МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ АВТОНОМНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ «НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ НИЖЕГОРОДСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ им. Н.И. ЛОБАЧЕВСКОГО»

На правах рукописи

Hour

### КОЛЯКИНА ЕЛЕНА ВАЛЕРЬЕВНА

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

02.00.06 - высокомолекулярные соединения

Диссертация на соискание ученой степени доктора химических наук

Научный консультант: доктор химических наук, профессор, член-корреспондент РАН, Гришин Дмитрий Федорович

Нижний Новгород, 2020

### оглавление

		Стр.
введе	НИЕ	5
списс	ОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ	14
ГЛАВА	1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР	17
1.1.	Исторические аспекты развития методов обратимой дезактивации	20
	радикалов роста в радикальной полимеризации	
1.2.	Классификация методов контролируемой радикальной полимеризации	23
	и важнейшие особенности данных процессов	
1.3.	Контролируемая радикальная полимеризация в условиях обратимого	36
	ингибирования металлцентрированными и нитроксильными	
	радикалами	
1.3.1.	Обратимое ингибирование полимеризации с участием металлокомплексов	37
1.3.2.	Нитроксильные радикалы и алкоксиамины как эффективные агенты	42
	обратимого ингибирования полимеризации	
ГЛАВА	2. РЕЗУЛЬТАТЫ ИХ ОБСУЖДЕНИЕ	63
2.1.	НИТРОКСИЛЬНЫЕ РАДИКАЛЫ ИМИДАЗОЛИНОВОГО РЯДА КАК	63
	АГЕНТЫ КОНТРОЛИРУЕМОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ СТИРОЛА	
2.2.	АМИНЫ И НИТРОСОЕДИНЕНИЯ В КОНТРОЛИРУЕМОМ СИНТЕЗЕ	74
	ПОЛИМЕРОВ	
2.2.1.	Пространственно-затрудненные алифатические амины в	78
	контролируемом синтезе полиметилметакрилата и полистирола	
2.2.2.	Влияние нитросоединений на процесс полимеризации стирола	89
2.2.3.	Особенности синтеза гомо- и сополимеров стирола в присутствии	92
	аминов пиперидинового основания и пероксидного инициатора	
2.2.4.	Влияние молекулярной массы полистирола на его некоторые	99
	термодинамические свойства	
2.3.	СИНТЕЗ ПОЛИМЕРОВ С УЧАСТИЕМ «СПИНОВЫХ ЛОВУШЕК» КАК	
	ИСТОЧНИКОВ СТАБИЛЬНЫХ НИТРОКСИЛЬНЫХ РАДИКАЛОВ	105
2.3.1.	Особенности полимеризации виниловых мономеров в присутствии	107
	нитронов различного строения	
2.3.1.	1. Влияние структуры нитронов на формирование высокомолекулярных	108

алкоксиаминов in situ

- 2.3.1.2. Нитроны в контролируемой радикальной полимеризации стирола 128
- 2.3.1.3. Влияние строения мономера и макрорадикала на кинетические параметры 162 полимеризации и молекулярно-массовые характеристики полимеров, синтезируемых в присутствии *С*-фенил-*N-трет*-бутилнитрона и дифенилнитрона
- 2.3.2. Нитрозосоединения в контролируемой радикальной полимеризации 179 мономеров винилового ряда
- 2.3.2.1. Влияние 2-метил-2-нитрозопропана на полимеризацию метакриловых 180 мономеров в условиях радикального инициирования
- 2.3.2.2. Нитрозодурол в контролируемом синтезе макромолекул 184
- **2.3.3.** Радикальная сополимеризация с участием стабильных нитроксильных 190 радикалов, генерируемых in situ
- 2.3.3.1. Контролируемый синтез сополимеров стирола с (мет)акриловыми 190 мономерами в присутствии нитрозодурола
- 2.3.3.2. *С*-фенил-*N-трет*-бутилнитрон в сополимеризации виниловых мономеров 196 различной природы
- 2.3.3.3. Синтез блок-сополимеров в присутствии спиновых ловушек 203
- 2.3.4. Синтез присадок к дизельным топливам и маслам на основе высших 214 алкилметакрилатов в присутствии азотсодержащих соединений, генерирующих стабильные нитроксильные радикалы in situ
- 2.4. КОМПЛЕКСЫ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ С ПРОСТРАНСТВЕННО- 226 ЗАТРУДНЕННЫМИ, В ТОМ ЧИСЛЕ РЕДОКС-АКТИВНЫМИ ЛИГАНДАМИ В СИНТЕЗЕ ПОЛИМЕРОВ РАЗЛИЧНОЙ ПРИРОДЫ
- 2.4.1. Радикальная полимеризация виниловых мономеров в присутствии 227 комплексов кобальта и марганца с редокс-активными лигандами: реализация различных механизмов
- 2.4.1.1. Пространственно-затрудненные о-иминобензосемихиноновые комплексы 228 кобальта и марганца в полимеризации виниловых мономеров в условиях радикального инициирования традиционным инициатором
- 2.4.1.2. Особенности механизма полимеризации метилметакрилата в присутствии 240 бис-[4,6-ди-*mpem*-бутил-N-(2,6-диметилфенил)-о-иминобензосемихиноно] кобальта (II)
- 2.4.1.3. Комплексы кобальта и марганца с пространственно-затрудненным редокс- 258

активными лигандами в качестве катализаторов полимеризации метилметакрилата и акрилонитрила с переносом атома

- **2.4.2.** Циклопентадиенильные комплексы марганца с различным лигандным 271 окружением в полимеризации метилметакрилата и стирола
- 2.4.3. Биядерный комплекс меди с 1,2-бис[(2,6-282 диизопропилфенил)иминоаценафтеновым лигандом в полимеризации метилметакрилата и акрилонитрила

ГЛАВА 3. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ				
3.1.	Подготовка исходных веществ			
3.2.	Методики проведения синтеза полимеров	312		
3.3.	Методики проведения экспериментов	318		
3.4.	Характеристика полимеров физико-химическими методами анализа	326		
выводы				
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ ПРИЛОЖЕНИЯ				
			БЛАГОДАРНОСТИ	

#### введение

Актуальность темы исследования. Производство полимерных материалов является быстроразвивающейся отраслью химической промышленности. При этом совершенствование методов получения полимеров и изучение их физико-химических характеристик являются одними из важнейших вопросов современной химической науки. Неслучайно, поиск эффективных путей контроля процессов полимеризации с цель последующего синтеза полимеров с заданным комплексом свойств относится к числу ключевых задач химии и технологии высокомолекулярных соединений.

Среди известных методов синтеза высокомолекулярных соединений в промышленных масштабах именно радикальная полимеризация с момента открытия и до настоящего времени остается основным способом их получения. На долю полимеров, получаемых в условиях радикального инициирования, в настоящий момент приходится более 50% их мирового производства. Главным преимуществом радикальной полимеризации является низкая себестоимость выпускаемой продукции, обусловленная простотой осуществления процессов и низкой чувствительностью к примесям, и, следовательно, хорошей воспроизводимостью, высокими скоростями, а также возможностью получения широкого круга полимерных материалов. Однако классическая радикальная полимеризация практически исчерпала себя в плане получения материалов нового поколения с заданным комплексом свойств 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 (Đ ~3, a 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 поиск эффективных методов контроля кинетики полимеризации и молекулярномассовых характеристик полимеров, которые во многом определяют физико-химические свойства материалов. Одно из наиболее рациональных решений данной проблемы связано с активно развиваемой в последние время концепцией контролируемой радикальной полимеризации (**КРП**). В настоящее время методы 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 и поверхностномодифицированные материалы. Технологии синтеза функциональных полимеров с заданными свойствами и четко определенным составом и структурой дают возможность производителям улучшать физико-химические свойства и способы переработки имеющихся в настоящее время на рынке полимерных материалов и создавать новые. Несомненно, что вопрос 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 методик за встуальным.

Степень разработанности темы. В последние десятилетия в области КРП накоплен и обобщен достаточно обширный материал. Так, различные подходы направления КРП активно развивались и развиваются в научных группах иностранных ученых K. Matyjaszewski, T. Otsu, M. Sawamoto, R. Poli, T. Fukuda, A. Goto, C. Detrembleur, R. Jerome, C.J. Hawker, J. Nicolas, D. Bertin, C. Barner-Kowollik, G. Moad, E. Rizzardo, а также российских коллег под руководством профессоров В.Б. Голубева, Г.В. Королева, Д.Ф. Гришина, М.Ю. Заремского, Е.В. Черниковой, Е.Г.Багрянской. О приоритетности этого направления в области химии высокомолекулярных соединений свидетельствуют многочисленные публикации по проблематике контролируемого синтеза полимеров. Действительно, по данным Web of Science за 2014-2019 годы опубликовано более 5000 статей, в том числе концептуальных и обзорных. Несмотря на, казалось бы, всеобъемлющую оценку данной проблемы за последнее десятилетие, следует отметить, что имеющиеся в литературе сведения о подобных процессах нередко противоречивы и нуждаются в более детальном изучении и анализе. Кроме того, хотя КРП стала неотъемлемым лабораторным инструментом, сведения о возможности ее использования в промышленных масштабах не столь значительны. В этой связи представляется целесообразным проведение всесторонних исследований по изучению различных подходов проведения полимеризации в присутствии активных в реакциях обрыва 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.

диссертационной работы Пель заключалась В комплексном исследовании контролируемой радикальной полимеризации в присутствии медиаторов полимеризации на основе азотсодержащих соединений И комплексов металлов с пространственнозатрудненными, 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.

6

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 С-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, бутилметакрилат, октилметакрилат, цетилметакрилат, эфиры метакриловой кислоты фракции С<sub>10</sub>-С<sub>14</sub>, бутилакрилат, стирол, винилацетат, акрилонитрил, N-винилпирролидон. Как медиаторы полимеризации по механизму обратимого ингибирования были использованы нитроксильные радикалы имидазолинового ряда (2,2,4,5,5-пентаметил-2,5дигидроимидазол-1-оксил, 4,5,5-триметил-2,2-диэтил-2,5-дигидроимидазол-1-оксил, 2.2.5.5тетраметил-4-фенил-2,5-дигидроимидазол-1-оксил, 2,2,5-триметил-4,5-дифенил-2,5-дигидро-2-метил-2,3-дифенил-1,4-диаза-спиро[4.5]дека-3-ен-1-оксил 2,2,5,5имидазол-1-оксил, И тетраметил-4-фенил-2,5-дигидроимидазол-3-оксид-1-оксил), алкоксиамины (2,2-диметил-3-(1фенилэтокси)-4-фенил-3-азапентан и 2,2,4-триметил-3-(1-метил-1-этоксикарбонилэтокси)-4этоксикарбонил-3-азопентан), спиновые ловушки (С-фенил-N-*трет*-бутилнитрон, C.N-C-( $\eta^6$ -фенилхромтрикарбонил)-N-*трет*-бутилнитрон, C-( $n^6$ -фенилхромлифенилнитрон. трикарбонил)-*N*-фенилнитрон, 2-метил-2-нитрозопропан, нитрозодурол, 2,2,5,5-тетраметил-2,5дигидропиразин-1,4-диоксид, 3,6-дифенил-2,2,5,5-тетраметил-2,5-дигидропиразин-1,4-диоксид, 2,2-диметил-4-фенил-2Н-имидазол-1-оксид, 1,2,2,4,5,5-гексаметил-2,5-дигидроимидазол-3-3-фенил-1,4-диаза-спиро[4,5]дека-1,3-диен-1-оксид, 2-(бензилиденамино)-2-метил-1оксид, фенилпропанол-1-N-оксид), амины (2,2,6,6-тетраметилпиперидин, 2,2,6,6-тетраметил-4оксопиперидин, трет-бутиламин и ди-трет-бутиламин), нитросоединения (2-метил-2нитропропан и р-нитроанилин), изоксазолидины. В качестве регуляторов молекулярномассовых характеристик вязкостных присадок наряду с нитронами и нитрозосоединениями применялись окситриазены. Инициаторами радикальной полимеризации служили: динитрил азоизомасляной кислоты, пероксид бензоила, дициклогексилпероксидикарбонат И дицетилпероксидикарбонат. 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. 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-*mpem*-бутил-N-(2,6-диметилфенил)-о-иминобензосемихиноно]ко-бальт(II), ди-{1,2-бис[(2,6-диизопропилфенил)иминоаценафтен хлорид] меди – (dpp-BIANCuCl)<sub>2</sub>, 4,6-ди-*mpem*-бутил-N-(2,6-диизопропилфенил)-о-иминобензосемихиноно]-[4,6-ди-*mpem*-бутил-N-(2,6-диизопропилфенил)-о-иминобензосемихиноно]-[4,6-ди-*mpem*-бутил-N-(2,6-диизопропилфенил)-о-иминобензосемихиноно]-

виниловых мономеров: (η<sup>2</sup>-метилметакрилат)дикарбонилциклопентадиенилмарганец, (η<sup>1</sup>-фенилвинилиден)дикарбонилциклопентадиенилмарганец, (η<sup>1</sup>-фенилвинилиден)(карбонил)-(трифенилфосфин)циклопентадиенилмарганец, (μ<sub>2</sub>-η<sup>1</sup>:η<sup>1</sup>-2,3-дифенилбута-1,3-диен-1,4диилиден)-бис-(дикарбонилциклопентадиенилмарганец), (η<sup>1</sup>-дифенилалленилиден)дикарбонилциклопентадиенилмарганец. Указанные комплексы также содержат в своем составе различные лиганды, в том числе способные к реакциям окислительно-восстановительного типа.

Методы исследования. При выполнении работы использовались современные методы синтеза полимеров и их анализа в виде широкого набора инструментальных физикохимических методов исследований. 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 теории функционала плотности, ЭПР-спектроскопия и циклическая вольтамперометрия (ЦВА). Анализ полимеров проводился с применением современных физико-химических методов, таких как УФ-, ИК- и ЯМР-спектроскопии, гель-проникающая хроматография (ГПХ), времяпролетная масс-спектрометрия с источником МАЛДИ, дифференциальная сканирующая калориметрия, термогравиметрический (ТГА) и элементный анализ.

Научная новизна, теоретическая и практическая значимость работы. Научная новизна работы состоит в комплексном развитии универсального 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, приведены аргументы по выбору оптимальных методик проведения контролируемой радикальной полимеризации, в том числе с учетом анализа основных путей гибели стабильных нитроксильных радикалов. Выявлены корреляции между строением нитроксильных радикалов и алкоксиаминов, их молекулярно-массовыми характеристиками и активностью в полимеризационных процессах, протекающих по механизму обратимого ингибирования, в частности скоростью полимеризации и характером ступенчатого роста, 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

9

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 определенными строением и физико-химическими свойствами. Одним из таких подходов является развитие методов получения вязкостных и депрессорных присадок на основе высших эфиров метакриловой кислоты для минеральных масел и гидроочищенных дизельных топлив.

Впервые проанализировано влияние природы комплексов на основе переходных металлов (кобальта, меди и марганца) с пространственно-затрудненными, в том числе редоксактивными лигандами, способными существовать в различных степенях восстановления и участвовать в обратимом внутримолекулярном процессе переноса электрона, на особенности полимеризации мономеров винилового ряда. Разработаны новые эффективные каталитические системы с использованием комплексов кобальта для полимеризации виниловых мономеров, позволяющие проводить контролируемый синтез полимеров с высокими скоростями по различным механизмам полимеризации. Выявлены и доказаны 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 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 (ИМХ РАН) за предоставление комплекса меди с BIAN лигандом и участие в обсуждении результатов, чл.корр. РАН В. К. Черкасову (ИМХ РАН) за проведение исследований методом ЭПР, профессору В. П. Масленникову (ННГУ) за консультации в области кинетики исследуемых процессов, профессору РАН А. И. Поддельскому (ИМХ РАН) за предоставление иминобензосемихиноновых комплексов кобальта и марганца, к.х.н. М. А. Лопатину (ИМХ

10

РАН) за помощь в анализе некоторых образцов сополимеров методом УФ-спектроскопии, к.х.н. И. А. Кирилюку (НИОХ СО РАН) за предоставление нитронов и нитроксилов пиразинового и имидазолинового рядов, профессору Н.А. Устынюку (ИНЭОС РАН) за синтез алкеновых и кумуленилиденовых комплексов марганца, профессору Н. Н. Смирновой (НИИ химии ННГУ) за помощь в анализе некоторых образцов калориметрическим методом, профессору А. В. Маркину (ННГУ) и к.х.н. С. С. Сологубову (ННГУ) за анализ образцов полимеров методом ТГА, к.х.н. Ю. Б. Малышевой (ННГУ) и к.х.н. Е. С. Щегравиной (ННГУ) за помощь в регистрации спектров ЯМР, к.х.н. А. А. Щепалову (НИИ химии ННГУ) за проведение квантово-химических расчетов, к.х.н. В. И. Фаерману (НИИ химии ННГУ) за проведение массспектрометрических исследований, к.х.н. М. А. Батенькину (ИМХ РАН) за анализ полимеров Е. В. Сазоновой атомно-силовой микроскопией, вед. ИНЖ. (ННГУ) 3a синтез низкомолекулярных алкоксиаминов и хромсодержащих нитронов. Особая благодарность стеклодуву-кварцедуву Р. А. Гусейнову (ННГУ) 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 <u>непосредственно</u> 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 на 30 международных и всероссийских научных конференциях, в том числе

International Symposium «New Approaches in Polymer Synthesis and Macromolecular formation» (1997), World Polymer Congress «IUPAC MACRO 2000» (2000, Warsaw), 3rd IUPAC International Symposium «Free Radical Polymerization: Kinetics and Mechanism» (2001), European Polymer Federation Congress (2001), Украинско-Российский Симпозиум по высокомолекулярным соединениям (2001), International Conference «New Approaches in Coordination and Organometallic Chemistry. Look from 21st Century» (2002), International Conference «From molecules towards materials» (2005), Международная конференция «Органическая химия от Бутлерова и Бейльштейна до современности» (2006), European Polymer Federation Congress (2005, 2009, 2011, 2013, 2015 и 2019), International Conference «Topical Problems of Organometallic and Coordination Chemistry» (2010), International Conference «Organometallic and Coordination Chemistry: Fundamental and Applied Aspects» (2013), International Symposium «Modern trends in Organometallic Chemistry and Catalysis» (2013), International conference SPIN (2014), 12th European Congress on Catalysis – EuropaCat-XII (2015), International Conference «Organometallic and Coordination Chemistry: Achievements and Challenges» (2015), 27th International Chugaev Conference on Coordination Chemistry (2017), Всероссийская Каргинская конференция (2000, 2004, 2007, 2010, 2014, 2017), XVII и XX Менделеевские съезды по общей и прикладной химии (2003, 2016), Всероссийская конференция по макромолекулярной химии (2008), Всероссийская конференция «Химия нитросоединений и родственных азоткислородных систем» (2009), Всероссийская конференция «Химия элементоорганических соединений и полимеров» (2014), Всероссийские научные конференции «Теоретические и экспериментальные исследования процессов синтеза, модификации и переработки полимеров» (2014-2018 г.г.) и др.

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 п. 1 «Молекулярная физика полимерных цепей, их конфигурации и конформации, размеры и формы макромолекул, молекулярно-массовое распределение полимеров», п. 2 «Синтез олигомеров, в том числе специальных мономеров, связь их строения и реакционной способности. Катализ и

механизмы реакций полимеризации, сополимеризации и поликонденсации с применением радикальных, ионных и ионно-координационных инициаторов, их кинетика и динамика. Разработка новых и усовершенствование существующих методов синтеза полимеров и полимерных форм», п. 9 «Целенаправленная разработка полимерных материалов с новыми функциями и интеллектуальных структур с их применением, обладающих характеристиками, определяющими области их использования в заинтересованных отраслях науки и техники» паспорта специальности 02.00.06 – высокомолекулярные соединения.

## СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ

A(R)GET ATRP	—	Activator (Re)Generation by Electron Transfer ATRP
ATRP	_	Atom Transfer Radical Polymerization
bipy	_	бипиридил
BlocBuilder®	_	(2-метил-2-[N- <i>трет</i> -бутил-N-(диэтоксифосфорил-2,2-
		(диметилпропил)амино-окси]пропионовая кислота)
Bu <sup>t</sup> NO <sub>2</sub>	_	2-метил-2-нитропропан
$C_{10}$ - $C_{14}$	_	эфиры метакриловой кислоты фракции С <sub>10</sub> -С <sub>14</sub>
$C_{12}H_{25}SH$	_	додецилмеркаптан
Co(ISQ-Me) <sub>2</sub>	_	бис-[4,6-ди- <i>трет</i> -бутил-N-(2,6-диметилфенил)-о-
		иминобензосемихинон]кобальта (II)
$C_6H_8O_6$	_	аскорбиновая кислота
DCTB	_	транс-2-[3-(4- <i>трет</i> -бутилфенил)-2-метил-2-
		пропенилиден]малонитрил
DHB	_	2.5-дигидроксибензойная кислота
DIAMS	_	лифункциональный алкоксиамин на основе SG1
Dispolreg 007	_	3-(((2-цианопропил-2)окси)(циклогексил)амино)-2.2-диметил-
		3-фенил-пропанонитрил
Ditranol	_	литранол
DPAIO	_	2.2-лифенил-3-фенилимино-2.3-лигилроинлол-1-илоксил
(dnn-BIANCuCl) <sub>2</sub>	_	ли-{1 2-бис[(2 6-лиизопропилфения)иминоаценафтен хлория]
(upp Diff (oucl))		мели
DT	_	Degenerative Chain Transfer
eATRP	_	Electrochemically mediated ATRP
ESCP	_	Enhanced Spin Capturing Polymerization
ICAR ATRP	_	Initiators for Continuous Activator Regeneration ATRP
im <b>O-M</b> e	_	N-(2 6-лиметилфенил)-3 5-ли- <i>трет</i> -бутил-о-бензохиноноимин
ITRP	_	Indine Transfer Radical Polymerization
mechanoATRP	_	Mechanochemically mediated ATRP
MF-ATRP	_	Metal-Free ATRP
Mn(ISO-Pr <sup>i</sup> )(AP-Pr <sup>i</sup> )	_	[4 6-ли- <i>трет</i> -бутил-N-(2 6-лиизопропилфенил)-о-
		иминобензосемихиноно]-[4 6-ли- <i>трет</i> -бутил-N-(2 6-
		лиизопропилфенил)-о-амилофенолят] марганца(III)
MONAMS	_	(N- <i>трет</i> -бутил-N-1-лиэтилфофоно-2 2-(лиметилпропил)-0 1-
		метоксикарбонил-этилгилроксиламин)
NMRP	_	Nitroxide Mediated Radical Polymerization
OMRP	_	Organometallic Mediated Radical Polymerization
O-ATRP	_	Organocatalyzed ATRP
PET-ATRP	_	Photoinduced electron transfer ATRP
nhotoATRP	_	Photochemically mediated ATRP
PRE	_	Persistent Radical Effect
Pv	_	пирилин
350	_	3 5-ли- <i>трет</i> -бутилбензохинон-1 2
RAFT	_	Reversible Addition-Fragmentation Transfer
RATRP	_	Reverse Atom Transfer Radical Polymerization
RDRP	_	Reversible-Deactivation Radical Polymerization
RTCP	_	Reversible Chain Transfer Catalyzed Polymerization
SARA ATRP	_	Supplemental Activator and Reducing Agent ATRP
SET-LRP ATRP	_	Single Electron Transfer Living Radical Polymerization ATRP
SFRP	_	Stable Free-Radical Polymerization
SG1	_	N- <i>трет</i> -бутил-N-[1-диэтилфосфоно-(2.2-лиметилпропил)]

TIPNO	_	2,2,5-триметил-4-фенил-3-азагексан-3-нитроксил
Tg	_	температура стеклования
Ð	_	коэффициент полидисперсности (М <sub>w</sub> /M <sub>n</sub> )
AA	_	алкоксиамин
AH	_	акрилонитрил
БА	_	бутилакрилат
БМА	_	бутилметакрилат
БМФО	—	2-(бензилиденамино)-2-метил-1-фенилпропанол-1-N-оксид
БФТ	—	1-трет-бутил-3-фенил-1-окситриазен
BA	—	винилацетат
BAA	—	высокомолекулярный алкоксиамин
ВП	_	<i>N</i> -винилпирролидон
BX	_	винилхлорид
ДАК	_	динитрил азоизомасляной кислоты
ДБА	_	ди <i>-трет</i> -бутиламин
дбн	_	ди- <i>трет</i> -бутилнитроксил
ДМПО	_	5,5-диметилпирролин-1-оксид
ДМСО	_	диметилсульфоксид
ДМФА	_	диметилформамид
ДПК	_	дицетилпероксидикарбонат
ДT	_	дизельное топливо
ДФН	_	С, <i>N</i> -дифенилнитрон
ДФН-Сг	_	<i>С</i> -(η <sup>6</sup> -фенилхромтрикарбонил)- <i>N</i> -фенилнитрон
ДФТ	_	1,3-дифенил-1-окситриазен
ГПХ	_	гель-проникающая хроматография
ИВ	_	индекс вязкости
КПЦ	_	каталитическая передача цепи
КРП	_	контролируемая радикальная полимеризация
МАЛДИ МС	_	масс-спектрометрия с матрично-активированной лазерной
		десорбцией/ионизацией
MAH	—	метакрилонитрил
МИ	—	макроинициатор
МК	—	метакриловая кислота
MM	—	молекулярная масса
MMA	—	метилметакрилат
MMP	—	молекулярно-массовое распределение
МНП	—	2-метил-2-нитрозопропан
HA	_	р-нитроанилин
НБ	_	нитрозобензол
НД	_	нитрозодурол
HTO	—	нитрозо- <i>трет</i> -октан
OMA	—	октилметакрилат
ОЩ	—	обратимая передача цепи
ПБ	—	пероксид бензоила
	—	полиакрилонитрил
пра	_	полиоутилакрилат
	—	полиоутилметакрилат
ПВА	—	поливинилацетат
IIBII	—	поли-м-винилпирролидон
ПВХ	_	поливинилхлорид
ник	-	полиитаконовая кислота

ПМА	—	полиметакрилат
ПМДЭТА	_	<i>N</i> , <i>N</i> , <i>N</i> ′′, <i>N</i> ′′, <i>N</i> ′′- пентаметилдиэтилентриамин
ПММА	_	полиметилметакрилат
ПОМА	_	полиоктилметакрилат
ПС	_	полистирол
ПЦМА	_	полицетилметакрилат
РП	—	радикальная полимеризация
СТ	—	стирол
СТВ	—	сверхтонкое взаимодействие
ТБА	—	<i>трет-</i> бутиламин
ΤΓΑ	—	термогравиметрический анализ
ТЕМП	_	2,2,6,6-тетраметилпиперидин
ΤΕΜΟΠ	_	2,2,6,6-тетраметил-4-оксопиперидин
ΤΕΜΟΠΟ	_	2,2,6,6-тетраметил-4-оксопиперидилоксил
ΤΕΜΠΟ	—	2,2,6,6-тетраметил-1-пиперидиноксил
$T_3$	_	температура застывания
УЗ	—	ультразвук
ФБН	—	С-фенил- <i>N-трет</i> -бутилнитрон
ФБН-Cr	—	<i>С</i> -(η <sup>6</sup> -фенилхромтрикарбонил)- <i>N-трет</i> -бутилнитрон
ЦВА	—	циклическая вольтамперометрия
ЦМА	—	цетилметакрилат
ЦПК	—	дициклогексилпероксидикарбонат
ЦТМ	—	циклопентадиенилтрикарбонилмарганец
ЭБИБ	—	этил-2-бромоизобутират
ЭПР	—	электронный парамагнитный резонанс
ЭСП	—	электронные спектры поглощения

#### ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

Разработка новых функциональных материалов, в том числе полимерных, является одним из основных направлений технологического прогресса последних лет. Действительно, количество отраслей современной индустрии, потребляющих полимерные материалы, охватывает практически все сферы промышленного производства и жизнедеятельности общества. В настоящее время масштабы производства полимеров различного назначения превышают объемы производства таких конструкционных материалов как сталь, стекло и керамика. Так, основными потребителями полимерных материалов являются машиностроение и приборостроение, строительство, деревообрабатывающая промышленность, медицинская, авиационная, космическая, оборонная отрасли и другие направления. Особое место занимают полимерные материалы в коммунальной отрасли и быту. В целом структура потребления полимерных материалов предопределяет темпы увеличения объема мирового производства пластмасс [1]. Несомненно, что создание инновационной экономики любого государства будет определяться интенсивным развитием всех отраслей, в том числе и полимерной отраслью. В этой связи, задача развития новых методов получения функциональных материалов на основе высокомолекулярных соединений с четко заданными и контролируемыми свойствами является исключительно актуальной.

Одно из наиболее рациональных решений данной проблемы связано с активно развиваемой в последние годы концепцией контролируемой / «псевдоживой» радикальной полимеризации. Свое первоначальное название «псевдоживая» (или «квазиживая») КРП получила по аналогии с похожим процессом анионной полимеризации, который именуют «живым» [2, 3], в дальнейшем данный процесс в англоязычной транскрипции стал называться «Controlled/Living Radical Polymerization». С 2010 года комиссией IUPAC рекомендовано использовать для данных процессов термин – обратимо-деактивируемая радикальная полимеризация («Reversible-Deactivation Radical Polymerization», **RDRP**) [4], как наиболее полно охватывающий все разработанные методологии и всеобъемлюще описывающий закономерности синтеза макромолекул в указанных условиях. Однако в иностранной литературе и в настоящее время наиболее широко используется термин «Controlled Radical Polymerization».

Особый интерес к этой исключительно важной области синтеза макромолекул обусловлен увеличивающейся потребностью в новых и улучшении свойств уже имеющихся материалов. Полимеризация в таком режиме позволяет осуществлять макромолекулярный дизайн в условиях радикального инициирования. В частности, с помощью методов КРП можно контролировать композиционную структуру (получать статистические, градиентные или блок-

сополимеры), топологию полимеров (синтезировать гребнеобразные, звездообразные, дендридные и т.п. высокомолекулярные соединения), осуществлять функционализацию полимерных материалов (синтез полимеров, содержащих строго определенные концевые или боковые функциональные группы) – схема 1.





Конец 20-го - начало 21-го столетий были ознаменованы стремительным развитием указанной тематики. За годы открытия и развития КРП опубликован большой объем специализированных обзоров и сборников по данному направлению [5-79], так по данным ресурса Web of Science, начиная с 1991 г. опубликовано более 18 тысяч статей по данному направлению (рис. 1). Значимое число публикаций в периодических научных изданиях и патентов свидетельствуют о пристальном интересе к этой тематике как групп, работающих в области фундаментальных исследований, так и научно-исследовательских подразделений ведущих химических компаний. Интенсивные исследования в этой области ведут не только к развитию представлений об основных закономерностях и методах достижения контроля над радикальной полимеризацией виниловых мономеров, И разработке новых но высокоэффективных регуляторов молекулярно-массовых характеристик, позволяющих получать новые полимерные материалы с заданными свойствами. При этом лидирующие позиции среди известных методологий КРП (рис. 1) принадлежат радикальной полимеризации, протекающей по механизму с переносом атома (Atom Transfer Radical Polymerization – ATRP).



Рис. 1. Статистика числа публикаций в области КРП по данным ресурса Web of Science.

В КРП быстро настоящее время методы И подходы модернизируются И совершенствуются, что достаточно наглядно отражается в исключительно большом количестве оригинальных и обзорных публикаций по этой теме в отечественной и зарубежной литературе за последние 5 лет [12-14, 21-23, 33-38, 44, 45, 51-60, 66-75, 78, 79]. Практическая значимость и методов КРП заключается В перспективность развития технологической простоте осуществления данных процессов по сравнению с контролируемой ионной полимеризацией. Совершенствование методов КРП является основополагающей предпосылкой для создания макромолекул, обладающих направленными макроскопическими свойствами, и дальнейшего их использования в таких областях как нанотехнология (включая электронику и информационные системы), материаловедение и биомедицина (биоконьюгаты полимеры, системы доставки препарата и т.д.) и других направлениях, отраженных на схеме 2 [58, 61-79]. За прошедшие годы методы КРП стали не только инструментом синтеза макромолекул сложной архитектуры с комплексом свойств в лабораторной практике, но и являются весьма заданным привлекательными в плане промышленного производства [76-79].



Схема 2. Основные направления применения технологий КРП.

# 1.1. Исторические аспекты развития методов обратимой дезактивации радикалов роста в радикальной полимеризации

В процессе становления и развития исследований в области контролируемой радикальной полимеризации можно выделить несколько этапов:

- Открытие явления обратимого взаимодействия между радикалами роста и различными медиаторами;
- Разработка теоретической модели КРП (теоретический анализ и первые экспериментальные попытки осуществления «псевдоживой» полимеризации с участием соединений различных классов);
- Практическое использование методов обратимого ингибирования для реализации режима «живых» цепей на примере полимеризации стирола и его аналогов, в том числе синтез высокомолекулярных соединений с заданными молекулярномассовыми характеристиками и свойствами;
- Расширение возможностей КРП и проведение контролируемых процессов с участие широкого круга мономеров, включая акриловые и метакриловые, в различных средах, в том числе поиск универсальных способов и новых соединений для контроля полимеризации нескольких мономеров с целью получения блоксополимеров;

- Применение развиваемых методов КРП для осуществления макромолекулярного дизайна, т.е. синтеза полимеров с определенной архитектурой, топологией и свойствами;
- 6. Практическое внедрение разработанных технологических решений на промышленном уровне, включая синтез полимерных материалов нового поколения.

В качестве обратимых ингибиторов группами исследователей в России и за рубежом предложено использовать соединения различных классов. Причем, достаточно трудно однозначно отдать приоритеты открытия определенных направлений КРП какому-либо конкретному коллективу исследователей, поскольку разработки в этих областях, как правило, проводились параллельно в лабораториях разных стран. Сформировавшейся на настоящее время идее по КРП предшествовало большое число работ в области ионной полимеризации, ингибиторов и замедлителей в радикальной полимеризации, синтеза стабильных радикалов, в том числе нитроксильных, становления металлокомплексного катализа, которые фактически дали толчок для развития данного направления и являются основополагающими для КРП (схема 3).



Схема 3. Интеграционные междисциплинарные связи в развитии КРП.

Знаковыми моментами в развитии контролируемого синтеза макромолекул стали исследования, проведенные в 70-80-е годы рядом коллективов, которые предложили обратимые ингибиторы на основе так называемых инифертеров [80, 81], нитроксильных радикалов [82, 83] и металлокомплексов (порфирины, фталоцианины и кабалоксимы кобальта) [84, 85].

Интересными являются некоторые исторические факты первых попыток использования различных соединений для управления радикальной полимеризацией виниловых мономеров. Так, ещё в 1955 г. в качестве регулятора радикальной полимеризацией стирола (**CT**) и метилметакрилата (**MMA**) Werrington T. и Tobolsky А. предложили использовать дитиурам дисульфиды [86]. Однако, поскольку применяемые ими добавки характеризовались высокими

21

константами передачи, эта работа была забыта до основополагающих исследований Otsu T. (1982 г.), который установил ряд соединений, эффективно регулирующих процесс полимеризации, и впервые ввел понятие инифертер [80, 81].

Использование нитроксилов как наиболее изученных регуляторов радикальной полимеризации берет начало от пионерских работ по исследованию механизма радикального инициирования и необходимости разработки эффективных ловушек углеродцентрированных радикалов. В зарубежной литературе приоритеты по данному направлению нередко отдаются Solomon D.H., Rizzardo E. и Moad G., которые в начале 80-х г.г. показали, что при сравнительно невысоких температурах (40-60°С) нитроксильные радикалы типа 2,2,6,6-тетраметил-1пиперидиноксила (ТЕМПО) способны реагировать с радикалами, образованными из мономера [87, 88], существенно влияя на кинетику полимеризации и молекулярно-массовые характеристики полимеров. Отдавая должное заслугам зарубежных коллег, следует отметить, что нашими соотечественниками аналогичные исследования были проведены несколько раньше. Так, еще в 1966 году Бучаченко А.Л. было предложено использовать в качестве ингибиторов радикальной полимеризации различные азотокисные моно- и бирадикалы [89]. В ряде работ Рафикова Э.А. и Степуховича А.Д. также было изучено ингибирующее влияние нитроксильных радикалов различного строения на радикальную полимеризацию СТ и (мет)акриловых мономеров в интервале температур 60-80°С [90-94]. Продуктами этих взаимодействий были производные алкоксиамина, достаточно стабильные при указанных температурах и не участвующие в дальнейших реакциях, таким образом, фактически действующие как радикальные ловушки.

Georges M. с соавторами в дальнейшем усовершенствовали метод ингибирования полимеризации нитроксильными радикалами, впервые сообщив о «живой» природе радикальной полимеризации СТ в присутствии ТЕМПО при 130°C [95]. Были получены полимеры с достаточно узкими значениями полидисперсности (Đ ~ 1.2), которые оказались существенно ниже теоретического предела для радикальных процессов (1.5-2.0) и реальных значений полидисперсности в случае обычной радикальной полимеризации (как правило, выше 3.0). Эта работа инициировала появление целого направления контролируемой радикальной полимеризации, условно называемого «обратимым ингибированием».

Теоретическая модель КРП появилась чуть позже, начиная с 1990-х годов. Так, первоначально Смирновым Б.Р. [96] на основании результатов исследования полимеризации бутилакрилата и ряда других (мет)акриловых мономеров в присутствии некоторых алкоксиаминов [82, 83] и металлокомплексов кобальта [84, 85] была разработана теоретическая модель радикальной полимеризации в условиях обратимого ингибирования. Независимо от этих данных в зарубежной литературе также появились фундаментальные теоретические

работы по КРП, которые вызвали большой интерес у исследователей [18, 19]. В дальнейшем происходило стремительное развитие этой тематики и накопление первых экспериментальных данных по «псевдоживой» полимеризации в присутствии различных типов инифертеров и стабильных радикалов, главным образом нитроксильных.

Позднее Matyjaszewski K. [97], Sawomoto M. [98] и Percec V. [99] предложили использовать системы на основе галогеналкилов и комплексов переходных металлов - меди, рутения и никеля, тем самым, положив начало развитию нового направления КРП радикальной полимеризации – полимеризации с переносом атома (в англоязычной транскрипции Atom Transfer Radical Polymerization). Радикальная полимеризация с переносом атома имеет непосредственную связь с редокс-процессами, инициируемыми переходными металлами, а также с ингибированием в присутствии соединений переходных металлов [100, 101]. Однако главным критерием успешной реализации полимеризации по механизму КРП является возможность обратимости окислительно-восстановительных процессов в системе. В настоящее время для этих целей использован широкий круг соединений: производных меди, железа, рутения и других металлов с различным лигандным окружением и алкилгалогенидами, выступающими в качестве инициаторов.

Сравнительно новая область контролируемого синтеза полимеров – полимеризация с вырожденной передачей цепи и, в частности, полимеризация с передачей цепи по механизму присоединения-фрагментации. Процессы данного типа были открыты Rizzardo E. с сотрудниками лишь в конце прошлого столетия [102-104]. Предполагается, что основной реакцией, обуславливающей «живую» полимеризацию, в данном случае является многократная передача цепи с участием арилдисульфидов. Полимеры, полученные этим способом, имеют весьма узкое молекулярно-массовое распределение (**ММР**) (Đ = 1.04-1.24) [102-104].

В совокупности на основании проведенных к началу 2000-х годов исследований был сформирован ряд индивидуальных направлений КРП.

# 1.2. Классификация методов контролируемой радикальной полимеризации и важнейшие особенности данных процессов

Ключевым принципом КРП полимеризации является установление динамического равновесии между «спящим» и «активным» состояниями радикалов роста за счет введения в систему функциональных добавок. На сегодняшний день доступен ряд технологий КРП, которые позволяют реализовать данный принцип. В зависимости от механизма перевода активных радикалов в «спящее» состоянии и их обратимой активации все известные к настоящему времени методы проведения КРП можно разделить на две большие группы.

23

I) В основе механизма процессов первой группы лежит реакция обратимого обрыва полимеризации. Среди таких методов выделяют полимеризацию с использованием *стабильных радикалов органических и металлцентрированных радикалов*, базирующаяся на реакциях их диссоциации и рекомбинации с растущими радикалами. В иностранной литературе данный тип полимеризации называют Stable Free-Radical Polymerization (SFRP) – схема 4:



где ~ $P_n$ · и ~ $P_m$ · – полимерный радикал, Х· – стабильный радикал,  $k_c$ ,  $k_d$ ,  $k_p$ ,  $k_o$  – константы скоростей рекомбинации, диссоциации, роста и обрыва соответственно, М – мономер.

Схема 4. Механизм КРП с участием стабильных радикалов.

Полимеризацию по механизму диссоциации и рекомбинации можно осуществлять, используя разнообразные стабильные радикалы, в том числе и их источники. В частности, среди процессов, протекающих по данному направлению, следует отметить пионерские исследования с участием инифертеров [15, 80, 81, 105-117]. Термин «инифертер» впервые предложил Т. Otsu в 1982 году [15, 80, 81] и он фактически является комбинацией названия трех элементарных стадий радикальной полимеризации: initiation, transfer, termination iniferter. К таким агентам относят широкий ряд органических соединений, включающий монодисульфиды, циклические дисульфиды, диселениды, ксантогендисульфиды, И фенилазотрифенилметан, гексафенлэтан, различные тиурамдисульфиды, тиокарбаматы, производные тетрафенилэтана и другие соединения. Однако основным недостатком КРП с участием инифертеров оказался тот факт, что коэффициенты полидисперсности продуктов полимеризации на глубоких степенях превращения достаточно высоки и редко оказываются меньше 2. Это связано с тем, что в большинстве случаев устойчивые радикалы, образующиеся при распаде инифертеров, также могут инициировать полимеризацию, смещая равновесие (схема 4) в сторону активных цепей. В результате протекания подобных процессов увеличивается концентрация макрорадикалов и происходит бимолекулярный обрыв цепи, приводящий к увеличению коэффициента полидисперсности.

Примеры использования стабильных радикалов для регулирования кинетических параметров радикальной полимеризации хорошо известны и достаточно подробно описаны не только в оригинальных статьях, но и в соответствующих сборниках [5-8, 10-14]. В настоящее время в качестве регуляторов радикальной полимеризации исследованы разнообразные стабильные радикалы, такие как нитроксильные, тиразолинильные, арилазооксильные, вердазильные, бороксильные, цианоксильный и другие радикалы (схема 5). Наиболее широко

изученным в указанных процессах классом стабильных радикалов являются нитроксильные радикалы (в первую очередь коммерчески доступный ТЕМПО и его аналоги, а также ряда других нитроксильных радикалов различного строения – схема 5). Данный тип полимеризации получил название Nitroxide Mediated Radical Polymerization – **NMRP** [12, 25-38].



Схема 5. Стабильные радикалы, используемые в SFRP.

Кроме стабильных нитроксильных радикалов в направлении SFRP используют комплексы переходных металлов (кобальта, молибдена, титана и ряда других металлов), которые способны образовывать ковалентные σ-связи с алкильными радикалами. В данном случае эти процессы определяют термином Organometallic Mediated Radical Polymerization (OMRP) [39-45]. Одним из основных требований для эффективности контроля полимеризации SFRP является условие по стабильности органического и металлцентрированного радикалов. Этот императив предполагает отсутствие возможности участия стабильных радикалов в процессе инициирования полимеризации, т.е. взаимодействия с мономером, передаче цепи и ряде других побочных реакций, способствующих росту полидисперсности.

Еще одним способом реализации механизма обратимого обрыва цепи является полимеризация с переносом атома галогена (реже других групп). Как указывалось выше, в англоязычном варианте данный процесс носит название Atom Transfer Radical Polymerization (ATRP). Механизм ATRP полимеризации базируется на окислительно-восстановительном переносе атома между радикалом роста и металлокомплексным катализатором в соответствии со схемой 6.

С момента первых публикаций по данной тематике было предложено большое число каталитических систем и композиций, способных проводить полимеризацию по механизму ATRP. Наиболее широко используются соединения меди [46-48, 50-52], рутения [46, 47, 118-

- 131] и железа [46, 47, 132-136]. Кроме того, известны примеры систем на основе никеля [137-
- 142], марганца и других металлов [143-147].



Схема 6. Механизм радикальной полимеризации с переносом атома в присутствии металлокомплексных катализаторов и способы внешний активации катализаторов

Традиционная ATRP, при которой инициирование полимеризации происходит при помощи алкилгалогенидов и металлокомплекса в низшей степени окисления (схема 6). Главным недостатком этого процесса нередко является гетерогенность системы, а также тот факт, что металлокомплексные катализаторы данного типа на начальном этапе развития данного направления использовались в значительных количествах (от 1000 до 10000 ppm). Необходимость большого количества катализаторов была обусловлена тем, соединения, содержащие металл в низшей степени окисления, склонны окисляться под действием кислорода

воздуха, что снижает активность металлокомплекса, а также существенно затрудняет подготовку исходной смеси и проведение эксперимента. Кроме того, применение катализаторов на основе металлов в существенных количествах может приводить к образованию окрашенных полимеров, что ухудшает их физико-химические свойства, понижает стабильность к деструкции и несколько снижает практическую значимость указанных работ. Несомненно, наличие катализаторов в полимере требует их тщательной очистки.

Второй путь проведения полимеризации с переносом атомов заключается в использовании более стабильных к кислороду воздуха производных переходных металлов в высшей степени окисления [148-152]. При этом инициирование происходит за счет традиционного радикального инициатора, а металлокомплекс в высшей степени окисления обратимо обрывает растущие цепи в соответствии со схемой 7. Данный тип ATRP получил название обратной полимеризации с переносом атома Reverse (**RATRP**).



где ~P<sub>n</sub><sup>•</sup> – полимерный радикал, ~P-X – аддукт взаимодействия макрорадикала, содержащий связь углерод галоген, M<sup>n</sup>/L<sub>m</sub> – металлокомплекс в низшей степени окисления, X-M<sup>n+1</sup>/L<sub>m</sub> – галогенид переходного металла в высшей степени окисления, k<sub>act</sub>, k<sub>b</sub>, k<sub>o</sub> – константы скоростей активации, деактивации, роста и обрыва соответственно, М – мономер.

Схема 7. Механизм обратной полимеризации с переносом атома Reverse (RATRP).

Как отмечалось выше, одним из недостатков ATRP также является высокая концентрация используемых металлокомплексов, что приводит к загрязнению полимеров. С целью устранения данного недостатка были предложены «зеленые» технологии осуществления ATRP. В основе данных методик лежит использование комплексов металлов в низшей степени окисления, сопровождаемое медленным и непрерывным восстановлением (регенированием) катализатора из высокой степени окисления в более низкую *in situ* на второй стадии полимеризации (схема 6). Данные направления позволяют осуществлять контролируемую полимеризацию, используя менее 10 ppm катализатора ATRP. Восстановление катализатора можно проводить различными способами, в настоящее время выделяются химические и физические способы регенерации катализаторов ATRP (схема 6). К химическому направлению регенерации катализатора относится методика постоянной активации за счет инициаторов (Initiators for Continuous Activator Regeneration – ICAR ATRP) [153-158]. В данном методе восстановление металлокомплексного катализатора осуществляется при его взаимодействии с

радикалами, образующимися за счет распада традиционного инициатора, как и в RATRP, или термического инициирования, например, в случае СТ. Однако применение методик генерирования катализаторов из металлокомплексов, находящихся в высшей степени окисления – RATRP или их регенерирования ICAR ATRP сопряжено с существенным недостатком, связанным с уширением молекулярно-массового распределения. Действительно, использование радикального инициатора в качестве агента, восстанавливающего катализатор, приводит к параллельному постепенному инициированию, способствующему образованию новых коротких цепей на протяжении всего процесса.

Особую категорию методов регенерации соединений переходных металлов, находящихся в высшей степени окисления составляют процедуры, основывающиеся на генерировании или регенерировании активаторов с помощью одноэлектронного переноса (Activator (Re)Generation by Electron Transfer – (A(R)GET) ATRP) [52, 54, 159-169]. Как и в вышеописанных случаях методики ARGET [159-164] и AGET [165-169] отличаются степенью окисления металла в металлокомплексе, в первоначальный момент времени проведения процесса. В качестве восстанавливающих агентов в данных технологиях применяются различные классы органических и неорганических соединений: глюкоза [160 - 162], гидразин [162], аскорбиновая кислота [162, 164, 166, 169], соединения Sn(II) [161-163, 165], а также некоторые амины [167], в том числе содержащие аминогруппы мономеры [162] и используемые для комплексообразования азотсодержащие лиганды [159], а также ряд других веществ.

В ряде работ было предложено применять в качестве восстановителей в процессах A(R)GET ATRP нуль-валентные металлы, в том числе такие, как цинк [170], магний [170], железо [170], а также медь [159, 171-179]. Данные методики в различных научных источниках были названы как полимеризация с переносом атома в присутствии дополнительных активаторов и восстановителей (Supplemental Activator and Reducing Agent (SARA) ATRP) [170-176] или живая радикальная полимеризация с одноэлектронным переносом (Single Electron Transfer Living Radical Polymerization – SET-LRP) [177-182].

Недавно было разработано несколько физических способов активации катализаторов, которые позволяют регулировать полимеризацию с переносом атома с помощью внешних факторов, таких как свет, ультразвук и электрический ток (схема 6) [54, 183, 184]. Физические способы активации ATRP включают в себя следующие методы: электрохимическое (eATRP) [185, 186], фотохимическое (photoATRP) [187-189] и механохимическое (mechanoATRP) [190-192] воздействие.

Хотя все выше предложенные способы активации катализаторов полимеризации с переносом атомов и позволяют проводить процесс полимеризации с большими скоростями при малых количествах катализатора, но они имеет существенный недостаток в плане применения в

промышленных условиях. В первую очередь это связано с высокой чувствительностью всех компонентов используемых систем (радикалов роста, катализаторов) к кислороду воздуха. Действительно, в лабораторных условиях данный недостаток компенсируется возможностью осуществления полимеризации в отсутствие кислорода («в вакууме» или в присутствии инертных газов), в промышленном масштабе данные проблемы более актуальны, поскольку проблематично достичь таких оптимальных анаэробных условий, как при научных исследованиях. С точки зрения решения указанной задачи, уникальным способом проведения ICAR ATRP является биологический подход, заключающийся в использовании ферментов деактиваторов кислорода. Научно-исследовательской группой К. Matyjaszewski было предложено использовать в качестве деактиватора кислорода фермент глюкозооксидазу, который взаимодействует с кислородом воздуха в присутствии глюкозы, превращая их в d-глюконо-1,5-лактон и пероксид водорода. Однако образующийся пероксид водорода негативно влияет на закономерности полимеризации, поскольку может дополнительно инициировать цепи в присутствии металлсодержащего катализатора по типу реакции Фентона. Для нивелирования действия пероксида водорода было предложено использовать пируват натрия, который взаимодействует с H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, образуя CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O и ацетат анион как в цикле Кребса. Предложенная методология позволила авторам впервые осуществить контролируемую радикальную полимеризацию с переносом атома в аэробных условиях в водных средах [193].

Еще одним современным подходом реализации контролируемой полимеризации с переносом атома является концепция в отсутствие переходных металлов. В англоязычной научной литературе данная концепция описывается несколькими терминами: Metal-Free ATRP (MF-ATRP), Organocatalyzed ATRP (O-ATRP), или Photoinduced Electron Transfer ATRP (PET-ATRP). Предложенное направление является привлекательным благодаря простоте очистке полимерных материалов, уменьшению их токсичности и отсутствию влияния остатков катализаторов на физико-химические свойства полимерных материалов, в том числе электронных приложений [23, 54-56]. Используемые в данном подходе катализаторы – это полиароматические и полиядерные гетероароматические соединения. Основные представители таких катализаторов приведены на схеме 8, среди которых наиболее широкое применение получили фенотиазины, феноксазины, полиядерные ароматические углеводороды, камфорхинон, флуоресцеин и другие красители. Основное требование к таким катализаторам способность поглощать электромагнитное излучение в определенной области, переходя в возбужденное состояние. С точки зрения механизма полимеризации с участием выше указанных соединений их можно разделить на два типа: соединения, участвующие в окислительном цикле гашения. И регулирующие процесс полимеризации по восстановительному циклу (схема 8).

#### Metal-Free ATRP Окислительный цикл гашения Восстановительный цикл гашения дигидрофеназины Ŕ флуоресцеин эозин Ү камфорохинон фенотиазины феноксазины HC OН бензофенон пирен пирилен эритрозин Т Cat\* +M Θ P<sub>n</sub>—Br Br Br• • 🔾 +M Cat • (+) Pn —Br PMDETA -Cat Br + PMDETA Cat Cat\* Cat

Схема 8. Основные катализаторы и механизмы Metal-Free ATRP.

Предполагаемый механизм окислительного цикла гашения заключается В первоначальном возбуждении катализатора до синглетного или триплетного состояния при подходящем облучении. На второй стадии возбужденный катализатор отдает электрон алкилгалагениду, восстанавливая его и переводя полимерную цепь в «активное» состояние, при этом катализатор окисляется до радикал-катиона. Инициирование полимерной цепи в восстановительном цикле гашения заключается в первоначальном переносе электрона от электронодонорного амина, который является одним из основных компонентов данной системы, к фотокатализатору в возбужденном состоянии с образованием радикал-аниона катализатора (процесс восстановительного гашения) и радикал-катионной формы амина. Анион-радикальная форма катализатора имеет достаточный отрицательный восстановительный потенциал для восстановления алкилгалогенида, инициируя или реинициируя процесс полимеризации. С другой стороны, катион триалкиламинного радикала окисляет бромид-анион до бромного радикала. Радикал брома может реагировать с радикалом роста, дезактивируя его,

или с самим собой с образованием молекулы брома, которая также способна дезактивировать углеродцентрированные радикалы. Оба типа катализаторов показывают достаточно высокую эффективность в синтезе узкодисперсных полимеров с возможностью образования концевой функциональностью группы, участвующей в дальнейшей модификации полимерных материалов. Несмотря на пристальный интерес к процессам MF-ATRP в последние годы, следует отметить, что катализаторы, участвующие в контроле полимеризации по окислительному циклу гашения, сложны в плане синтеза и выделения в индивидуальном состоянии. Катализаторы второго типа, которые зачастую являются коммерчески доступными продуктами, по эффективности контроля молекулярно-массовых характеристик уступают металлсодержащим катализатором полимеризации с переносом атома, так полидисперсность образцов в данном случае имеет значение около 2.

II) Вторую группу методов КРП составляют процессы, в которых обмен между активными и «спящими» цепями происходит за счет вырожденной передачи цепи (Degenerative Chain Transfer – DT) [10, 41, 194-209]. В данном случае происходит вырожденный перенос атома или фрагмента (схема 9). Частным и наиболее ярким примером этого направления является полимеризация по механизму Iodine Transfer Radical Polymerization (ITRP) – схема 9а, где в качестве мигрирующей частицы X выступает атом йода [194, 195], источником которого являются различные алкил и арилйодиды, йодсодержащие эфиры и нитрилы. В случае использования йодидов олова, германия, фосфора полимеризация называется катализируемая обратной передачей цепи (Reversible Chain Transfer Catalyzed Polymerization - RTCP) и протекает по схеме 96 [196, 197]. К регуляторам вырожденной передачи цепи также относятся алкильные и диалкильные соединения теллура, висмута, сурьмы [198-201] или соединения кобальта [41, 202-203].

В случае, когда процесс реализуется через передачу фрагмента молекулы от одного радикала к другому через образование интермедиата, такой механизм в иностранных оригинальных и обзорных исследованиях традиционно называют Reversible Addition-Fragmentation Transfer (**RAFT**). В русскоязычной литературе подобные процессы именуют обратимой передачей цепи (**ОПЦ**) – схема 10. Активными контролирующими агентами в этом случае являются тиоэфиры, дитиокарбаматы, ксантогенаты и тритиокарбонаты [57-60, 204-207].

Несмотря на то, что RAFT относится к процессу DT, энергетические профили RAFT полностью отличаются от профилей DT для соединений йода, теллура, висмута, сурьмы (рис. 2) [201]. Выше отмечалось, что процесс RAFT протекает через достаточно стабильный интермедиат, хотя время жизни данного переходного состояния должно быть коротким, чтобы минимизировать нежелательные процессы обрыва. При этом все элементарные стадии RAFT являются обратимыми (рис. 2).

31



Схема 9. Процесс и основные агенты вырожденной передачи цепи.



Схема 10. Процесс и основные агенты RAFT.

Как установлено в работе [201] в противоположность RAFT технологиям DT в присутствии соединений теллура будет протекать через переходное состояние гипервалентного теллура (хотя существование такого трехвалентного теллура все еще является спорным

вопросом). В данном случае энергия интермедиата выше энергий исходных состояний. Следовательно, процесс DT должен протекать согласованно, и участие стабильного интермедиата маловероятно (рис. 2).



Рис. 2. Гипотетические координаты реакции RAFT (*a*) и DT с участием соединений теллура ( $\delta$ ). Линии серого цвета показывают энергетическую диаграмму, если стабильность радикалов 'Р и 'Р' уменьшается [201].

Процессы вырожденной передачи цепи имеют ряд достоинств, особенно это касается RAFT технологий. Так, RAFT полимеризация может проводиться в широком диапазоне растворителей и температур. По состоянию на настоящее время ассортимент коммерчески доступных RAFT агентов охватывает практически все классы мономеров, которые могут подвергаться радикальной полимеризации. Однако это и является своеобразным недостатком предложенной технологии, поскольку конкретный RAFT агент подходит только для ограниченного круга мономеров, что требует проведения многоэтапного синтеза в случае получения многофункциональных материалов. Существенные недостатки этого метода – необходимость высокой концентрации регулирующего компонента и низкая степень полимеризации (в среднем 500-5000), за исключение редких примеров, в которых были достигнуты высокие степени полимеризации порядка  $10^4 - 10^5$  [208, 209]. Кроме того, RAFT агенты сильно окрашены и имеют резкий запах, могут быть нестабильными и в течение длительного периода хранения, а серусодержащие фрагменты полимеров могут постепенно разлагаться с образованием низкомолекулярных соединений серы (H<sub>2</sub>S, SO<sub>2</sub>, SO<sub>3</sub>, S), что требует очитки полимеров. Как следствие, данные отрицательные моменты нередко приводят к физико-химических характеристик значительному ухудшению высокомолекулярных соединений, синтезируемых в указанных условиях.

Поскольку приведенные в данном разделе англоязычные названия и сокращения рассматриваемых процессов широко применяются не только в иностранной литературе, но и считаются устоявшимися выражениями в отечественных научных кругах, то в дальнейшем в

диссертационном исследовании будут применяться именно англоязычные аббревиатуры, отражающие индивидуальные механизмы полимеризации в режиме КРП.

Существующие в настоящее время методы КРП полимеризации базируются на едином неактивным принципе динамического равновесия между активным И состоянием макромолекулы. Суть принципа КРП заключается в замене необратимого бимолекулярного обрыва цепей, реализующегося путем рекомбинации или диспропорционирования, обратимой реакцией обрыва растущих радикалов с фрагментами инициатора, галогенами или специальными добавками, вводимыми в систему в «каталитических» количествах независимо от способа реализации КРП. Фактически во всех указанных процессах за счет обратимой активации «спящего» состояния цепи посредством термического, фотохимического и (или) воздействия происходит реинициирование радикалов химического роста. которые присоединяются к мономеру, тем самым, продолжая пофрагментарный рост цепи. Фундаментом большинства процессов КРП за исключением тех, которые протекают за счет вырожденной передачи цепи, является «эффект Фишера-Ингольда», называемый в зарубежной литературе Persistent Radical Effect (PRE) [18]. Данный кинетический эффект заключается в доминировании и высокой селективности реакций кросс-сочетания активных радикалов роста со стабильными радикалами (или другими медиаторами полимеризации) над бимолекулярным обрывом растущих цепей, даже при условии, что активные и стабильные радикалы образуются с одинаковой скоростью и в эквивалентном количестве из одного или двух разных источников. Основой доминирования продуктов кросс-сочетания является то, что активные радикалы в первый момент времени будут обрываться по бимолекулярному пути, при этом концентрация стабильных радикалов будет возрастать, приводя в последующем к превалированию продуктов кросс-сочетания. Однако даже при выполнении этого условия в гомолитических процессах реакцию гибели радикалов путем их диспропорционирования или рекомбинации полностью исключить не удается. С целью минимизации реакций бимолекулярного обрыва, приводящего к образованию «мертвого» полимера, в случае всех контролируемых процессов концентрация растущих радикалов должна быть достаточно низкой по сравнению с концентрацией активной добавки (стабильного радикала).

Для успешного контроля процесса полимеризации скорость реакции дезактивации радикалов роста должна более чем на порядок превышать скорость бимолекулярного обрыва макрорадикалов. Это обусловливает специфические особенности, как кинетики полимеризации, так и свойств образующегося полимера.

В целом КРП должна характеризоваться следующими основными критериями [5-12]:

1. В идеальном случае для реализации КРП и получения узкодисперсных полимеров требуется высокая скорость инициирования, обеспечивающая практически

одновременное (по сравнению с длительностью процесса) зарождение всех полимерных цепей.

2. Должна наблюдаться линейная зависимость концентрации мономера от времени в полулогарифмических координатах: ln(Mo/M) = kp[P•]r, a, следовательно, и постоянная концентрация активных центров, если реакция роста цепи имеет первый порядок по мономеру (рис. 3 a). При наличии мономолекулярного обрыва цепей или отравления каталитической системы в процессе полимеризации наблюдается постепенное снижение концентрации [P•] и замедление скорости полимеризации. В тех случаях, когда инициирование полимеризации медленное по сравнению с общей протяженностью процесса, концентрации [P•] постепенно возрастает и полимеризация ускоряется, и через некоторое время становится параллельной кинетике КРП. Реакция передачи цепи не должна оказывать влияние на данную зависимость.



Рис. 3. Схематическая иллюстрация особенностей кинетики КРП [7].

3. Основным признаком протекания полимеризации в контролируемом режиме является линейная зависимость молекулярной массы (MM) получаемого полимера от конверсии (рис. 3 б). Теоретическая молекулярная масса или степень полимеризации в идеальных случаях КРП могут быть определены в соответствии со следующими выражениями: *M<sub>n</sub>=[M]<sub>0</sub>/[I]<sub>0</sub>×[MM<sub>мономера</sub>] ×Конверсия; <i>P<sub>n</sub>=[M]<sub>0</sub>/[I]<sub>0</sub>× Конверсия*. Если практическая степень полимеризации ниже, чем теоретически рассчитанное значение, то это свидетельствует о наличие передачи цепи на мономер. Обратная ситуация означает либо неэффективное инициирование, либо бимолекулярный обрыв

цепей, что может привести к удвоению ожидаемой величины M<sub>n</sub>.

4. Уменьшением коэффициентов полидисперсности полимера с увеличением конверсии

мономера:  $M_w/M_n = 1 + \frac{1}{P_n}$ . В обычной радикальной полимеризации (РП) полидисперсность, как правило, выше 2 – 3. Это происходит из-за того, что время развития цепи намного меньше полного времени полимеризации, в связи с чем, разные цепи начинают расти в различных условиях вязкости и концентрации мономера. Кроме того, высокая концентрация радикальных центров приводит к частым обрывам цепи по второму порядку, уширяя ММР. В случае КРП все полимерные цепи зарождаются практически одновременно и растут в одинаковых условиях. В связи с этими особенностями возможен эффективный контроль молекулярной массы и полидисперсности полимеров. Полидисперсность может существенно возрастать, когда вклад реакций обрыва цепи становится значительным.

5. Возобновление полимеризации при добавлении свежей порции исходного мономера, то есть протекание основной реакции в режиме пост-полимеризации. Возможность моделирования структуры полимера, за счет химических реакций, протекающих по концевой группе, в том числе проведение блок-сополимеризации. Данные процессы не реализуемы при низком инициировании и неэффективном обратимом обмене между макрорадикалом и активной добавкой. Кроме того, степень данных реакций уменьшается в случае существенного вклада побочных процессов

Таким образом, вышеперечисленное свидетельствует о том, что КРП является эффективным способом, позволяющим совместить достоинства радикальной и «живой» анионной полимеризации. Методы КРП открывают новые возможности получения полимеров с особыми свойствами, расширяя потенциал направленного изменения структуры макромолекул.

Особенности ATRP и процессы полимеризации, протекающие за счет вырожденной передачи цепи, исследованы исключительно подробно, им посвящено несколько тысяч статей и сотни обзоров и ряд монографий, которые можно рекомендовать заинтересованным читателям [5-11, 13, 14, 41, 46–60, 118–209]. В связи с особым акцентом практической части представленной диссертации на процессах SFRP автор не будет подробно останавливаться на них в настоящей работе.

# 1.3. Контролируемая радикальная полимеризация в условиях обратимого ингибирования металлцентрированными и нитроксильными радикалами

Главная цель данной главы – дать общее резюме основным принципам и последним достижениям в области радикальной полимеризации с обратимой дезактивацией, прежде всего в SFRP с участием металлцентрированных и нитроксильных радикалов. Такое ограничение
обусловлено необходимостью уменьшения объема литературного обзора в связи с масштабностью опубликованных оригинальных и обзорных исследований по указанному направлению [12, 25–45, 202, 203, 214-217].

#### 1.3.1. Обратимое ингибирование полимеризации с участием металлокомплексов

Среди методов осуществления контролируемого синтеза макромолекул особое место занимают процессы, связанные с использованием металлокомплексов в качестве катализаторов и регуляторов полимеризации. При этом можно выделить три основных пути, по которым комплексы переходных металлов могут принимать участие в КРП: метод, базирующийся на образовании и последующей диссоциации связи металл-углерод и относящийся по механизму к обратимому ингибированию (OMRP) [39–45]; дегенеративная передача (DT) – путь, основанный на быстром ассоциативном обмене между активным и «спящим» радикалами роста на комплексах переходных металлов [39–45]; полимеризация по механизму с переносом атома ATRP), в основе которой лежит обратимый перенос атома галогена к металлсодержащему катализатору [46–53].

Опосредованная металлоорганическими соединениями радикальная полимеризация протекающая в условиях обратимого ингибирования основана на быстром и обратимом гомолитическом разрыве связи металл-углерод. В данном случае комплексы переходных металлов действуют как обратимые ловушки, при этом процесс может быть инициирован как традиционными свободнорадикальными инициаторами, так И металлокомплексами, содержащими связь металл-углерод. Скорость таких процессов достаточно низкая. Следует отметить, что в случае классической радикальной полимеризации концентрация радикалов роста находится в диапазоне  $10^{-7}$ – $10^{-8}$  М, тогда как в КРП их концентрация на два-три порядка ниже. Это связано с тем, что значения констант равновесной диссоциации процесса обратимого ингибирования ( $K = k_d/k_c$ ) обычно достаточно низкие и лежат в интервале  $10^{-9} - 10^{-14}$  моль/л. Именно соответствие К данному диапазону гарантирует оптимальные условия реализации КРП. Действительно, в случае высоких значений констант равновесной диссоциации процесс сопровождается увеличением концентрации радикалов роста, а, следовательно, и скорости полимеризации, но также и возрастанием вклада побочных реакций, приводящих к гибели макрорадикалов и выводу их из сферы реакции КРП. В случае если К имеют слишком низкие значения, то процесс полимеризации становится практически неосуществимым вследствие того, что «спящий» продукт имеет высокую энергию диссоциации связи. Для оптимальных условий реализации КРП энергия диссоциации связи углерод – металл, а также С-О в алкоксиминах должна находится в диапазоне 12–20 ккал/моль, т.е. это достаточно слабая связь.

Сложность использования металлокомплексов в OMRP также может быть определена протеканием других механизмов полимеризации с их участием. Одним из таких процессов является DT. В дегенеративных способах переноса активный радикал высвобождается из неактивных частиц [Х–Р] путем ассоциативного обмена с другим подобным радикалом (схема 9 а). Данный процесс в отличие от диссоциативного не базируется на «эффекте Фишера-Ингольда», т.е. в системе не присутствуют агенты, которые снижают концентрацию активных радикалов. Механизм DT при полимеризации протекает в условиях, когда постоянно присутствует традиционный радикальный инициатор, непрерывно инициирующий новые соответствует радикалы роста. Следовательно, реакция кинетике классической свободнорадикальной полимеризации, и влияние бимолекулярного обрыва радикалов роста на процесс полимеризации не уменьшается. Однако контроль над полимеризацией соблюдается при условии, что ассоциативный обмен (v обмена = k обмена [P•][XP]) намного быстрее, чем скорость роста цепи ( $v_p = k_p \cdot [P_\bullet] \cdot [M]$ ), а именно  $k_{oбменa} \cdot [XP] \gg k_p \cdot [M]$  (схема 9 а). Поскольку в механизме DT разрыв связи металл-углерод связан с образованием идентичной связи, ее прочность (т.е. энергия диссоциации связи) не является основополагающей. Единственный важный критерий – очень быстрый процесс вырожденного обмена.

Важной побочной реакцией, которую следует учитывать в системах ОМRP, является каталитической передачи цепи (КПЦ). Наиболее склонны к КПЦ мономеры, имеющие  $\alpha$ -метильные группы. В качестве агентов каталитической передачи цепи наиболее активны такие комплексы кобальта, которые имеют константы передачи цепи в интервале  $10^2$ - $10^4$ , например, порфирины и кобалоксимы [210, 211]. Общепринятый механизм КПЦ метилметакрилата включает несколько стадий (схема 11). На первой стадии комплекс кобальта (II) реагирует с полимерным радикалом, образуя алкильный комплекс кобальта (III), который в дальнейшем претерпевает  $\beta$ -гидридный перенос атома водорода от метильной группы к атому кобальта, приводящий к образованию полимерной цепи с ненасыщенными концевыми группами и гидрида кобальта (III) к мономеру, сопровождающийся образованием растущего радикала, который в последующем принимает участие в стадии роста цепи. Примечательно, что все растущие радикалы могут обратимо обрываться на комплексе кобальта (II) [210, 211].

Отметим также, что реализация полимеризации в условиях ATRP может сопровождаться захватом растущих радикалов металлокомплексами, т.е. частичной реализаций OMRP. Качественный энергетический профиль, иллюстрирующий взаимодействие трех процессов (ATRP, OMRP и КПЦ), показан на схеме 12.



Схема 11. Каталитическая передача цепи при полимеризации метилметакрилата с участием комплексов кобальта.



### ATRP

Схема 12. Взаимодействие между процессами ATRP, OMRP и КПЦ [45].

Выбор оптимальной методики синтеза главным образом основан на крайнем важном условии для осуществления дизайна макромолекул – адаптируемости контролирующих агентов к соответствующему мономеру. В случае использования в качестве таких агентов комплексов переходных металлов существенное влияние на возможность реализации определенного механизма оказывает лигандное окружение атома металла. В частности, ключевая роль лигандов наглядно проявляется при полимеризации виниловых мономеров в присутствии комплексов кобальта различного строения. При этом существенную роль в реализации того или иного механизма полимеризации играет природа мономера. Так, направление КПЩ было реализовано для таких мономеров, как ММА [84, 210–212] и другие метакрилаты [210, 211, 213] на примере порфириновых и кобалоксимовых комплексов кобальта. Однако в случае

39

полимеризации бутилакрилата в присутствии порфирина кобальта установлено, что процесс протекает по механизму гомолитического распада связи Со-С [85]. В последующих работах B.B. Wayland и H.J. Harwood с сотрудниками при полимеризации ряда других эфиров акриловой кислоты в присутствии комплексов кобальта (II) в основу механизма положен именно подобный процесс обратимого образования связи Со-С [214-217]. В указанных выше работах показано, что, несмотря на контролируемый характер полимеризации, на глубоких степенях превращения (выше 40%) экспериментальные значения ММ отличались от теоретически рассчитанных и не увеличивались с конверсией, при этом молекулярно-массовое распределение было относительно высоким (Đ > 1.5), что связано с конкуренцией двух механизмов обратимого ингибирования и КПЦ. Механизм диссоциации-комбинации в присутствии комплексов кобальта осуществлен в случае полимеризации акриловой кислоты [218], СТ [219], винилацетата (ВА) [203, 220-225] и акрилонитрила (АН) [226]. В действительности, результаты данных работ могут быть описаны как в рамках теории обратимого ингибирования металлцентрированными радикалами, так и в рамках DT [202, 203, 223-225]. Так, в работе [202] на основании кинетических исследований показано, что непрерывное введение радикалов в процесс обратимого ингибирования приводит к трансформации данного механизма на DT. Важно отметить, что реализация условий DT позволила снизить концентрацию комплекса кобальта (II) и, таким образом, исключить вероятность переноса атома водорода на комплекс кобальта, т.е. минимизировать вклад каталитической передачи цепи. Авторами работ [203, 225] также показано, что полимеризация винилацетата в присутствии Co(acac)<sub>2</sub>, либо β-кетоиминатных комплексов Co протекает по механизму DT. Введение электронодонорных соединений, таких как пиридин, триэтиламин или вода позволяет изменить механизм полимеризации с участием координированных комплексов кобальта с DT на обратимое ингибирование. Действительно, добавление лигандов к неактивному комплексу кобальта (III) с радикалом роста блокирует возможность ассоциативного радикального обмена и минимизирует DT процесс. Вместе с тем наличие лигандов благоприятствует сдвигу равновесия Со (III) -> Со(II), приводя к уменьшению энергии диссоциации связи Со – поливинилацетатный радикал, тем самым увеличивая концентрацию активных радикалов и открывая возможность реализации OMRP по механизму обратимого ингибирования. В данных случаях скорость полимеризации зависит от концентрации лигандов и силы взаимодействия с комплексами кобальта [203, 225].

В качестве медиаторов OMRP, протекающей в условиях обратимого ингибирования, применяются и комплексы таких переходных металлов как титана, ванадия, хрома, молибдена и железа. Основные металлокомплексы, способные осуществлять полимеризацию как в по механизму обратимого ингибирования (OMRP), так и DT, и КПЦ представлены в табл. 1.

Комплекс		Механизм	Мономер	Ссылка
$ \begin{array}{c}                                     $	Кобалоксимы	КПЦ	MMA	227
$\begin{array}{c} \begin{array}{c} \begin{array}{c} \end{array} \\ \end{array} \\ \end{array} \\ \begin{array}{c} \end{array} \\ \end{array} \\ \end{array} \\ \end{array} \\ \end{array} \\ \begin{array}{c} \end{array} \\ \end{array} $	Порфирины	КПЦ	MMA	228
	Фталоцианины	КПЦ	MMA	228
	Порфирины	<ol> <li>Обратимое ингибирование</li> <li>Вырожденная передача</li> </ol>	Метилакрилат	202
	Ацетилацетонаты	<ol> <li>Обратимое ингибирование</li> <li>Вырожденная передача</li> </ol>	BA BA AH	203 220 226
Ph Ar N	β-кетоиминаты	<ol> <li>Обратимое ингибирование</li> <li>Вырожденная передача</li> </ol>	BA	225
	Титаноцен- дихлорид	Обратимое ингибирование	СТ	229
Ar Cl Y Cl Ar	Комплекс ванадия	Обратимое ингибирование	ВА Винилпропионат Винилпивалат Винилбензоат	230 231
DC-Cr-CO	Винларенхром- трикарбонил	Обратимое ингибирование	MMA	232
	Полусэндвичевые комплексы хрома	Обратимое ингибирование	BA	233
	Moli Ph2 Ph2P CI Moli	Обратимое ингибирование	СТ	234

Комплекс		Механизм	Мономер	Ссылка
	Ацетилацетонат железа	Обратимое ингибирование	ВА	235
<sup>t</sup> Bu <sup>t</sup> Bu <sup>t</sup> Bu <sup>t</sup> Bu <sup>t</sup> Bu <sup>t</sup> Bu <sup>t</sup> Bu	Бисфенолятный комплекс железа	Обратимое ингибирование	MMA CT BA	236

Подчеркнем, что большинство металлокомплексов, используемых в направлении SFRP, в отличие от ATRP позволяют проводить синтез неактивных мономеров (ВА и его аналогов). Однако главным недостатком OMRP является необходимость использования комплексов переходных металлов в стехиометрическом относительно инициатора количестве, что приводит к дополнительным расходам, связанным с синтезом металлокомплексов и дальнейшей очисткой от него полимера. Учитывая, что в ряде случаев речь идет о тяжелых металлах, то практическое применение такого подхода может вызвать определенные проблемы экологического плана.

# 1.3.2. Нитроксильные радикалы и алкоксиамины как эффективные агенты обратимого ингибирования полимеризации

Приведенные предыдущих главах обзора результаты основных способов В осуществления КРП свидетельствуют о том, что коммерческая доступность регулирующих добавок является одним из важных моментов, определяющих перспективу применения данных методов в промышленном масштабе [76-79]. В этой связи поиск доступных и относительно недорогих по себестоимости агентов КРП остается актуальной проблемой современной синтетической химии полимеров. В данной главе проанализированы возможные альтернативные пути решения этого вопроса с участием азотсодержащих соединений.

Существуют два основных подхода к проведению КРП в условиях обратимого ингибирования нитроксилами. *Первый способ* заключается в непосредственном введении нитроксила в полимеризационную систему. При этом нитроксильные радикалы применяют как в случае обычного термического инициирования полимеризации, так и в комплексе с традиционными радикальными инициаторами в оптимальном соотношении 1.3:1 (пероксидом бензоила – **ПБ**, динитрилом азоизомасляной кислоты – **ДАК** и др.) [237-242]. Полимеризация в присутствии системы нитроксил – инициатор обычно проводится при высоких температурах (120-130°C) и наиболее характерна для СТ и его производных (4-бромстирола [237], 3-хлорметил-, 4-хлорметилстиролов [238] и т.п.). В качестве медиаторов растущей цепи чаще всего используют ТЕМПО [238, 239] и его замещенные аналоги, такие как 4-метокси-2,2,6,6-

тетраметил-1-пиперидиноксил [237, 240], 4-гидрокси-2,2,6,6-тетраметил-1-пиперидиноксил [241] и широкий ряд других нитроксильных радикалов [12, 32]. Использование нитроксильных радикалов привлекательно с точки зрения методов их синтеза (схема 13) [32, 243, 244] и доступности: они широко используются как реагенты в органической химии, биологии и медицине [73, 245-247]. Процессы КРП в присутствии нитроксильных радикалов, в том числе и обоснование кинетических закономерностей, исследованы предельно подробно, особенности данного направления изложены в нескольких сотнях статей, ряде обзоров, в том числе и диссертациях [5-8, 10-12, 16-20, 23, 25-38, 248-250].



Схема 13. Синтетические пути получения нитроксидов: окисление амина в присутствии перкислот, алкилгидропероксидов, перекиси водорода (а), окисление гидроксиалмаина большим количеством окислителей (b), спин-аддукты на основе нитронов (c), восстановление нитросоединений в присутствии натрия (d), спин-захват алкильных радикалов нитрозосоединением (e) и окисление аминильного радикала в присутствии кислорода (f) [32, 243, 244].

Второй подход к регулированию полимеризации в присутствии нитроксильных радикалов состоит в использовании соединений, способных выступать в качестве источников нитроксилов (алкоксиамины, амины, гидроксиламины, нитроны, нитрозосоединения, окситризены, органические и неорганические нитропроизводные) [28, 29]. Анализу закономерностей КРП с участием различных соединений, генерирующих нитроксильные спинаддукты на основе нитронов, нитро- и нитрозосоединений *in situ*, будет посвящена основная содержательная часть данной диссертации. В литературном обзоре остановимся на основных аспектах применения нитроксильных радикалов и алкоксиаминов.

Таким образом, одним из способов генерирования нитроксильных радикалов *in situ* является метод разложения *алкоксиаминов* (**AA**) в полимеризационной системе [12, 16, 19, 26, 27, 29, 31-34, 36, 251]. Связь С-О в АА нестабильна и распадается при нагревании или под действием УФ-света с образованием активного радикала и нитроксильного спин-аддукта в соотношении 1:1 (Схема 14).

$$\begin{array}{cccc} R_{1} & & \\ R_{2} & & \\ \hline \end{array} N - O - M_{n} - R & \underbrace{t/hv}_{K_{2}} & R_{1} \\ \hline \end{array} N - O \bullet + \bullet M_{n} - R \\ \hline \end{array}$$

Схема 14. Распад алкоксиамина под действием различных физических факторов.

Преимуществом данных систем по сравнению с вышеописанными бимолекулярными композициями на основе нитроксилов и инициаторов является однозначно определенная природа и концентрация инициатора. Это позволяет с привлечением математического аппарата более четко описывать кинетические закономерности полимеризации и прогнозировать молекулярно-массовые характеристики полимеров. Алкоксиамины позволяют достичь высокой степени контроля над полимерной структурой за счет подавления побочных реакций, увеличивающих полидисперсность. Кроме того, данный метод позволяет получать макромолекулы с заданной архитектурой, поскольку возможно получение АА различного строения, включая макроалкоксиамины, алкоксиаминов, привитых к поверхности, и т.п. соединений.

К настоящему времени выделяют в основном четыре метода синтеза AA, включающие в себя как специфические подходы (схема 15 направления a, b, c), так и традиционные методики рекомбинации углеродцентрированных радикалов с нитроксилами (схема 15, направление d) [12, 27, 32]. Углеродцентрированные радикалы для направления d получают различными маршрутами, в том числе посредством разложения радикальных инициаторов, из галогеналкилов в присутствии комплексов переходных металлов по механизму радикального присоединения переноса атома, а также рядом других путей, отраженных в оригинальных статьях и монографиях [12, 32].



Схема 15. Общие методы синтеза алкоксиаминов: нуклеофильное замещение гидроксиламинат-аниона на соответствующий алкилгалогенид (а), перегруппировка мейзенгеймера оксидов аллила или бензиламина (b), реакция оксоаммониевой соли с олефинами или енолятами (c) и рекомбинация углеродцентрированных радикалов с нитроксилами (d). [32].

Наряду с существенными достижениями в синтезе узкодисперсных полимеров в присутствии ТЕМПО и АА на его основе был выявлен ряд проблем, главные из которых –

необходимость применения высоких температур полимеризации (120-145°C) и низкая скорость процесса. Так, для достижения высокой конверсии при полимеризации СТ даже при 120°C необходимо более двух суток. Следует также отметить, что круг мономеров, полимеризацию которых удается регулировать с использованием производных ТЕМПО, весьма ограничен – это гомополимеризация СТ и его аналогов, а также сополимеризация или получение блок-сополимеров СТ с некоторыми другими мономерами.

С целью решения данных проблем предложен ряд подходов, позволяющих увеличить скорость полимеризации:

а) увеличение концентрации активных радикалов, инициирующих полимеризацию за счет введения в систему высокотемпературных инициаторов (например, пероксида кумола, *трет*-бутилгидропероксида и других аналогичных соединений);

б) снижение стационарной концентрации стабильного радикала путем введения специальных добавок, реагирующих с ним. Наиболее эффективными в этом отношении оказались сахара, альдегиды и уксусный ангидрид;

в) фотохимическая активация алкоксиаминов;

г) поиск новых медиаторов полимеризации на основе пространственно-затрудненных АА различного строения, характеризующихся более высокими значениями константы скорости диссоциации алкоксиамина по сравнению с производными ТЕМПО;

д) химическая активация гомолиза связи С – ОN в алкоксиаминах, содержащих в своем составе различные функциональные группы. Выделяют такие пути: протонирование и депротонирование; активация с образованием металл-алкоксиаминовых комплексов (Zn, Cu, Fe); координация с кислотами Льюиса; кватернизация третичных аминных групп AA; окисление функциональных фрагментов AA; образование комплексов с металлсодержащими ферментами; проведение 1,3-диполярного циклоприсоединения.

Первые два способа, которые описаны в ряде монографий и обзорных работ [7, 8, 10, 12, 19, 26, 27, 32, 33], позволяют снизить время полимеризации и повысить молекулярную массу полимера. Однако в целом возможности описанных методов повышения скорости КРП весьма ограничены, так как любое вмешательство в процесс «реинициирования – роста – обратимого обрыва» неизбежно приводит к уширению ММР. Естественно, что включение любой новой реакции приводит к нарушению стационарного режима процесса за счет необратимого вывода нитроксила из системы, и, соответственно, способствует повышению вероятности квадратичного обрыва (т.е. появлению дополнительно числа «мертвых» цепей и уменьшению числа растущих цепей).

Третий путь активации процессов с участием нитроксилов и АА представляет собой быстро растущую область исследований и состоит в проведении фотополимеризации. Данный

45

подход обеспечивает проведение полимеризации с высокой скоростью в тонких пленках, повышает энергоэффективность NMRP процессов и позволяет контролируемым образом создавать многослойные покрытия. В ряде статей и обзоров представлены данные по полимеризации широкого круга мономеров: СТ, ММА, бутилметакрилата (**БМА**), глицидилметакрилата, изоборнилакрилата, метакриловой кислоты [252-260]. Следует отметить, что для этих целей используются светочувствительные АА, содержащие хромофорные группы, либо ТЕМПО и его аналоги в присутствии различных фотогенераторов.

Очевидно, что для преодоления недостатков, наблюдаемых при полимеризации в присутствии ТЕМПО, более эффективным решением является изменение структуры используемых нитроксилов, входящих в состав алкокосиаминов (четвертый и пятый подходы совершенствования процесса NMRP). В отличие от инициирующего радикала, который участвует только на начальных стадиях полимеризации, регулирующий радикал вовлечен в многочисленные реакции обратимого обрыва и реинициирования и, следовательно, изменения в его структуре будут оказывать существенный эффект на стадию обрыва и процесс полимеризации в целом. Один из подходов активации АА, которые содержат в своем составе различные функциональные группы, заключается в их химической модификации опосредованно или непосредственно при полимеризации. Указанное направление подробно рассмотрено в недавно опубликованном обзоре [38], который всесторонне освещает оригинальные работы по химической активации гомолиза алкоксиаминов. В данной части литературного обзора сделаем акцент на исследованиях, посвящённых эволюции нитроксилов и АА и использованию их в NMRP без процессов модификации.

Как уже отмечалось, самые первые работы в области NMRP были посвящены исследованиям по полимеризации СТ и других мономеров в присутствии ТЕМПО, основные характеристики различных полимеров, полученных в его участием приведены в табл. 2 [238, 261-264]. Первоначальные попытки по разработке новых регуляторов полимеризации были связаны с применением различных производных ТЕМПО [237, 240, 241, 265]. Так, при введении в ТЕМПО в положение 4 полимерных [266] или дендримерных фрагментов [267], либо использование мономера, содержащего нитроксильную группу [268], полимеризация которого будет приводить к формированию полимерных нитроксильных радикалов, позволило несколько снизить температуру синтеза полистирола (ПС) с 140 до 120°С. Matyjaszewski K. предложил использовать производные ТЕМПО, содержащие в положении 4 фосфатную группу. Образующиеся в нитроксилах внутримолекулярные подобных водородные связи стабилизируют радикалы, что приводит к ослаблению связи C-ON и увеличению скорости полимеризации СТ [269].

46

Однако наиболее эффективным оказался подход, заключающийся во введении стерически затрудненных групп в пиперидиновые нитроксилы в положения 2 и 6. Так, в работах японских ученых показана возможность осуществления «низкотемпературной» полимеризации СТ (70-110°С) в присутствии пространственно-затрудненных аналогов ТЕМПО и соответствующих АА [270-273]. Стерические затруднения в ТЕМПО создаются путем введения в α-положении к >N-O• группе объемных заместителей, в частности, спиро-структур. В присутствии таких пространственно-затрудненных радикалов и АА основные закономерности КРП наблюдаются уже при 70°С, при этом полистирол имеет низкую полидисперсность (табл. 2). Авторами показано, что повышение температуры приводит к смещению равновесия в сторону распада АА, и, соответственно, уменьшению вклада КРП. Так, в случае проведения полимеризации при 120°С ПС характеризуется полидисперсностью выше 1.7 при 75% конверсии. В целом на основании проведенных исследований по полимеризации СТ в присутствии нитроксилов со спиро-структурой [270-273] показано, что эффективность данных нитроксилов в низкотемпературной КРП напрямую связана с пространственным экранированием нитроксилов объемных костем витериятие.

В работах Studer A. также осуществлена низкотемпературная полимеризация СТ в присутствии AA на основе 2,6-кремнийзамещенных нитроксилов пиперидинового ряда [274, 275]. Установлено (табл. 2), что контролируемый процесс полимеризации СТ в присутствии нитроксилов с силилоксиалкильными группами, и AA на основе данных нитроксилов реализуется в температурном интервале 70-105°C с образованием узкодисперсного ПС.

Один из эффективных путей контролируемого синтеза макромолекул заключается в поиске новых нитроксилов и АА, не имеющих структурного подобия с ТЕМПО. Так, использование ди-*трет*-бутилнитроксила (**ДБН**) и алкоксиаминов на его основе позволило проводить контролируемый синтез полимеров при температурах 90-100°C [276]. Наиболее значительным прорывом в указанном направлении исследований было использование алифатических нитроксилов (табл. 2). Примеры таких новых регуляторов полимеризации описаны в работах Наwker С. [277, 278], Tordo P. [279-283] и Diaz T. [284]. Такие нитроксильные радикалы имеют устоявшееся название **TIPNO** – 2,2,5-триметил-4-фенил-3-азагексан-3-нитроксил и **SG1** – N-*трет*-бутил-N-[1-диэтилфосфоно-(2,2-диметилпропил)], фактически наиболее сильное и значимое их отличие от ТЕМПО состоит в наличии атома водорода на одном из  $\alpha$ -углеродных атомов, в отличие от двух четверичных  $\alpha$ -атомов углерода в ТЕМПО и всех нитроксилах, обсуждаемых выше. Так, радикалы типа TIPNO и SG1 позволили значительно улучшить эффективность полимеризации и расширить ряд мономеров, способных полимеризоваться по механизму NMRP (табл. 2).

**Таблица 2.** Нитроксильные радикалы и алкоксиамины, применяемые в полимеризации NMRP: кинетические данные гомолиза и рекомбинации различных алкоксиаминов по С-О связи.

Нитроксил/ алкоксиамин (общепринятые названия)	Нитроксил/ алкоксиамин (общепринятые названия) Мономер		t/ ч	Конверсия/ %	M <sub>n</sub> ×10 <sup>-3</sup>	Ð	Ссылка
ТЕМПО	СТ	120	30	59	54	1.28	[261]
ТЕМПО	Хлорметилстирол	130	_	80	24	1.33	[238]
ТЕМПО	4-винилпиридин	138	9	56	40	1.38	[262]
ТЕМПО	MMA	120	0.3	15	12	2.40	[263]
ТЕМПО-1-фенилэтил	Изопрен	145	4	25	21	1.33	[264]
ТЕМПО-1-фенилэтил	БА	145	5	65	46	1.55	[264]
но	СТ	80	400	~70	_	1.22	[270]
НО	СТ	70	800	~70	60	1.25	[273]
ОSi(Bu) <sub>3</sub> N-О-1-фенилэтил (Bu) <sub>3</sub> SiO-	СТ БА	105 70	15 96	85 34	10 6	1.12 2.12	[274] [275]

Нитроксил/ алкоксиамин	Мономер	т/ °С	t/ u	Конверсия/	M ×10 <sup>-3</sup>	Ð	Ссылка
(общепринятые названия)	Wohomep	I/ C	U A	%	IVIn^10	D	ССЫЛКА
ОSi(Me) <sub>3</sub> N-О-1-фенилэтил (Me) <sub>3</sub> SiO-	СТ БА	70 70	6 3	59 82	10 13	1.39 1.38	[275] [275]
N-O-1-фенилэтил (нитроксил- <b>ТІРNO</b> )	СТ Изопрен БА АН <sup>а</sup> N,N-диметилакриламид <sup>а</sup>	123 120 123 120 120	18 36 2 -	~90 ~75 90 -	22 20 27 55 48	1.14 1.08 1.44 1.13 1.21	[277] [278] [277] [277] [277]
ОЕt ОЕt ОЕt ОЕт О ОСт ОСт ОСт ОСт ОСт ОСт ОСт ОСт ОСт	СТ 4-винилпиридин N,N-диметилакриламид	90 110 110	28 1.3 33	55 54 64	10 61 16	1.17 1.15 1.54	[283] [284] [284]
$Me \rightarrow O \qquad Me \rightarrow O \qquad He \rightarrow O \qquad H$	СТ СТ БА БА Акриловая кислота	90 120 90 120 120	49 4 87 4 5	65 75 64 65 90	13 14 10 12 9	1.55 1.31 1.26 1.36 1.40	[283] [283] [283] [283] [290]

Нитроксил/ алкоксиамин (общепринятые названия)	ин Мономер ия)		t/ ч	Конверсия/ %	M <sub>n</sub> ×10 <sup>-3</sup>	Ð	Ссылка
$HO \longrightarrow P OEt OEt OS P OET OS P$	СТ	90	65	58	11	1.23	[283]
	СТ	120	4	90	25	1.12	[283]
	БА	120	1.5	92	20	1.30	[283]
	MMA <sup>b</sup>	90	1	56	24	1.21	[291]
	MMA	45	0.5	9	22	1.39	[292]
	BX	42	24	57	11	1.49	[342]
	СТ	104	7	34	14	1.10	[304]
	БА	124	5	50	7	1.56	[304]
Рh	СТ	70	264	65	46	1.18	[305]
1-фенилэтил—О N О—1-фенилэтил	<i>трет</i> -БА	70	264	24	22	1.64	[305]
Ph	N,N-диметилакриламид	70	216	69	24	1.47	[305]
MeO <sub>2</sub> C CO <sub>2</sub> Me	БА	60	22	81	13	1.15	[306]
	БА	50	72	61	10	1.15	[306]

Нитроксил/ алкоксиамин	Мономер	T/ °C	t/ ч	Конверсия/	M <sub>n</sub> ×10 <sup>-3</sup>	Ð	Ссылка
(общепринятые названия)		_, _	-	%			
	СТ	60	24	64	8	1.12	[306]
	СТ	50	96	74	8	1.13	[306]
	БА	60	24	81	13	1.16	[306]
	СТ	70	18	72	9	1.17	[307]
	СТ	60	47	79	8	1.23	[307]
	БА	60	26	93	24	1.29	[307]
	БА	50	125	79	23	1.23	[307]
NC VONCCN	CT	110	6	70	21	1.30	[308]
Dispolreg 007	MMA	90	5	~67	8	1.49	[336]
t-Bu t-Bu t-Bu Nov Nov Nov Nov Nov Nov Nov Nov	СТ СТ БА	110 90 90	~8 ~8 56	70 35 94	48 11 25	1.30 1.30 1.40	[310]

Нитроксил/ алкоксиамин	Mouonon	т/ •С	<b>t</b> / <b>x</b>	Конверсия/	M ×10 <sup>-3</sup>	а	Courte
(общепринятые названия)	мономер	I/ C	U 4	%	WI <sub>n</sub> ×10	D	Ссылка
N-O-1-фенилэтил R R <sub>1</sub> - акриламидная группа R <sub>2</sub> - 1,1-диэтилпропил R <sub>3</sub> -1,1,3,3-тетраметилбутил	БА	R <sub>1</sub> : 125 R <sub>2</sub> : 90 R <sub>3</sub> : 125	6 72 6	41 56 49	8 10 14	1.20 1.16 1.18	[313] [313] [313]
(нитроксил – <b>BESNO</b> )	БА Этилакрилат	90 90	- -	60 -	60 -	1.30 1.50	[314]
(нитроксил – <b>DPAIO</b> )	MMA	100	8	65	17	1.35	[328]
$o_2 N \rightarrow o_1 \rightarrow o_1 \rightarrow o_2 \rightarrow o_2 \rightarrow o_1 \rightarrow o_2 \rightarrow o_2 \rightarrow o_2 \rightarrow o_1 \rightarrow o_2 \rightarrow o_$	CT MMA	125 125	15 5	40 49	15 23	1.43 1.30	[332] [332]

Нитроксил/ алкоксиамин (общепринятые названия)	Мономер	T/ °C	t/ ч	Конверсия/ %	M <sub>n</sub> ×10 <sup>-3</sup>	Ð	Ссылка
eto o o o o o o o o o o o o o o o o o o	MMA	110 90	~28 ~35	~65 ~40	~28 ~18	1.40 1.40	[333] [333]
$ \begin{array}{c}                                     $	CT MMA	120 80	-	25 55	~9 ~20	1.27 ~1.44	[335] [335]
R 0 N-0 R 1-бензофенон; R <sub>2</sub> -нафталин; R <sub>3</sub> -хинолин;	MMA	R <sub>1</sub> : 25 R <sub>2</sub> : 25 R <sub>3</sub> :25	40 40 40	77 50 58	33 21 20	2.19 1.37 1.36	[259]

<sup>а</sup>В присутствии небольших количеств аналогичного по структуре нитроксила. <sup>b</sup>Полимеризация осуществлялась в присутствии небольших количеств 4.4-8.8% СТ, <sup>b</sup>Полимеризация осуществлялась в присутствии небольших количеств 4.4-8.8% СТ.

При сотрудничестве с исследовательской группой Tordo P. французско-американская фирма Arkema, начиная с 1995 года, разработала ряд коммерческих АА, основанных на стабильном радикале SG1: BlocBuilder® – 2-метил-2-[N-*трет*-бутил-N-(диэтоксифосфорил-2,2-(диметилпропил)-аминоокси]пропионовая кислота, MONAMS – N-*трет*-бутил-N-1диэтилфофоно-2,2-(диметилпропил)-0,1-метоксикарбонилэтилгидроксиламин И водорастворимый дифункциональный DIAMS [283, 285-295]. Подобные АА в отличие от замещенных ТЕМПО способны диссоциировать на радикалы при температуре около 70-75°С. Алкоксиамины MONAMS и DIAMS имеют в своем составе хиральные атомы углерода и собой диастериоизомерные смеси, каждый представляют изомер имеет несколько отличающуюся энергию диссоциации связи C-ON, что приводит к неодновременному зарождению всех цепей и некоторому ограничению в плане оптимального регулирования молекулярно-массовых характеристик полимеров. Наиболее универсальным оказался АА метакрилового типа - BlocBuilder®. Данный алкоксиамин позволяет проводить КРП различных мономеров в температурном интервале 45°С до 125°С. В целом алкоксиамины SG1, MONAMS и BlocBuilder® способны эффективно контролировать полимеризацию не только СТ в более низкотемпературном режиме, но бутилакрилата (БА) и других мономеров (табл. 2) [283, 290-292]. В присутствии АА, выпускаемых фирмой Arkema, реализована не только гомополимеризация, но статистическая сополимеризация различных мономеров [293-295], блок-сополимеризация, синтез мультиблоков, разветвленных и звездообразных полимеров [12, 296-300]. Данные медиаторы широко используются для проведения эмульсионной и привитой полимеризации, полимеризации в водной среде и на поверхности [12, 301, 302], а также для получения наноструктурированных латексов [12, 303].

В работе канадских ученых изучено влияние стерически затрудненного 1,1-диадамантилнитроксила [304]. Установлено, что соответствующий ему АА способен распадаться по С-О связи при температурах около 100°С и регулировать процесс полимеризации СТ (табл. 2). Однако следует отметить, что в данном случае КРП, хотя и осуществляется при относительно низких температурах по сравнению с условиями, характерными для ТЕМПО, процесс протекает довольно медленно. С целью увеличения скорости полимеризации вводились различные добавки: бензойная кислота, пиридин, глицериновый альдегид и камфоросульфоновая кислота [304].

В работе [305] в качестве низкотемпературных медиаторов предложены бис-нитроксил и его аналог бис-алкоксиамин – 2,5,5,8,8,11-гексаметил-4,9-(1-фенилэтокси)-3,10,-дифенил-4,9диазододекан. Показано, что указанные соединения способны эффективно контролировать молекулярно-массовые характеристики ПС, *трет*-БА и N,N-диметилакриламида при температурах 70-110°C (табл. 2). Установлено, что константы гомолиза бисалкоксиамина в

54

температурном интервале 85-105°С приблизительно в два раза больше, чем в случае аналогичных моноалкоксиаминов.

В более поздних исследованиях немецких ученых [306] для NMRP были предложены пространственно-затрудненные нитроксильные радикалы пиперазинового ряда и AA на их основе. Показано, что наличие спироциклических структур в положении 2 и 4 пиперазинового кольца позволяет смягчить температурный режим полимеризации СТ и БА, как и в случае стерически затрудненных AA пиперидинового ряда (табл. 2, [270-273, 306]). Действительно, указанные AA позволяют эффективно осуществлять NMRP и для БА, и для CT при 50 – 60°C [306]. Данными исследователями также были синтезированы нитроксил и AA на основе морфолина, содержащие в своем составе объемные группы [307], которые успешно апробированы в качестве агентов NMRP н-БА и CT при низких температурах (табл. 2).

Несмотря на большой объем исследований в плане поиска наиболее «совершенной» структуры нитроксилов и АА, данная задача остается одной из актуальных и в настоящее время. В современном исследовании [308] предложены простые синтезы АА на основе нитронов, и дальнейшее их использование в качестве агентов полимеризации СТ (табл. 2). Хотя предложенные АА контролируют процесс полимеризации СТ при достаточно высоких температурах, их уникальность заключается в возможности использования для метакрилатов. Наиболее эффективный из серии исследуемых алкоксиаминов 3-(((2-цианопропил-2)окси)(циклогексил)амино)-2,2-диметил-3-фенил-пропанонитрил в настоящее время широко применяется для синтеза полимеров различного состава и получил название **Dispolreg 007**.

Как уже отмечалось, с целью увеличения скорости полимеризации используют подход химической модификации нитроксильных радикалов различными путями [38]. Активация связи С-О в алкоксиаминах осуществляется как непосредственно при проведении полимеризации *in situ*, а также возможно первоначальное модифицирование AA, их выделение и последующее использование в NMRP. Именно такие подходы были использованы в современных работах российских ученых [309, 310]. Так, в исследовании [309] было продемонстрировано, что при использовании координационно-активируемых AA, имеющих в своем составе пиридиновую группу, комплексами цинка (Zn(hfac)<sub>2</sub>, где hfac – гексафторацетилацетонат, происходит 30-кратное увеличение  $k_d$  для мета- (Zn-RR / SS) и пара- (Zn-RR / SS) региоизомеров. В дальнейшем авторы [310] проиллюстрировали возможности таких комплексов в NMRP CT и БА (табл. 2). Эффективность координационно-активируемых AA определяется тем, что полимеризация осуществляется при 90°C с более высокими скоростями по сравнению с исходными аналогами.

Таким образом, варьируя строением нитроксильного и алкильного фрагментов в алкоксиаминах, можно оптимизировать температурные условия полимеризации СТ.

Аналогичные закономерности наблюдаются при полимеризации производных СТ, содержащих гидроксильные, галогеновые, алкильные, эфирные и другие заместители в бензольном ядре [237, 238, 240, 242]. Необходимо подчеркнуть, что природа заместителя в ароматическом кольце существенно влияет на скорость полимеризации. Введение электроноакцепторных заместителей, таких, как хлор, CH<sub>2</sub>Cl, CF<sub>3</sub>, увеличивают скорость процесса на порядок [237, 238]. Напротив, скорость полимеризации производных СТ с электронодонорными группами, например, метилстиролов намного ниже, чем у незамещенного СТ [240].

В 90-х годах прошлого столетия считалось, что АА способны эффективно регулировать процесс полимеризации лишь СТ и его аналогов. В тот период имелись лишь единичные данные, свидетельствующие о возможности использования подхода NMRP для таких мономеров, как винилпиридин [262] и диены [264]. Однако с развитием новых подходов синтеза нитроксильных радикалов и различных АА, описанных в работах Hawker C. [277, 278] и Tordo P. [280-282], открылись более широкомасштабные перспективы КРП, и, в частности, распространение ее возможностей на полимеризацию акрилатов, 1,3-диенов и АН.

В целом в последние десятилетия АА и нитроксилы различного строения успешно применяются для полимеризации акриловых мономеров. В ряде работ предложен широкий спектр алкоксиаминов, генерирующих соответствующие медиаторы полимеризации: ТЕМПО и его производные, пространственно-затрудненные пятичленные циклические и различные алифатические нитроксилы [277], ДБН [311, 312], 2,6-замещенные нитроксилы пиперидинового ряда с силилоксиалкильными группами [274, 275], 1,1-диадамантилнитроксил [304], биснитроксил [305], TIPNO [277, 278] и его аналоги с различными углеводородными радикалами акриламидной группой, 1,1-диэтилпропильным радикалом, 1,1,3,3-тетраметилбутильным радикалом [313], β-фосфонилированные нитроксильные радикалы SG1 [280-282], β-сульфонилированные нитроксильные радикалы [314] (табл. 2).

Следует отметить, что в присутствии алкоксиаминов КРП реализуется не только для акрилатов, но и для 1,3-диенов [278], акриловой кислоты, 4-винилпиридина [262, 284], N,N-диметилакриламида [277, 284], АН [277] (табл. 2).

До недавнего времени NMRP MMA с участием стабильных нитроксильных радикалов считалась невозможной [263, 315, 316]. Так, MM поли(мет)акрилатов в присутствии ТЕМПО всегда ниже MM полистирола, полимеризация останавливается на конверсии 30-40%, при этом практически все цепи являются неживыми [263, 315, 316]. Основной причиной такой ситуации является тот факт, что AA, содержащие в своем составе метакрилатный радикал роста, подвержены внутримолекулярным реакциям диспропорционирования с образованием ненасыщенной связи на конце полимерной цепи и гидроксиламина. Кроме того, нитроксильные радикалы, образующиеся при распаде AA, также эффективно взаимодействуют с

макрорадикалом роста с переносом атома водорода и образованием идентичных продуктов [317]. Важность последней реакции позднее была подтверждена в работах Fischer H. [318], в которых показано, что для ПММА макрорадикала и ТЕМПО наряду с рекомбинацией существенный вклад вносит диспропорционирование, доля которого, по оценке авторов, составляет как минимум 20%. Авторами [319] показано, что при использовании нитроксила SG1 как контролирующего агента данные реакции не протекают. Однако применение SG1 для полимеризации ММА при 120°С не дало положительных результатов, контроль молекулярномассовых характеристик в приведенных условиях не наблюдался [292], что обусловлено высоким значением константы равновесной диссоциации. С другой стороны, столь высокие значения константы равновесия диссоциации третичных алкоксиаминов (BlocBuilder®) могут позволить инициировать процесс полимеризации ММА при более низких температурах (около 50°С) [292]. Однако вопреки ожиданиям, полимеризация ММА с применением данных АА является частично контролируемой только на начальных конверсиях. Основной причиной этого является так называемый «эффект предконцевого звена» [292]. Так, для макроалкоксиамина на основе SG1, в отличие от низкомолекулярных AA, даже при температуре 45°C равновесие сильно сдвинуто в сторону гомолиза ( $k_d = 10^{-2} \text{ c}^{-1}$ ) по сравнению с его образованием ( $k_c = 1.4 \times 10^4$ л×моль<sup>-1</sup>×с<sup>-1</sup>). В результате, бимолекулярный обрыв активных радикалов становится преобладающим процессом, а свободный нитроксил практически не оказывает влияния на процесс полимеризации.

Французскими учеными найден оригинальный выход из сложившейся ситуации [291, 320, 321]. Полимеризация ММА с участием BlocBuilder® и SG1 проводилась в присутствии небольших количеств 2.2-8.8% СТ, либо АН при 90°С, т.е. фактически осуществлялась сополимеризация ММА со СТ или АН. При этом наблюдались все основные закономерности КРП. Добавление второго сомономера приводит к существенному снижению значения константы равновесной диссоциации, что позволяет провести контролируемый процесс полимеризации при 80 и 90°С. ПММА, полученный по данной методике, способен к дальнейшему реинициированию и эффективно использовался для синтеза блок-сополимеров со СТ и БА [291, 320, 321]. В продолжение этих работ канадские ученые предложили использовать в качестве второго сомономера 9-(4-винилбензил)-9H-карбазол [322]. Разработанный подход сополимеризации ММА, но и эффективно использовался для пробирован не только при полимеризации ММА, но и эффективно использовался различными исследовательскими группами для многочисленных метакрилатов, таких как метакриловая кислота [323], бензилметакрилат [324], (диметиламино)этилметакрилат [325] поли(этиленгликоль)метиловый эфир метакрилат [326], и метакрилоигалактозный мономер [327].

Впоследствии группой итальянских и французских учёных были разработаны новые АА на основе стабильного нитроксильного радикала 2,2-дифенил-3-фенилимино-2,3-дигидроиндол-1-илоксил (DPAIO) (табл. 2) [328]. Данные АА оказались эффективными медиаторами контролируемой полимеризации ММА. В их присутствии, в отличие от производных ТЕМПО, полимеризация ММА протекает до глубоких конверсий (80%), что указывает на отсутствие реакций диспропорционирования даже в высоковязких средах. В случае АА с *n*нитрозамещенным алкильным радикалом полимеризация ММА при 100°C илет в контролируемом режиме до 60%, при этом наблюдается линейный рост ММ, а индекс полидисперсности ПММА на глубоких степенях превращения составляет 1.3-1.4. Способность ПММА, полученного в присутствии АА на основе DPAIO, к реинициированию была доказана на примере блок-сополимеризации с БА при 120°С. Однако из-за несопоставимости констант скоростей рекомбинации и диспропорционирования для этих мономеров одновременного контроля полимеризации достичь не удалось. Процесс блок-сополимеризации останавливался после определенного времени, и в дальнейшем полимеризация протекала в неконтролируемом режиме [328]. В последующей работе для улучшения полимеризации ММА и СТ были разработаны индолиновые нитроксилы и соответствующие AA на основе DPAIO. Замена одного фенильного кольца в положении C-2 в DPAIO неопентильной или изопропильной группой приводит к получению соединений, которые способны к более быстрому гомолизу по связи С – ОЛ. Показано, что при применении одного и того же медиатора полимеризации можно контролировать полимеризацию в более низкотемпературном режиме как CT (120°C), так и ММА (85°С) в отличие от DPAIO [329]. Следует также отметить, что термостабильный нитроксил, структурный аналог DPAIO, и AA на его основе использовались для осуществления NMRP СТ и БА при повышенных температурах (200°С) [330]. Данная методология позволила получить полимеры с высокой конверсией примерно за 15 минут, при этом длина цепи линейно увеличивалась со степенью превращения мономера, а полидисперсность для ПС составляла 1.2 и 1.5 для полибутилакрилата (ПБА). Установленные особенности полимеризации при повышенных температурах делают предложенную методику весьма перспективной для получения таких материалов как покрытия, чернила, лаки и их использования в типографии.

R. B. Grubbs и его коллеги [331, 332] разработали N-фенилалкоксиамины для полимеризации MMA. Показано, что AA, полученные на основе нитрозобензола и содержащие в своем составе N-фенильный фрагмент, способны контролировать полимеризацию MMA до 50% при сохранении узкого MMP (табл. 2). Кроме того выявлено, что полиметилметакрилат (**IIMMA**) выступает в качестве макроинициатора и реинициирует процесс полимеризации MMA, а также позволяет образовывать диблок-сополимеры со CT. Соответствующий N-*mpem*-бутилалкоксиамин, синтезированный путем взаимодействия активных радикалов с 2-метил-2-

нитрозопропаном (**МНП**) был не способен контролировалась полимеризацию ММА, что свидетельствовало о первостепенной важности N-фенильной группы. Считается, что делокализация электронной плотности в нитроксильном радикале через N-фенильный заместитель может минимизировать перекрестное диспропорционирование нитроксила с полиметилметакрилатными радикалами роста.

Позднее китайскими учеными [333] также было показано, что использование Nфенилзамещенного нитроксила (4,4'-диметоксидифенилнитроксила) и АА на его основе позволяет осуществлять полимеризацию ММА в контролируемом режиме до 65%-ной степени превращения (табл. 2). Контролируемый характер полимеризации подтвержден удлинением цепи из ПММА-макроинициатора с ММА и СТ. Методом ЭПР показано, что доля «живых» цепей составляет более 85%. Вместе с тем установлено, что незамещенный дифенилнитроксил неэффективен в NMRP MMA из-за нежелательной реакции перекрестного сочетания между двумя нитроксилами, полученный полимер на его основе характеризуется широким бимодальным MMP. В работе [334] исследовалось влияние различных веществ (камфорсульфоновой кислоты, диэтилмалоната, ацетилацетона, малононитрила) ускоряющих процесс полимеризации MMA, опосредованной 4,4'-диметоксидифенилнитроксилом. Установлено, что наиболее эффективным ускорителем является малононитрил, в присутствии которого также наблюдался наибольший контроль над процессом полимеризации.

В работе российских ученых [335] были синтезированы и изучены в полимеризации ММА и СТ алкоксиамины на основе нитроксилов имидазолинового ряда с объемными спироциклическими фрагментами в положениях 2 или 5 имидазольного кольца. Обнаружено, что полимеризация ММА протекает в контролируемом режиме до 55% превращения мономера, и полученный полимер способен инициировать полимеризацию СТ (табл. 2). Установлено, что доля «живых» цепей при использовании АА имидазолинового ряда составляет 90%, также определены константы скорости гомолиза АА и вклад побочных реакций.

В недавних трудах китайских ученых [259] исследовалась фотоиндуцированная NMRP MMA при комнатной температуре с использованием светочувствительных нитроксилов на основе ТЕМПО с различными хромофорными группами (бензофенон, нафталин и хинолин) (табл. 2). Контролируемый характер полимеризации подтверждается возможностью проведения постполимеризации MMA.

Значительный прорыв в контроле полимеризации метакрилатов произошел при разработке регулятора нового поколения – Dispolreg 007. Данный АА оказался надежным и легко доступным регулятором полимеризации ММА, СТ, БМА как в растворе, так и в дисперсной среде [308, 336-339]. Dispolreg 007 позволяет осуществлять эффективный контроль над ММ для ПММА за счет отсутствия реакции диспропорционирования во временном масштабе (табл.2). Кроме того, в присутствии Dispolreg 007 возможно осуществление сополимеризации (статистической, градиентной и блочной) как в растворе, так и в дисперсной среде [337-340]. На основе выделенных макроинициаторов синтезированы блок-сополимеры ПММА с БА, СТ, бензилметакрилатом, а также ПС с ММА с хорошим контролем [337] и ПММА с БМА [338]. В работе [341], комбинируя квантово-химические расчеты, математическое моделирование и экспериментальные данные, авторы провели сравнение Dispolreg 007 с такими нитроксилами, как SG1 и DPAIO. Показано, что в случае Dispolreg 007 реакция диспропорционирования за счет переноса  $\beta$ -Н минимизирована, и лишь небольшие количества полимеров с концевой двойной связью образуются в основном при высокой конверсии мономеров (> 80%). Наиболее детально проблемы полимеризации широкого круга мономеров в условиях NMRP изложены в современных обзорах [34, 37].

Еще одной значимой проблемой NMRP является синтез винилхлорида (BX). В использованием алкоксиамина BlocBuilder осуществлен последние годы с синтез поливинилхлорида (ПВХ) при низкой температуре (30 и 42°С) [342]. В данной работе исследовали влияние природы растворителя, соотношения мономера и растворителя, температуры полимеризации. Полученный ПВХ был охарактеризован с помощью ЯМРспектроскопии и ГПХ. Методом ЯМР выявлено, что ПВХ содержит небольшое количество структурных дефектов, при этом наличие функциональных групп на конце цепи SG1 составляет порядка 91%. С целью доказательства наличия «живых» цепей были проведены эксперименты по удлинению цепи с ВХ, ММА и смесью мономеров (90% ММА и 10% СТ). Однако авторы предполагают. что контролируемый процесс полимеризации реализуется не путем осуществления «классического» равновесия активации-дезактивации, а через механизм дегидрохлорирования, который опосредован SG1. Данная точка зрения на механизм подтверждена квантово-химическими расчетами, которые показали, что энергия диссоциации связи С-О в алкоксиамине ПВХ-SG1 имеет высокие значения. Суммарно проблемы контролируемой радикальной полимеризации ВХ различными методами, с которыми читатель может всесторонне ознакомится, обобщены в обзорной работе [343].

Описанные в данном кратком обзоре закономерности не могут охватить всех важных аспектов практического использования методов КРП с участием нитроксильных радикалов и АА. Действительно, в отличие от ATRP и RAFT функционализация с применением NMRP менее изучена [32]. Разрабатываются два пути модификации полимеров, содержащих C - Oнитроксильные фрагменты: радикальный ПУТЬ за счёт лабильной связи макроалкоксиаминов и путь полимераналогичных превращений за счет функциональных групп как полимерной цепочки, так и алкоксиаминового звена. На схеме 16 проиллюстрированы основные способы преобразования концевых групп с использованием технологии NMRP.



Схема 16. Способы функционализации концевых групп макроалкоксиаминов в технологии NMRP [32].

Отметим, что в присутствии нитроксилов и АА синтезируются не только гомо-, статистические и диблок-сополимеры [344, 345], но также возможно осуществление терполимеризации с образованием сополимеров различного строения, в том числе градиентных [346-348]. Современные нитроксилы и АА позволяют получать блок-сополимеры, обладающие антимикробным действием [349], биоматериалы, в частности биоконьюгаты [61, 69, 70, 73, 75, 350, 351]. Кроме того, полимеры, получаемые с помощью NMRP технологии, находят и промышленное применение [76, 79].

Так, в течение 20-ти лет научный коллектив Р. Tordo при сотрудничестве с компанией Arkema разрабатывали технологию КРП на основе нитроксилов и алкокиаминов. В результате многолетних исследований был создан алкоксиамин BlocBuilder® и синтезирован большой спектр полимерных материалов на его основе. В настоящее время линейка рыночных продуктов компании Arkema, полученных по технологии КРП, состоит из трех основных позиций: инициатор/регулятор BlocBuilder<sup>®</sup>, предлагаемый производителей для полимеров, макроинициаторы Flexibloc® и триблок-сополимер Nanostrength®. Flexibloc® – это телехелатный полимер, имеющий концевые функциональные группы, который может быть реактивирован при соответствующих условиях КРП. Nanostrength® – триблок-сополимер ПММА-б-ПБА-б-ПММА. Несмешиваемость двух типов блоков данного сополимера обеспечивает их самосборку, при этом мягкие домены, гарантируют высокую липкость и низкотемпературную эластичность, жесткие домены обеспечивают сцепление и улучшенные механические свойства. Фирмой разработано несколько типов блок-сополимеров Nanostrength®, отличающихся между собой долей твердого домена ПММА и мягкого домена ПБА, молекулярной массой и наличием различных функциональных групп (-СООН, -ОН, эпоксидной группы и др.), в том числе были разработаны гидрофильные блок-сополимеры. Данные триблок-сополимеры обладают высокой клеящей способностью, стойкостью к УФизлучению и окислительной деградации. Они используются для разработки клеев, покрытий, композитов, которые применяются как высокоэффективные модификаторы эпоксидной смолы, сшивающих агентов и компатибилизаторов для термореактивных и термопластичных полимеров. Ожидается, что акриловые блок-сополимеры Nanostrength® найдут применение в косметической индустрии, для создания поверхностных покрытий и в электронике. В этой связи компания Arkema продемонстрировала осуществимость синтеза Nanostrength® блоксополимеров в промышленном масштабе на пилотной установке в Моне (Франция). Кроме того, дочерняя компания Arkema Altuglas® International, используя технологию КРП, создала наноструктурированное листовое стекло на основе ПММА, получаемое по технологии BlocBuilder® (марка Altuglas® ShieldUp). Листовой ПММА обладает более высокой ударопрочностью (даже при высоких температурах), высокой прозрачностью и химической стойкостью, в сочетании с ключевыми свойствами традиционного ПММА, такими как легкость и гибкость. Данный продукт предполагают использовать для остекления автомобилей, в частности литья панорамных крыш [76, 79].

Кроме того в 2003 году «EFKA Additives», дочерняя компания Ciba (сейчас BASF), разработала и ввела в использование NOR-регулятор (Nitroxide Regulator), позволяющей синтезировать и коммерциализировать ряд пигментных диспергаторов на основе блоксополимеров. Данные диспергаторы обладают усовершенствованными реологическими свойствами, стабильностью и улучшенными красящими свойствами. Благодаря опыту Ciba в области дизайна пигментных диспергаторов, в настоящее время BASF предлагает ассортимент акриловых добавок для красок и покрытий на основе органорастворимых (EFKA® PX, 9 продуктов) и водорастворимых блок-сополимеров (Dispex® Ultra PX, 2 продукта).

Таким образом, АА весьма эффективны как медиаторы полимеризации, причем строение нитроксильного радикала, входящего в состав алкоксиамина, оказывает определяющее влияние и на кинетические параметры процесса, и на молекулярно-массовые характеристики синтезируемых полимеров. Несомненно, что с практической точки зрения, актуальной задачей синтетической химии полимеров является разработка эффективных методов проведения КРП в более мягком температурном режиме, приемлемом для радикальной полимеризации виниловых мономеров в условиях промышленного синтеза (<100°C). При этом особое внимание должно уделяться разработке алкоксиаминов, не вступающих в побочные реакции при обратимом ингибировании, а также способных эффективно регулировать полимеризацию мономеров различного строения.

62

### ГЛАВА 2. РЕЗУЛЬТАТЫ ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Как отмечалось в литературном обзоре, в последние годы в развитии концепции КРП с участием нитроксилов и АА наметилась четкая тенденция к поиску новых пространственнозатрудненных радикалов, которые, в отличие от производных ТЕМПО, позволяют проводить NMRP в более мягком температурном интервале (<100°С) [270-308]. Весьма эффективным оказался подход, заключающийся во введении объемных заместителей в α-положение к >N-O• группе, например, спиро-структур [270-273] или силилоксиалкильных групп [274, 275] в пиперидиновые нитроксилы, а также в синтезе новых стерически затрудненных нитроксилов, таких как SG1 [280], 1,1-диадамантилнитроксил [304] и бис-нитроксил [305] и др. [306-308] Однако не только стерические эффекты групп, введенных в нитроксильные радикалы, влияют на константы скорости диссоциации АА и процесс полимеризации в целом. Особую роль оказывают: полярный эффект, в том числе дальний полярный эффект; «зонированный» стерический эффект («levelled steric effect»); конформация и размер кольца нитроксильного фрагмента; возможность образования внутримолекулярной водородной связи, данные эффекты достаточно подробно рассмотрены в обзоре [31]. Эффективность агентов NMRP напрямую обусловлена не только кинетическими параметрами распада алкоксиаминов, введенных в процесс или образующихся in situ, но и их стабильностью при определенных условиях полимеризации, то есть вероятностью реализации внутримолекулярного и межмолекулярного диспропорционирования. В ряде недавних исследований коллег из Новосибирского института органической химии им. Н.Н. Ворожцова Сибирского отделения Российской академии были разработаны методики синтеза нитроксильных радикалов имидазолинового ряда, которые могут являться эффективными агентами NMRP [249, 352] и детально исследована кинетика разложения низкомолекулярных алкоксиаминов на основе нитроксилов данного типа [250].

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

С целью поиска новых эффективных регуляторов на основе нитроксильных радикалов и установления закономерностей контролируемого синтеза макромолекул в зависимости от структуры нитроксильного радикала нами была изучена полимеризация СТ в присутствии нитроксилов имидазолинового ряда, содержащих различные пространственно-затрудненные группы в положениях 2, 4 и 5, а именно: 2,2,4,5,5-пентаметил-2,5-дигидроимидазол-1-оксила (1), 4,5,5-триметил-2,2-диэтил-2,5-дигидроимидазол-1-оксила (2), 2,2,5,5-тетраметил-4-фенил-2,5-дигидроимидазол-1-оксила (3), 2,2,5-триметил-4,5-дифенил-2,5-дигидроимидазол-1-оксила (4) и 2-метил-2,3-дифенил-1,4-диаза-спиро[4.5]дека-3-ен-1-оксила (5), 2,2,5,5-тетраметил-4-



фенил-2,5-дигидроимидазол-3-оксид-1-оксила (6), формулы которых приведены на схеме 17:1

Схема 17. Структуры нитроксильных радикалов имидазолинового ряда, используемых в исследовании.

В работах [249, 353-356] при проведении полимеризации СТ в присутствии некоторых нитроксилов дигидроимидазольного ряда на примере инициатора ДАК экспериментально установлено, что оптимальными условиями контролируемого процесса являются температура 120°С и высокая концентрация нитроксила по отношению к мономеру (1.5:100). Так, в присутствии нитроксилов 2, 3, и 5 было установлено, что в выбранных условиях возможно получение полимеров с *D*= 1.23 -1.40. Однако в данных исследованиях не было проведено каких-либо практических подтверждений связи закономерностей процесса со строением исследуемых объектов. Так, в случае инициирования ДАК не прослеживается четкая зависимость скорости полимеризации ОТ структуры исследуемых имидазолиновых нитроксилов, при этом с увеличением степени превращения мономера наблюдаются отклонения экспериментальных значений  $M_n$  от теоретически рассчитанных [353-356].

Установленные факты нуждаются в более детальном пояснении и понимании. В этой была поставлена цель установления взаимосвязи кинетических связи параметров полимеризации и молекулярно-массовых характеристик ПС, получаемого при участии широкого ряда нитроксилов имидазолинового ряда, с их строением [357]. В качестве инициатора был выбран ПБ. Предпочтение данному инициатору отдавалось с точки зрения наибольшего соответствия оптимального рабочего температурного его интервала температурным условиям проведения контролируемых процессов в отличие от ДАК. Так, для ДАК при 120°С становится существенным «эффект клетки», определяющий эффективность инициатора и выход первичных радикалов из «клетки», а, следовательно, способность образующихся радикалов к взаимодействию с нитроксильными радикалами с образованием алкоксиаминов in situ в процессе полимеризации, либо инициированию полимеризации. Причина выбора ПБ, обусловлена еще и разной реакционной способностью первичных радикалов, образующихся при распаде инициаторов ПБ и ДАК. Так, в работе [358] на

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> Соединения любезно предоставлены сотрудниками Новосибирского института органической химии им. Н.Н. Ворожцова Сибирского отделения Российской академии наук к.х.н И.А. Кирилюком, к.х.н. И.Ф. Журко и д.х.н. И.А. Григорьевым.

основании проведенного кинетического анализа образования АА было показано, что в случае органических пероксидов и азонитрилов могут формироваться отличающиеся по своей структуре АА. При образовании на основе ПБ алкоксиамины содержат в своем составе как минимум одно звено мономера, в отличие от ДАК, где превалируют первичные аддукты цианоизопропильного и нитроксильного радикалов, для которых наиболее вероятна реализация внутримолекулярного переноса атома водорода [250, 318].

Необходимо отметить некоторые особенности полимеризации СТ в присутствии данных нитроксилов и перацильного инициатора ПБ. На начальном этапе во всех случаях наблюдаются периоды индукции от ~4 до 10 ч, которые увеличиваются в ряду  $4 < 5 < 3 < 2 \approx 1$  (рис. 4). Поскольку период полураспада ПБ при 120°С составляют 3 минуты [359], то можно утверждать, что инициатор в выбранных условиях полностью расходуются уже через 30 мин ( $\geq 10$  периодов полураспада) после начала процесса. Таким образом, образование ПС после указанного времени ( $t_i$ ) непосредственно связано с участием в его синтезе как АА, которые образуются в полимеризационной системе (*in situ*) за счет рекомбинации нитроксилов с радикалами, содержащими фрагмент инициатора, так и АА с макрорадикалами, возникающими в процессе самоинициирования полимеризации СТ.



**Рис. 4.** Зависимость ln([M]o/[M]) от времени при полимеризации стирола, инициируемой ПБ при 120°C в присутствии нитроксилов **1-5** (*a*) и **3**, **6** (*б*). Соотношение концентраций компонентов системы: [CT]<sub>0</sub> = 8.71 моль/л, [CT]<sub>0</sub>:[ПБ]<sub>0</sub>:[нитроксил]<sub>0</sub> = 100:1:1.5.

Изученные процессы полимеризации можно описать кинетическим уравнением первого порядка по мономеру (рис. 4 *a*). Представленные зависимости ln([M]<sub>o</sub>/[M]) от времени имеют линейный характер до глубоких степеней превращения (~70 %), что указывает на постоянную концентрацию растущих радикалов и является косвенным свидетельством контролируемого характера полимеризации стирола в присутствии нитроксилов имидазолинового ряда.

Полученные экспериментальные данные свидетельствуют о том, что при инициировании ПБ скорость полимеризации СТ слабо зависит от строения заместителей в имидазолиновых нитроксилах, хотя и несколько снижается в ряду:  $4>5>3\approx2\approx1$ . При этом сравнение углов наклона прямых, соответствующих нитроксилам 1 и 3 на рис. 4 *a*, свидетельствует, что введение фенильного кольца в положение 4 не сказывается на скорости полимеризации СТ. Таким образом, как и в случае производных ТЕМПО, «дальний» стерический эффект не наблюдается [266, 267]. 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).

Некоторый рост скорости полимеризации при использовании нитроксилов 4 и 5 может быть обусловлен возрастанием констант скорости диссоциации образующихся *in situ* AA ( $k_d$ ), а также снижением констант скорости рекомбинации нитроксилов и радикалов роста ( $k_c$ ) за счет стерических препятствий, создаваемых объемными группами. Действительно, в ряде работ на примере AA различного строения показано, что увеличение объема групп, находящихся в *а*-положении по отношению к нитроксильному фрагменту, приводит к значительному росту констант скорости диссоциации подобных AA ( $k_d$ ) [249, 275, 279, 280, 352] и снижению константы скорости рекомбинации стабильного нитроксила с макрорадикалом роста ( $k_c$ ) [249, 274, 275, 360].

Уменьшение скорости полимеризации в присутствии пространственно-затрудненного нитроксила 5, по сравнению с 4, вероятно, обусловлено рядом причин. В частности, данное обстоятельство может быть связано с так называемым «зонированным» стерическим эффектом [361]. Этот эффект заключается в том, что константы диссоциации AA немонотонно изменяются с увеличением объема заместителей нитроксильного фрагмента. Для заместителей очень большого размера  $k_d$  практически не возрастают или могут уменьшаться. Другое объяснение наблюдаемого эффекта может заключаться в протекании побочных реакций распада AA, например, внутримолекулярного и межмолекулярного диспропорционирования (схема 18) [250, 318], в результате чего понижается общая концентрация нитроксила и AA, увеличивается скорость процесса.



Схема 18. Схемы реакций внутримолекулярного Н-переноса в АА и межмолекулярного диспропорционирования нитроксильного и алкильного радикалов.

Контролируемая полимеризация в присутствии бикомпонентной системы (радикальный инициатор : нитрксил) описывается уравнением 1 [362]:

$$\ln([M]_o / [M]) = k_p K(2f[I]_o / [> NO•]_o - 2f[I]_o) \times t$$
(1)

где  $[M]_{\circ}$  и [M] – начальная и текущие концентрации мономера,  $[I]_{\circ}$  – начальная концентрация ПБ, f - эффективность инициирования,  $K = k_d / k_c$ ,  $[>NO\bullet]_{\circ}$ - начальная концентрация нитроксильного радикала.

На основании уравнения 1 из тангенса угла наклона кривой  $\ln([M]_{o}/[M])$  от времени были оценены значения констант равновесной диссоциации  $K=k_d/k_c$  (табл. 3). В расчетах использовались значения  $k_p$ , найденные из выражения  $k_p = 10^7 \times \exp(-30580/\text{RT})$  [363] Эффективность инициирования в расчетах принималась равной 0.5, т.к. в рабочем температурном диапазоне ПБ 90-100°С ее значения не превышают 0.7, при увеличении температуры выше этих пределов существенным становиться эффект клетки и эффективность падает до 0.5 [364]. Расчет *К* проводился на прямолинейном участке графика, который соответствует степени превращения мономера до 40%, коэффициенты корреляции составляли 0.93-0.99. Независимо от структуры исследуемых имидазолиновых нитроксилов, константы равновесных диссоциаций для различных АА, синтезированных *in situ* одного порядка, хотя и несколько выше стандартных значений для ТЕМПО и ТІРNO (табл. 3).

**Таблица 3.** Константа равновесной диссоциации ( $K = k_d/k_c$ ) для различных нитроксилов при полимеризации стирола в при температуре 120°С.

АА (нитроксил)	K/моль·л <sup>-1</sup>
$\text{TEMIO}^a$	2.1×10 <sup>-11</sup>
$TEM\Pi O^a$	$2.1 \times 10^{-12}$
TIPNO <sup>a</sup>	4.02×10 <sup>-9</sup>
$TIPNO^{a}$	$4.01 \times 10^{-10}$
$SG1^a$	$1.15 \times 10^{-9}$
$SG1^a$	$9.8 \times 10^{-10}$
$SG1^{a,b}$	$1.2 \times 10^{-8}$
$1^b$	6×10 <sup>-9</sup>
$2^b$	7×10 <sup>-9</sup>
$3^b$	7×10 <sup>-9</sup>
$4^{b}$	9×10 <sup>-9</sup>
5 <sup><i>b</i></sup>	9×10 <sup>-9</sup>

<sup>*а*</sup> литературные данные [365];

<sup>b</sup> данные получены на основании уравнения, приведенного в работе [362].

В целом ошибка определения константы равновесия графическими методами на основании кинетических данных может составлять не только целочисленные значения, но и отличаться на *порядок*. Действительно, в работе [365] (табл. 3) приведены различные значения констант равновесной диссоциации для ТЕМПО, TIPNO и SG1, определенные различными методами при одинаковых условиях. Обращает внимание на себя тот факт, что значения *K* для SG1, рассчитанные на основании приведенного уравнения в работе [362], завышены на порядок

по сравнению с реальными значениями (табл. 3). В соответствии с этим, полученные нами данные для нитроксилов имидазолинового ряда носят лишь *оценочный характер*, поскольку истинные значения K могут существенно отличаться и составлять более низкие величины. Отметим, что при высоких температурах существенный вклад может вносить термическое самоинициирование СТ, а следовательно, скорость полимеризации не будет зависеть от константы равновесной диссоциации [366], однако, предложенный подход широко применяется в научной практике при оценке K при высоких температурах (100-120°C) [362, 365].

Среднечисленные молекулярные массы синтезируемых полимеров в присутствии ПБ при концентрации нитроксилов 1.5 мол.% линейно возрастают с конверсией мономера (рис. 5 *a*) и хорошо совпадают с теоретически рассчитанными значениями *M<sub>n</sub>* (уравнение 2):

$$M_{n,meop} = M_{CT} \frac{[M]_O - [M]}{2f[I]_O}$$
(2)

где  $M_{CT}$  – молекулярная масса мономерного звена стирола, [I]<sub>о</sub> – начальная концентрация ПБ, f - эффективность инициирования (0.5).

При этом во всех случаях представленные зависимости экстраполируются к нулю, что свидетельствует о пофрагментарном росте цепи в присутствии выбранных нитроксилов и достаточно хорошей корреляции с «идеальными» условиями контролируемого процесса.



**Рис. 5.** Зависимость экспериментальных и теоретически рассчитанных  $M_n$  ПС (*a*) и коэффициентов полидисперсности образцов (*б*) от конверсии мономера. ПС, синтезирован в присутствии нитроксилов 1-5 и ПБ при 120°С, соотношение концентраций компонентов системы: [CT]<sub>0</sub>= 8.71 моль/л, [CT]<sub>0</sub>:[ПБ]<sub>0</sub>:[нитроксил]<sub>0</sub> = 100:1:1.5.

Значения коэффициентов полидисперсности ПС, полученных в присутствии нитроксилов имидазолинового ряда, достаточно низкие, хотя для нитроксилов 1-3 несколько увеличиваются после 20 %-ного превращения мономера (рис. 5 б). При этом наблюдается корреляция между коэффициентами полидисперсности полистирола и скоростью синтеза

последнего. Наименьшими значениями коэффициентов полидисперсности (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 ПС в присутствии ПБ и пространственно-затрудненных нитроксилов 4 и 5.

Неопровержимым доказательством полимеризации в контролируемом режиме с использованием выбранных нитроксилов является возможность осуществления постполимеризации. Процесс проводили при 120°C в присутствии макроинициаторов, полученных с использованием нитроксилов 1-5. В результате постполимеризации образовался полимер, имеющий ММ больше, чем у исходного полимера (табл. 4). Во всех случаях кривые ММР постполимеров являются унимодальными, и их мода смещается в область более высоких молекулярных масс по сравнению с исходными образцами (рис. 6).



Рис. 6. Кривые ММР образцов постполимеров ПС (кривые 2, 4), синтезированных при 120°С. Макроинициаторы (кривые 1, 3) получали в присутствии ПБ и соотношении концентраций компонентов: [СТ]<sub>0</sub>= 8.71 моль/л, [СТ]<sub>0</sub>:[ПБ]<sub>0</sub>:[нитроксил]<sub>0</sub>= 100:1:1.5. *1*, 2 – в присутствии нитроксила 2; 3, 4 – в присутствии нитроксила 3. Конверсия (%): *1* – 73, 2 – 47, 3 – 43, 4 – 62. Кривые нормированы на конверсию.

**Таблица 4.** Молекулярно-массовые характеристики ПС-макроинициаторов\* и постполимеров, синтезированных при 120°С.

№ п.п.	Нитро- ксил	<i>t</i> /ч	Конверсия/ %	$M_n \underset{3}{\times} 10^{-1}$	Đ
1*	1	50	69	6.3	1.35
2		14	45	10.4	1.43
3*	2	50	73	7.9	1.26
4		14	47	11.0	1.30
5*	3	30	43	4.1	1.27
6		14	62	7.5	1.31
7*	4	30	69	6.9	1.63
8		14	41	11.7	1.72
9*	5	30	63	6.3	1.43
10		14	43	8.1	1.42

Причем кривые ММР инициирующих полимеров и постполимеров имеют непересекающиеся области, то есть в постполимерах отсутствуют низкомолекулярные фракции инициирующих полимеров. Коэффициенты полидисперсности постполимеров, полученных в присутствии нитроксилов **1-3**, достаточно низкие (1.3-1.4) и соизмеримы со значениями полидисперсности макроинициаторов (табл. 4). Это говорит о том, что длина всех цепей, входящих в состав инициирующих полимеров, увеличилась за счет присоединения новых звеньев мономера. При проведении постполимеризации с участием макроинициатора на основе 4 получается образец с несколько более высокими значениями *D* (~1.7), чем у исходного полимера (табл. 4, строки 7, 8). Возможно, это обусловлено «мертвым» полимером, образующимся в исходном ПС в процессе синтеза за счет гибели АА по моно- и бимолекулярным реакциям [250, 318].

Следует отметить отличие закономерностей полимеризации СТ в присутствии нитроксила **6**, структурного аналога **3**, который в положении 3 содержит нитронильную группу, обладающую электроноакцепторными свойствами. Так, при первоначальном скрининге полимеризации СТ в различных условиях в присутствии данного нитроксила установлено, что он менее эффективно влияет на процесс полимеризации СТ (табл. 5 и 6).

**Таблица 5.** Молекулярно-массовые характеристики ПС, синтезированных в присутствии традиционных инициаторов.  $[CT]_0 = 8.71$  моль/л, соотношение  $[CT]_0$ : [Инициатор] $_0 = 100:1$ .

№ п.п	Инициатор	T/°C	<i>t</i> /ч	Конверсия/%	$M_n \times 10^{-3}$	$M_w \!  imes 10^{-3}$	Đ
1	ПБ	90	2.0	90	24.1	61.5	2.55
2	ПБ	110	1.0	92	18.4	58.9	3.20
3	ПБ	120	1.0	91	14.0	49.0	3.50
4	ДАК	70	8.0	100	45.2	225.1	4.98
5	ДАК	90	1.3	87	17.6	64.5	3.67
6	ДАК	110	4.3	85	15.9	81.4	5.12
7	ДАК	120	2.0	69	5.8	48.1	8.30

**Таблица 6.** Молекулярно-массовые характеристики ПС, синтезированного в присутствии нитроксила 6 и различных инициаторов.  $[CT]_O = 8.71 \text{ моль/л}$ , соотношение  $[CT]_O$ :  $[Инициатор]_O$ :  $[Нитроксил]_O = 100:1:1.5$ .

№ <sup>а</sup> п.п.	Инициатор	T/°C	<i>t</i> /ч	Конверсия/%	$M_n \times 10^{-3}$	$M_{w} \times 10^{-3}$	Đ
1	ПБ	90	100	42	33.0	103.0	3.12
2	ПБ	110	100	64	10.0	43.0	4.30
3	ПБ	120	0.5	19	21.8	44.4	2.04
					$22.8^{a}$	45.5 <sup><i>a</i></sup>	$2.00^{a}$
4	ПБ	120	25	65	11.4	27.0	2.37
					$11.4^{a}$	$26.3^{a}$	2.31 <sup><i>a</i></sup>
5	ПБ	120	50	81	6.6	17.3	2.62
6	ДАК	70	100	39	32.0	77.0	2.41
7	ДАК	90	100	21	27.0	48.0	1.78
8	ДАК	110	100	50	5.4	10.2	1.88
9	ДАК	120	2.5	18	4.6	6.8	1.48
10	ДАК	120	10	39	5.5	8.1	1.47
11	ДАК	120	40	99	5.5	8.4	1.51

<sup>*а*</sup> Данные представлены для образцов, подверженных разложению в присутствии кислорода воздуха.

Как видно из данных таблиц, нитронил-нитроксил в широком температурном интервале в присутствии различных инициаторов ингибирует процесс полимеризации СТ, при этом

полидисперсность образцов ПС, полученных в присутствии нитроксила 6, достаточно высокая (табл. 6). В случае использования ДАК как инициатора и нитроксила 6 образцы ПС получаются более узкодисперсными по сравнению с ПБ, но *D* в данном случае в среднем составляет 1.47-1.88 по сравнению с нитроксилом **3** (*D*=1.24-1.28) [356, 356]. Кроме того, ПС, полученный в присутствии 6 и ДАК при температуре 120°С, имеет постоянные значения ММ (табл. 6, строки 9-11) во всем интервале превращения мономера. Таким образом, введение электроноакцепторной нитронильной группы В структуру нитроксила приводит к неэффективности процесса обратимого ингибирования в присутствии нитроксила 6, что, вероятнее всего, связано с реакций гибели образующихся in situ алкоксиаминов по внутримолекулярному механизму с или реализацией межмолекулярного диспропорционирования между радикалами роста и нитронил-нитроксилом.

В приложениях 1а и 16 приведены <sup>1</sup>Н-ЯМР спектры продуктов модельных реакций нитроксила 6 с ДАК и ПБ соответственно. Действительно, при анализе продуктов реакций нитроксила 6 и инициаторов в среде толуола методом тонкослойной хроматографии, в случае ДАК было показано, что образуется одно вещество, в отличие от нескольких продуктов реакции данного нитроксила с ПБ. По расположению полос поглощения и соотношению интегральных площадей сигналов установлено, что в случае 6 и ДАК образуется АА, образующийся при взаимодействии цианизопропильных радикалов с нитроксильным фрагментом, при этом не наблюдалось присоединения активных радикалов по нитронильной группе, находящейся в положении 3 имидазолинового нитроксила (приложение 1 а).

Выделить в индивидуальном состоянии продукты реакции **6** с ПБ не удалось. Нами была проанализирована неразделенная смесь данных веществ методом <sup>1</sup>Н-ЯМР, спектр которого представлен в **приложении 16.** Как видно из спектра, в данном случае формируются два предположительных АА на основе нитроксила **6** и фенильных либо бензильных радикалов, которые образуются при отрыве атома водорода от растворителя. Однако в связи с анализом «сырой» смеси говорить об однозначности структур данного типа (возможности присоединения радикалов как по нитроксильной группе, так и по нитронильной) не приходится, поскольку нельзя проинтегрировать и четко соотнести сигналы определённым протонам.

С целью более детального анализа нами была исследована кинетика полимеризации СТ, инициируемая ПБ (1 мол. %) в присутствии нитрона 6 при температуре 120°С. В отличие от полимеризации с участием нитроксила 3 установлено, что нитронил-нитроксил 6 в меньшей степени ингибирует полимеризационный процесс, о чем свидетельствует отсутствие индукционного периода и более высокая скорость полимеризации в первые три часа (рис. 4  $\delta$ ). Это указывает на то, что рекомбинация нитронил-нитроксильного радикала с радикалами, образованными в результате распада инициатора или самоинициирования, протекает менее

эффективно, чем для нитроксила 3, при этом на кинетической кривой можно выделить две области (рис. 4 б). На первом участке до 40%-ной конверсии (первые 3 часа) процесс протекает с высокой скоростью. В дальнейшем в результате накопления продуктов взаимодействия 6 с ПБ или мономером, наблюдается снижение скорости полимеризации СТ.

Несколько неожиданными оказались результаты по влиянию 6 на молекулярно-массовые характеристики ПС. Установлено, что в первоначальный момент времени образуется высокомолекулярный ПС (23000 Da), с увеличением конверсии среднечисленная ММ ПС резко уменьшается (рис. 7). При этом полидисперсность ПС возрастает с увеличением степени превращения мономера (рис. 7). Кривые ММР четко демонстрирую образование продукта с бимодальным распределением по молекулярным массам на второй стадии полимеризации (рис. 8).



полидисперсности образцов конверсии мономера. ПС синтезирован в присутствии нитроксила 6 при 120°С, соотношение концентраций компонентов системы: [СТ]<sub>0</sub>= 8.71 [СТ]<sub>0</sub>:[ПБ]<sub>0</sub>:[нитроксил]<sub>0</sub> моль/л, 100:1:1.5.



**Рис.** 7. Зависимость  $M_n$  ПС и коэффициентов **Рис. 8.** Кривые ММР образцов ПС, синтезированных при 120°С в присутствии ПБ и 6, соотношение концентраций компонентов:  $[CT]_0 =$ 8.71 моль/л, [CT]<sub>0</sub>:[ПБ]<sub>0</sub>:[нитроксил]<sub>0</sub> = 100:1:1.5. Конверсия (%): 1 – 9%, 2 – 19%, 3 – 27%, 4 – 48%, 5-59%, 6-70%, 7-81%. Кривые нормированы на конверсию.

Как кинетические данные, так молекулярно-массовые характеристики И свидетельствуют о том, что в случае наличия нитронильной группы в структуре имидазолинового нитроксила процесс реализуется по двум разным механизмам, отличным от NMRP. В приложении 2 приведены <sup>1</sup>Н-ЯМР спектры продуктов реакции 6 с ПБ в среде СТ. Как видно из данного материала на низких степенях превращения мономера образуется АА со стирольным фрагментом в своей структуре. В течение процесса АА расходуется на инициирование с образованием ПС, а также в процессе полимеризации эффективно происходит внутримолекулярный распад АА или межмолекулярное диспропорционирование радикалов
роста с нитроксильными радикалами с образованием гидроксиламинов. Действительно, на втором спектре в приложении 3 присутствует уширенный сигнал в области 3.6 м.д. (отмечен \*), соответствующий атому водорода гидроксиламина. Таким образом, наличие гидроксиламина обусловливает протекание реакций каталитической передачи цепи и снижение ММ ПС в течение полимеризации [367]. Следует отметить последние работы российских коллег в области полимеризации СТ с участием нитроксилов, содержащих нитронильную группу, в которых авторы предлагают активировать процесс полимеризации за счет реакций 1-3-диполярного присоединения олефинов по нитронильной группе [368]. Данный процесс активации возможен как за счет осуществления реакции ex situ, так и in situ в процессе полимеризации с формированием при присоединении мономера пятичленных гетероциклических соединений – изоксазолидинов. Действительно, процесс 1-3-диполярного присоединения олефинов к нитронам достаточно эффективно реализуется уже при 60°С [369, 370]. Несомненно, протекание такой реакции in situ может отражаться на кинетических закономерностях полимеризации и молекулярно-массовых характеристиках получаемых полимеров. С другой стороны нами отмечалось, что в случае полимеризации СТ в присутствии нитроксилов и радикальных инициаторов ДАК и ПБ образуются разные по структуре алококсиамины (приложения 1 и 2). Так, в присутствии ДАК образуется АА с одним цианизопропильным радикалом, а в случае ПБ детально разделить и установить структуру продуктов синтеза не удалось. Присутствие нитронильной группы в структуре нитроксила предполагает возможность акцептирования активных радикалов с образованием бинитроксила, который в дальнейшем также может участвовать в процессе полимеризации стирола. Методом ЭПР однозначно установить наличие бинитроксила не удалось. Косвенным свидетельством образования бинитроксилов в процессе полимеризации могут служить продукты распада полимеров. Так, в случае образования АА за счет нитроксильной группы фрагмент нитроксила всегда будет находиться на конце цепи, в случае участия бинитроксила может располагаться внутри макромолекулы (схема 19). При распаде данных макромолекул в первом случае ММ не изменится, в случае образования второй структуры будет происходить уменьшение ММ разлагаемого полимера. Процесс разложения полимера, содержащего в своем составе нитроксильный фрагмент, проводили при температуре 130°С в среде диметилсульфоксида (ДМСО) в присутствии кислорода воздуха. Методом ГПХ-анализа установлено (табл. 6, строки 3 и 4), что существенных изменений молекулярно-массовых характеристик разлагаемого полимера не наблюдалось в пределах ошибки эксперимента, что подтверждает отсутствие бинироксилов в указанных условиях полимеризации и наличие либо концевой нитроксильной группы, либо не способных к распаду «мертвых» цепей.



Схема 19. Вероятные структуры АА, образующихся на основе нитроксила 6 и их распад при высоких температурах в присутствии кислорода воздуха.

B полученные данные однозначно свидетельствуют иелом 0 том, что полимеризация СТ в присутствии нитроксилов имидазолинового ряда протекает по механизму NMRP. Показано, что пространственные группы в а-положении по отношению к нитроксильному фрагменту оказывают существенное влияние на кинетические закономерности полимеризации CT молекулярно-массовые характеристики u синтезированных полимеров. Отметим, что стерические затруднения, создаваемые группами в положении 4, практически не влияют на параметры полимеризации, с другой стороны, введение электроноакцепторной нитронильной группы в положения 3 и 4 кардинальным образом меняет сам процесс. Так, в присутствии перацильного инициатора процесс полимеризации протекает в неконтролируемом режиме.

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

Среди перечисленных выше способов проведения NMRP особое место занимают методы, связанные с генерированием стабильных нитроксильных радикалов *in situ* [28, 29]. Ориентированность на данный подход полимеризации, прежде всего, связан с доступностью и низкой себестоимостью используемых для этих целей прекурсоров, которыми, как правило, являются устойчивые органические (реже неорганические) соединения, а также методической

простотой реализации данного подхода и относительно высокой эффективностью процессов КРП с их участием.

В целом следует выделить несколько основных способов формирования стабильных радикалов *in situ*:

- 1) получение стабильных радикалов *непосредственно в результате гомолитического разрыва лабильной ковалентной связи в органических соединениях*, т.е. путем мономолекулярной реакции, происходящей вследствие поглощения энергии при нагревании, УФ-облучении и других воздействиях на молекулы (например, использование различных типов инифертеров и алкоксиаминов). Данный способ проведения КРП детально рассматривался в литературном обзоре;
- образование стабильных радикалов в реакциях гомолитического распада соединений, индуцированных другой реакционноспособной частицей (примером могут служить гидроксиламины, фенолы и металлсодержащие соединения) [367, 371-375];
- 3) получение устойчивых радикалов в ходе протекания в полимеризационной системе *окислительно-восстановительных процессов*, например, таких, как:
  - окисление азотсодержащих соединений, имеющих в своем составе атом азота в сравнительно низкой степени окисления (амины, гидроксиламины [373-377]);
  - восстановление азотсодержащих соединений (нитросоединения, нитрилы и т.п.);
  - бинарные системы на основе окситриазенов и окислителей (оксиды свинца или серебра, органические окислители) [377-384];
- 4) генерирование стабильных радикалов *посредством акцептирования свободных радикалов «спиновыми ловушками»* различного строения (например, нитронами, нитрозо- и нитросоединениями, оксидом азота, пространственно-затрудненными хинонами и т.п.).

Следует отметить, что, несмотря на относительное сходство способов формирования стабильных радикалов, наблюдаются существенные отличия и особенности процессов полимеризации с их участием, которые непосредственно определяются природой применяемой добавки. А один из важных критериев выбора регулятора полимеризации, который определяет перспективу применения КРП с его участием в промышленном масштабе, состоит в его коммерческой доступности. В связи с этим, в основу дальнейших наших исследований легли идеи разработки коммерчески доступных регуляторов полимеризации на основе различных прекурсоров.

Один из наиболее распространенных и достаточно простых в методическом отношении способов синтеза нитроксильных радикалов с высоким выходом заключается в окислении аминов. Действительно, в присутствии окислителей первичные и вторичные амины, в отличие от третичных, могут окисляться с образованием нитроксильных радикалов (схема 20).

В качестве окислителей в реакциях данного типа традиционно используют оксиды некоторых переходных металлов, а также пероксид водорода, перкислоты и некоторые другие окислительные агенты [244].

Схема 20. Окисление первичных и вторичных аминов.

Именно такой подход к синтезу нитроксильных радикалов и AA из вторичных аминов был положен в основу исследований научных коллективов Р. М. Kazmaier, M. K. Georges [385], C. Detrembleur [386-393] и Д.Ф. Гришина [394-398].

В работе Р. М. Kazmaier, М. К. Georges с коллегами применялся *трехстадийный подход*. Первоначально 2,2,6,6 – тетраметилпипиридин (**ТЕМП**) *ex situ* при комнатной температуре окисляли *м*-хлорпербензойной кислотой в течение 5 часов до ТЕМПО с последующим выделением. На втором этапе смесь стирола, ТЕМПО и ПБ при определенном соотношении нагревали до 95°C в течение 3.5 часа с целью синтеза АА. Далее смесь без выделения АА нагревали до 123°C и проводили синтез ПС с низкой полидисперсностью в течение 69 часов (*D*=1.26) [385].

Коллективом под руководством С. Detrembleur несколько позже предложен однореакторный синтез низкомолекулярных АА [386-389]. На первой стадии циклические амины ТЕМП и 2,2,6,6-тетраметил-4-оксопиперидин (ТЕМОП) окисляли в соответствующие различных окислителей нитроксилы с применением (перуксусной кислотой или КНSO<sub>5</sub>•КНSO<sub>4</sub>•К<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>). На второй стадии проводили синтез АА на инициаторе ДАК, либо смеси стирол, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> и FeSO<sub>4</sub> при непосредственном добавлении этих компонентов в реактор и последующем нагревании реакционной смеси до 60°С. На третьей стадии полимеризацию осуществляли как на специально выделенных и очищенных АА, так и в присутствии АА, образующихся *in situ* и не подвергавшихся очистке. Синтез ПС и сополимера СТ-АН проводили при достаточно высоких температурах (выше 100°С). Показано, что независимо от чистоты АА во всех случаях реализуется механизм КРП. При этом предельные степени превращения мономеров достигаются за достаточно короткий промежуток времени (7-24 ч). ММ растет с увеличением степени превращения, а коэффициенты полидисперсности остаются достаточно низкими (*D*=1.40-1.48). На основе данных систем был проведен синтез диблок-сополимеров полиАН-б-ПБА с ММ=69000 и относительно низкими коэффициентами полидисперсности *D*= 1.7 [386-389].

Следующий разработанный подход С. Detrembleur с коллегами заключался в проведении *двухстадийного процесса in situ*. В качестве прекурсоров нитроксильных радикалов применяли алициклические амины (ТЕМП и ТЕМОП), а окислителей - органические перкислоты (перуксусную и *м*-хлорпербензойную кислоты) [390, 391]. Первоначально смесь мономеров, амина и окислителя выдерживали в течение определенного времени при комнатной температуре. В дальнейшем полимеризацию проводили при температуре выше 100°С без дополнительного введения каких-либо специальных инициаторов полимеризации. С помощью предложенного подхода получены сополимеры СТ-АН и СТ-БА с относительно низкими коэффициентами полидисперсности (D=1.40-1.97). Показано, что в случае дополнительного введения в полимеризационную систему ПБ в качестве инициатора скорость полимеризации значительно увеличивается, но степень контроля молекулярно-массовых характеристик при этом понижается (D= 2.0).

Следует отдельно остановиться на работах [392, 393] в которых предложен двухстадийный метод полимеризации in situ с участием олигомерных и полимерных аминов с ММ, варьируемыми в интервале от 650 до 2795 Da. В качестве окислителя использовали перуксусную кислоту. Окисление высокомолекулярных аминов проводили непосредственно в смеси амин-окислитель-мономер при комнатной температуре в течение непродолжительного времени (0.5-1 часа). В дальнейшем процесс полимеризации СТ, а также СТ-АН, БА-СТ-АН осуществляли при повышенных температурах 95-110°С. Авторами данных работ [392, 393] показано, что введение олигомерного радикала в структуру вторичного амина существенным образом сказывается на кинетических параметрах полимеризации и молекулярно-массовых характеристиках ПС и сополимеров СТ-АН, БА-СТ-АН. Отличительной особенностью систем на основе олигомерных (полимерных) аминов является высокая скорость КРП в сравнении с рассмотренными выше низкомолекулярными аминами И низкомолекулярными алкоксиаминами. Так, в случае гомополимеризации СТ до глубокой конверсии (80%) процесс протекает за 9.5 часов при 110°С, а статистическая сополимеризация СТ с АН до 90% превращения мономерной смеси в полимер реализуется всего за 2.3 часа. Установлено, что с ростом конверсии коэффициенты полидисперсности несколько возрастают и составляют значения для ПС от 1.25 до 1.50, для сополимера н-БА-СТ-АН от 1.56 до 1.75 и для сополимеров СТ-АН от 1.44 до 1.88. Реализация NMRP механизма была доказана осуществлением пост-полимеризации СТ при 110°С на заранее выделенном макроинициаторе с *M<sub>n</sub>*= 30000 Da и *Đ*= 1.33. Постполимеризация протекала с высокой скоростью (конверсия 64%) за 4 часа), при этом экспериментальное значение ММ ПС ( $M_n$ = 68000,  $D \sim 1.45$ ) возросло и хорошо соответствовало теоретически рассчитанному.

### 2.2.1. Пространственно-затрудненные алифатические амины в контролируемом синтезе полиметилметакрилата и полистирола

В двухтысячных годах нами одновременно с исследованиями, проводимыми группой С. Detrembleur, был предложен специфичный *одностадийный* подход к синтезу стабильных нитроксильных радикалов *in situ* в полимеризационной системе на основе коммерчески доступных аминов и промышленных инициаторов [394-398]. В качестве объектов исследований нами были выбраны алифатические амины: первичный – *трет*-бутиламин (**ТБА**) и вторичный – ди-*трет*-бутиламин (**ДБА**) и инициаторы: дицетилпероксидикарбонат (**ДПК**) и ПБ. Роль данных инициаторов заключается в одновременном инициировании полимеризации и окислении аминов.

Как отмечалось во введении данного раздела, первичные амины при окислении на одной из стадий способны генерировать нитроксильные радикалы (схема 20). С целью установления влияния ТБА нами исследовались процессы полимеризации СТ в массе, инициируемые ацилпероксидом в присутствии различных концентраций амина (1; 2; 4; 8 мол.%).

Как следует из рис. 9 *а*, введение ТБА в концентрациях от 1.0 до 2.0 мол.% практически не влияет на общую скорость полимеризации.



**Рис. 9.** *а*) Зависимость ln([M]o/[M]) от времени при полимеризации стирола, инициируемой ПБ при 100°С в присутствии ТБА (*1*, *2*, *3*, *4*, *5*). Соотношение концентраций компонентов: [CT]<sub>0</sub> = 8.71 моль/л, [CT]<sub>0</sub>:[ПБ]<sub>0</sub>:[ТБА]<sub>0</sub> =100:1:[ТБА]<sub>0</sub>. Концентрация ТБА (мол.%): *1* – 0; *2* – 1; *3* – 2; *4* – 4; *5* – 8.

6 – инициируемой ДАК при 70°С. Соотношение концентраций компонентов:  $[CT]_0 = 8.71$  моль/л,  $[CT]_0:[ДАК]_0:[TБА]_0 = 100:0.8:4$ .

**б**) Зависимость ММ ПС от конверсии мономера. ПС синтезирован в присутствии ТБА и ПБ при 100°С, соотношение концентраций компонентов системы:  $[CT]_0=8.71$  моль/л,  $[CT]_0:[ПБ]_0:[TБА]_0=100:1:[TБА]_0$ . Концентрация ТБА (мол.%): 1-2; 2-4; 3-8.

Увеличение содержания ТБА до 4.0 и 8.0 мол. % приводит к значительному уменьшению скорости полимеризации. При этом начальная скорость синтеза ПС в присутствии амина в концентрациях от 1.0 до 4.0 мол.% остается достаточно высокой (~30% конверсии за час), однако в дальнейшем процесс протекает с низкой скоростью. В случае введения ТБА в количестве 8.0 мол.%, ингибирующее влияние добавки становится более существенным и проявляется, начиная с низких степеней превращения мономера в полимер.

Анализ начальных участков кинетических кривых по данным дилатометрического метода исследования при 60°С подтвердил, что введение в полимеризационную систему ТБА в различных концентрациях не оказывает существенного влияния на начальную скорость процесса. Скорость синтеза макромолекул хотя и уменьшается, но все же остается соизмеримой со скоростью полимеризации, инициированной ПБ в отсутствие амина (табл. 7).

Мономер	Инициатор (концентрация, мол.%)	Амин	Концентрация амина/ мол.%	Начальная скорость полимеризации ×10 <sup>-4</sup> / моль/(л×с)
	$\Pi\Pi V (0, 1, 1, 2, 2, 2)$	- ПГ А	-	5.5
MMA	ДПК (0.1 МОЛ%)	ДБА ЛБА	0.1	8.5 11 1
		-	-	1.2
		ТБА	1	1.1
		ТБА	2	0.9
		ТБА	4	0.7
		ТБА	8	0.6
$\mathrm{CT}^{\delta}$	ПБ(1.0 мол.%)	ДБА	1	2.3
		ДБА	2	2.3
		ТЕМП	1	2.2
		ТЕМП	2	2.2
		ТЕМОП	1	1.2
		ТЕМОП	2	1.4

Таблица 7. Начальная скорость полимеризации виниловых мономеров в присутствии систем аминокислитель (инициатор).

<sup>а</sup> при температуре 50°С,

<sup>6</sup> при температуре 60°С.

Интересные особенности выявлены при изучении молекулярно-массовых характеристик ПС, синтезированных в присутствии ТБА. Из данных, представленных на рис. 9 б следует, что при концентрациях ТБА от 2 до 4 мол.% кривые зависимости средневязкостной ММ от конверсии имеют два участка и излом, характерный для полимеризационных процессов, протекающих с гель-эффектом. На начальных участках ММ ПС остается практически постоянной, а на глубоких степенях превращения резко возрастает. При введении 8 мол. % амина наблюдается более ярко выраженный рост ММ, при этом зависимость средневязкостной ММ от конверсией линейная. Анализ ММР также свидетельствует, что характер влияния ТБА на молекулярно-массовые характеристики

полимера определяется концентрацией добавки. Так, при введении амина в низких концентрациях (1 мол.%) коэффициенты полидисперсности синтезированного ПС относительно невысоки (табл. 8), и ММР является унимодальным (рис. 10 *a*).

**Таблица 8.** Молекулярно-массовые характеристики полистирола, синтезированного в присутствии алифатических аминов при 100°С, концентрация ПБ – 1 мол.%.

№ п.п.	Амин	Концентрация амина/ мол. %	Конверсия/%	$M_n \times 10^{-3}$	$M_w \times 10^{-3}$	Đ
1	-	-	91	20	42	2.1
2	ТБА		17	28	35	1.3
3		1	43	31	42	1.5
4		1	61	38	62	1.6
5			86	56	107	1.7
6	ТБА	C	28	22	29	1.4
7		2	83	31	113	3.7
8	ТБА		25	20	35	1.8
9		4	48	36	65	1.8
10			66	37	127	3.4
11	ТБА		11	36	50	1.4
12		0	39	53	94	1.7
13		8	54	59	133	2.3
14			70	92	265	2.9
15	ДБА		10	12	17	1.4
16		2	21	13	24	1.9
17			40	21	38	1.9
18			68	25	55	2.2



Рис. 10. Кривые ММР образцов ПС, синтезированных в присутствии ТБА и ПБ при 100°С, соотношение концентраций компонентов полимеризационной системы: [CT]<sub>0</sub>= 8.71 моль/л, а) [CT]<sub>0</sub>:[ПБ]<sub>0</sub>:[нитроксил]<sub>0</sub> = 100:1:1. Конверсия (%): *1* − 17; *2* − 43; *3* − 86.
б) [CT]<sub>0</sub>:[ПБ]<sub>0</sub>:[нитроксил]<sub>0</sub> = 100:1:4. Конверсия (%) *1* − 25; *2* − 48; *3* − 66.

С увеличением концентрации амина кривые ММР, начиная с 40 %-ной конверсии, значительно уширяются и приобретают бимодальный характер (рис. 10 б). Это позволяет предположить, что в данном случае рост цепи параллельно протекает по двум механизмам, что

определено либо участием двух активных центров, либо разными способами обрыва. Кроме того, из табл. 8 видно, что коэффициенты полидисперсности образцов, полученных в присутствии высоких концентраций ТБА (2-8 мол.%), на глубоких степенях превращения превышают аналогичные параметры образцов, синтезированных без добавки.

Описанные закономерности полимеризации СТ в присутствии системы ТБА – ПБ, несомненно, связаны с одновременной реализацией ряда процессов. Теоретически первичные амины при окислении на одной из стадий способны генерировать нитроксильные радикалы (схема 20). Однако методом ЭПР нам не удалось зафиксировать наличие промежуточных нитроксильных радикалов в системе СТ+ПБ+ТБА. Вероятно, это обусловлено тем, что в выбранных условиях возможно протекание ряда процессов с участием амина и ПБ как окислителя с образованием нерадикальных продуктов. В результате осуществления подобных процессов при высоких концентрациях амина происходит полное исчерпание пероксида, и в дальнейшем процесс полимеризации реализуется за счет термического инициирования. Данный факт подтверждается увеличением значений М<sub>п</sub> ПС при введении ТБА по сравнению с ММ образца (табл. 8), синтезированного на ПБ, а также образованием второй моды в ММР ПС при увеличении концентрации ТБА от 1 до 8 мол.% (рис. 11 *a*).



**Рис. 11** *а*) Кривые ММР образцов ПС, синтезированных *1* – в условиях термического инициирование при 100°С, *2*, *3*, *4*, *5* – в присутствии ТБА и ПБ при 100°С. [СТ]<sub>0</sub>= 8.71 моль/л. Концентрация ТБА, мол.%: *1* – 0; *2* – 1; *3* – 2; *4* – 4; *5* – 8. Конверсия, %: *1* – 84; *2* – 86; *3* – 83; *4* – 66; *5* – 70. *б*) Зависимость ММ ПС от конверсии мономера. Инициатор – ДАК (0.8 мол.%). Температура синтеза образцов – 70°С. Концентрация ТБА – 4 мол.%.

Кроме того, особенности полимеризации СТ в присутствии системы ТБА–ПБ вероятнее всего обусловлены протеканием параллельных процессов наряду с окислением ТБА, например, передача цепи, что также приводит к росту полидисперсности образцов. Действительно, при использовании в качестве инициатора ДАК, не способного окислять ТБА, процесс полимеризации протекает несколько иначе. Скорость полимеризации СТ постоянна во всем интервале степеней превращения мономера (рис.9, кривая 6). При этом ММ ПС остается практически неизменной до глубоких степеней превращения (рис. 11 б). Постоянство ММ ПС в течение процесса обусловлено реакцией передачи цепи на ТБА благодаря наличию у последнего подвижных атомов водорода при атоме азота:

$$tBu-NH_2 + mP_n \longrightarrow tBu-NH + mP_n-H.$$

Рассчитанная на основании экспериментальных данных относительная константа передачи полимерной цепи на ТБА составила величину  $5 \times 10^{-4}$  при 70°С. Совершенно очевидно, что аналогичная реакция имеет место и при полимеризации виниловых мономеров в присутствии ТБА и ПБ как инициатора. Однако вследствие протекания в системе других побочных реакций, и в частности окисления (схема 20) и др., вклад реакции передачи цепи становиться менее существенным. Не исключено, что также имеет место накопление и последующее участие в процессе полимеризации ButNO<sub>2</sub>, образующегося при окислении амина ПБ (схема 20).

В целом полученные экспериментальные данные по полимеризации СТ в присутствии системы ТБА – ПБ свидетельствует о том, что ТБА при совместном использовании с ацилпероксидом не оказывает существенного положительного влияния на кинетические параметры полимеризации и молекулярно-массовые характеристики полимеров.

В отличие от ТБА, в случае использования более стерически затрудненного алифатического амина ДБА наблюдается несколько отличные закономерности полимеризации СТ. Действительно, анализ начальных участков кинетических кривых по данным дилатометрического метода при 60°С подтверждает, что введение вторичных аминов наряду с пероксидным инициатором приводит к некоторому увеличению начальной скорости полимеризации СТ (табл. 7). Такое возрастание скорости полимеризации СТ в присутствии ДБА, вероятно, обусловлено дополнительным радикалообразованием в системе за счет взаимодействия амина с пероксидом по реакции одноэлектронного переноса, приводящему к ускоренному распаду последнего [400].

Дифференциальные кинетические кривые полимеризации подтверждают, что введение в систему ДБА в количествах ~ 2.0 - 4.0 мол.% приводит к вырождению гель-эффекта (рис. 12 *a*). Как известно, уменьшение скорости на стадии автоускорения в данном случае возможно как за счет протекания процесса по механизму КРП, так и в результате участия амина в качестве передатчика цепи [399]. Однако детальный анализ полулогарифмических кинетических зависимостей (рис. 12 б) свидетельствует, что при соотношении [ПБ]<sub>0</sub>: [ДБА]<sub>0</sub>=1:1 полимеризация СТ протекает с постоянной скоростью, увеличение концентрации ДБА до 2 мол.% приводит к нелинейной зависимости ln([M]o/[M]) от времени полимеризации, при этом

из рис. 12 б видно, что с течением времени скорость полимеризации снижается, что свидетельствует о реализации реакций обрыва цепей с образованием «мертвых» макромолекул.



Рис. 12. а) Дифференциальные кривые полимеризации СТ, инициируемой ПБ в присутствии ДБА при температуре 100°С. Соотношение концентраций компонентов системы: [CT]<sub>0</sub> = 8.71 моль/л, [CT]<sub>0</sub>:[ПБ]<sub>0</sub>:[ДБА]<sub>0</sub> = 100:1:[X]. Концентрация ДБА (мол.%): *I* − 0, *2* − 1, *3* − 2.
б) Зависимость ln([M]<sub>0</sub>/[M]) от времени при полимеризации стирола, инициируемой ПБ при 100°С в присутствии ДБА. Соотношение концентраций компонентов системы: [CT]<sub>0</sub> = 8.71 моль/л, [CT]<sub>0</sub>:[ПБ]<sub>0</sub>:[ДБА]<sub>0</sub> = 100:1:[X]. Концентрация ДБА (мол.%): *I* − 1, *2* − 2.

При введении в полимеризационную систему ДБА в количестве 2 мол.% наблюдается прямолинейная зависимость MM от конверсии (рис. 13 *a*), что является одним из признаков КРП, при этом с увеличением степени конверсии мода MMP последовательно сдвигается в область больших MM (рис. 13  $\delta$ ). Однако полидисперсность образцов ПС, полученных в присутствии ДБА, сравнительно высокая и возрастает в ходе процесса полимеризации (табл. 8), также заметно существенное уширение кривых MMP. Вероятнее всего, увеличение коэффициента полидисперсности в процессе полимеризации связано с участием амина в ряде побочных процессов (передаче цепи, индуцированного разложения пероксида и т.п.), о которых упоминалось выше.

Наблюдаемые различия в характере влияния первичного и вторичного аминов на кинетику полимеризации СТ коррелируют с результатами исследования указанных систем методом ЭПР. Так, при применении полимеризационной системы СТ+ПБ+ДБА зафиксировано образование триплета с константами расщепления на атоме азота  $a_N$ = 1.55 мТл, принадлежащего ди-*трет*-бутилнитроксилу. Полученные данные позволяют предположить, что образующиеся *in situ* в результате окисления ди-*трет*-бутиламина пероксидным инициатором стабильные нитроксильные радикалы будут принимать непосредственное участие в стадии обрыва макрорадикалов и оказывать влияние на процесс в целом.



Рис. 13. *а*) Зависимость средневязкостной (1, 2) и среднечисленной (3) ММ ПС от конверсии. Условия синтеза: температура 100°С, инициатор – ПБ (1 мол.%). Концентрация ДБА мол.%: 1 – 1, 2, 3 – 2. *б*) Кривые ММР ПС различной конверсии. Условия синтеза: температура 100°С, 1 мол.% ПБ и 2 мол.% ДБА. Конверсия, % : 1 – 10, 2 – 21, 3 – 40, 4 – 68.

Важнейшей характерной чертой КРП является способность выделенных из реакционной смеси полимеров инициировать дальнейшую полимеризацию. С целью проверки инициирующей активности ПС, синтезированного в присутствии 2 мол.% ДБА, был осуществлен синтез блок сополимеров ПС-б-ПММА при температуре 100°С на основе ПСмакроинициаторов (МИ) различной конверсии, молекулярно-массовые характеристики которых приведены в табл. 9. Полученные блок-сополимеры ПС-б-ПММА отмывали от гомополимеров методом последовательной селективной экстракции. При этом использовали θ-растворители для ПС и ПММА: циклогексан и ацетонитрил соответственно, регистрируя полноту удаления гомополимеров методом ИК-спектроскопии. Результаты представлены в табл.9. Видно, что основным продуктом является сополимер, однако велика доля гомополимеров ПС и 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.

Таблица 9. Результаты блок-сополимеризации при 100°С в системах ПС-макроинициатор – ММА

№ п.п.	МИ	Конверсия/ %	Гомо- ПС/ масс. %	Гомо- ПММА/ масс. %	Блок- сополимер / масс.%	$M_n \times 10^{-3}$	Đ	Доля ПС в блок- сополимере/ масс. %
1	ПС-18600	36	35	6	59	43	3.9	59
2	ПС-25200	31	17	15	68	70	5.5	39

Молекулярно-массовые характеристики и ММР продуктов блок-сополимеризации с участием МИ характеризуются рядом особенностей (табл. 9 и рис. 14). Так, ММ образцов блок-

84

сополимеров возрастают по сравнению с ММ исходного МИ. Однако следует отметить, что синтезированные блок-сополимеры имеют достаточно широкую дисперсность по ММ. По данным ΓΠΧ анализа продукта блок-сополимеризации видно (рис. 14), для что фотометрические кривые ММР отличаются по рефрактометрические И форме, это свидетельствует о неоднородности распределения СТ в молекулах разной ММ. При этом больше СТ содержится в молекулах с меньшей ММ. Однако из рисунка также следует, что поглощение, характерное для фенильных групп стирольных звеньев, наблюдается и у существенно более «длинных» макромолекул, чем те, которые содержались в исходном ПС. Этот результат однозначно свидетельствует о том, что процесс блок-сополимеризации протекает несколько сложнее, чем гомополимеризация СТ в присутствии ДБА, на что указывают полимодальные кривые ММР продуктов реакции блок- сополимеризации. Вместе с тем полученные результаты подтверждают то, что молекулы ПС, синтезированного в присутствии ДБА, остаются активными и способными к инициированию полимеризации ММА с образованием блок-сополимеров.



Рис. 14. а) ММР макроинициатора ПС-18600 (1) и образца блок-сополимера ПС-б-ПММА (2, 2'), синтезированного при 100°С на его основе. Кривые получены с рефрактометрическим (1, 2) и УФ-детектором (2').
б) ММР макроинициатора ПС-25200 (1) и образца блок-сополимера ПС-б-ПММА (2, 2'),

синтезированного при 100<sup>°</sup>С на его основе. Кривые получены с рефрактометрическим (1, 2) и УФ-детектором (2').

Как видно из данных по блок-сополимеризации с участием МИ ПС, синтезированных на системе ДБА-ПБ образуются блок сополимеры ПС-б-ПММА с широким ММР распределением. Уширение происходи как за счет образования «мертвого» полимера на стадии синтеза МИ, так гибели макрорадикалов второй И стадии счет реализации реакций на за диспропорционирования в среде MMA [317, 318]. С целью детального понимания протекания процесса блок-сополимеризации нами была изучена гомополимеризация ММА в присутствии системы ДБА-ДПК. Поскольку гомополимеризация ММА протекает с более ярко выраженным

автоускорением, чем СТ, была понижена температура полимеризации до 65°С и в качестве окислителя выбран перэфирный инициатор-окислитель – ДПК.

Установлено, что как и в случае СТ, введение в полимеризационную систему ДБА в количествах, соизмеримых с концентрацией инициатора, приводит к вырождению гель-эффекта при полимеризации MMA (рис. 15 *a*). При более высокой концентрации ДБА (0.25 мол.% и выше) процесс полимеризации при 65°С протекает до некоторого предельного значения конверсии (~40 %), причем быстрое превращение мономера в полимер до конверсии 30% происходит уже за первые 30 мин. Дальнейшее проведение процесса синтеза ПММА в течение 40 часов практически не увеличивает выход полимера – предельная конверсия не превышает 40% (рис. 15 *б*). Однако при использовании данной бинарной системы полимеризации повышение температуры MMA до 100°С дает возможность увеличить выход полимера до 85 % (табл. 10), но при этом ПММА имеет высокое значение *D*.



**Рис. 15.** *а*) Дифференциальные кривые полимеризации ММА, инициируемой ДПК в присутствии ДБА при температуре 65°С. Соотношение концентраций компонентов системы:

[MMA]<sub>0</sub> = 9.45 моль/л, [MMA]<sub>0</sub>:[ДПК]<sub>0</sub>:[ДБА]<sub>0</sub> = 100:0.1:[Х]. Концентрация ДБА (мол.%): *1* – 0, *2* – 0.1, *3* – 0.125.

*б*) Зависимость ln([M]o/[M]) от времени при полимеризации MMA, инициируемой ДПК при 65°С в присутствии ДБА. Соотношение концентраций компонентов системы:

[MMA]<sub>0</sub> = 9.45 моль/л, [MMA]<sub>0</sub>:[ДПК]<sub>0</sub>:[ДБА]<sub>0</sub> = 100:0.1:[X]. Концентрация ДБА (мол.%): *I* – 0, *2* – 0.125, *3* – 0.25.

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 спинаддукта имеет место при использовании именно пероксидного инициатора. В случае применения ДАК как инициатора в присутствии ДБА образование нитроксильных радикалов в

процессе полимеризации не зафиксировано – азосоединения не способны окислять амины до нитроксилов. Кроме того, при полимеризации ММА в присутствии ДАК как инициатора гельэффект вырождается при введении в систему значительно бо́льших количеств ДБА (3-10%), чем в случае ДПК (рис. 16). В данной системе снятие гель-эффекта, вероятно, обусловлено реакцией передачи цепи на ДБА благодаря наличию у последнего подвижного водорода при атоме азота и в меньшей степени за счет атомов водорода метильных групп *трет*-бутильного радикала. Действительно, подавление гель-эффекта за счет введения передатчиков цепи является известным методом регулирования кинетических параметров полимеризации [399].



Рис. 16. Дифференциальные кривые полимеризации ММА, инициируемой ДАК в присутствии ДБА при температуре 65°С. Соотношение концентраций компонентов системы: [MMA]<sub>0</sub> = 9.45 моль/л, [MMA]<sub>0</sub>:[ДАК]<sub>0</sub>:[ДБА]<sub>0</sub> = 100:0.1:[X]. Концентрация ДБА (мол.%): *1* – 0, *2* – 0.01, *3* – 1, *4* – 2, *5* – 3, *6* – 5, *7* – 10.

Молекулярно-массовые характеристики ПММА, синтезированного в присутствии системы ДБА–ДПК, представлены в табл. 10. Выявлено, что средневязкостная и среднечисленная ММ полимера линейно возрастают с увеличением степени конверсии (рис. 17 *a*, кривые 2, 3). При этом полидисперсность образцов достаточно высокая, индекс полидисперсности увеличивается по ходу процесса полимеризации с ростом конверсии (табл. 10).

Таблица 10. Молекулярно-массовые характеристики ]	ПММА, синтезируемого при 65°С (строки 1 – 6) и
100°С (строка 7). Инициатор – ДПК (0.1 мол.%).	

№ п.п.	Концентрация ДБА/ мол.%	Конверсия/%	$M_n \times 10^{-3}$	$M_w  imes 10^{-3}$	Đ
1	-	8.6	86	144	1.7
2		93.0	220	978	4.5
3		13.3	46	74	1.6
4	0.125	32.7	62	131	2.1
5		40.3	68	172	2.5
6		76.6	133	462	3.5
7	0.25	85.0	138	653	4.7



Рис. 17. а) Зависимость средневязкостной (1, 2) и среднечисленной (3) ММ ПММА от конверсии. Условия синтеза: температура 65°С, инициатор – ДПК (0.1 мол.%). Концентрация ДБА, мол.%: 1-0; 2, 3-0.125.
б) Кривые ММР ПММА различной конверсии. Условия синтеза: температура 65°С, 0.1 мол.% ДПК и 0.125 мол.% ДБА. Конверсия, %: 1-13; 2-33; 3-40; 4-77.

Кривые молекулярно-массового распределения ПММА, синтезированного с участием системы ДБА +ДПК, представлены на рис. 17 б. Как видно из рисунка, с увеличением конверсии мода последовательно сдвигается в область более высоких ММ, что характерно для процессов, протекающих в режиме КРП. Заметное уширение ММР, вероятно, обусловлено параллельным протеканием в системе указанных выше побочных реакций, в том числе и реализацией реакций диспропорционирования и вторичного каталитического ингибирования в существенной степени [367, 371, 372]. Отметим, что третичные амины способны взаимодействовать с пероксидами по реакции одноэлектронного переноса, существенно ускоряя их гомолитический распад [400]. Вероятно, аналогичная реакция характерна и для вторичных аминов. В частности, как следует из данных, приведенных в табл. 7, добавки ДБА увеличивают начальную скорость полимеризации ММА в присутствии значительно пероксидного инициатора (ДПК) как при 50°С (табл. 7), так и при более высокой температуре (65°C) (рис. 15 a). Дополнительное радикалообразование в системе и связанное с этим увеличение скорости полимеризации в конечном итоге также будет приводить к росту полидисперсности. В целом высокие значения коэффициентов полидисперсности ПММА, синтезированного на выбранной бинарной системе, детерминированы реализацией параллельных процессов, в том числе: передачей цепи на амин; существенным вкладом реакций вторичного каталитического ингибирования, наиболее характерного для метакриловых мономеров; бимолекулярным обрывом растущих цепей, гомолитическим распадом пероксидов в присутствии аминов.

Таким образом, в результате проведенных исследований нами установлено, что ДБА в отличие от ТБА в присутствии окислителей является потенциальным источником нитроксильных радикалов, способных контролировать молекулярно-массовые характеристики полимеров. Однако, в связи с параллельным протеканием в полимеризационной системе ряда побочных процессов с участием ДБА, синтезируемые полимеры характеризуются более широким молекулярно-массовым распределением, чем образцы, синтезированные в условиях классической КРП.

#### 2.2.2. Влияние нитросоединений на процесс полимеризации стирола

Нами отмечалось, что при окислении первичных аминов одним из возможных продуктов может быть нитросоединение, которое в определенной степени будет оказывать влияние на закономерности полимеризации. С целью более детального исследования полимеризации СТ проанализировано влияние 2-метил-2-нитропропана ( $Bu^tNO_2$ ), как возможного продукта окисления ТБА в процессе синтеза макромолекул (схема 20), а также *p*-нитроанилина (**HA**) с целью расширения круга изучаемых регуляторов. НА содержит в своем составе одновременно и амино-, и нитрогруппу, каждая из которых способна оказывать существенное влияние на закономерности полимеризации виниловых мономеров.

Установлено, что как Bu<sup>t</sup>NO<sub>2</sub>, так и НА не оказывают существенного влияния на начальную скорость полимеризации (табл. 11). На рис. 18 а представлены дифференциальные полимеризации СТ при 100°C В присутствии кинетические кривые различных нитросоединений. Установлено, что при увеличении в системе концентрации Bu<sup>t</sup>NO<sub>2</sub> от 1 до 8 мол.% имеет место снижение скорости полимеризации на стадии гель-эффекта. Данные кинетические закономерности подтверждены и гравиметрическим методом анализа (рис. 19 а). При этом время достижения глубоких конверсий практически не меняется. В отличие от Bu<sup>t</sup>NO<sub>2</sub> в присутствии НА наблюдается более существенное снижение скорости полимеризации и достижение предельных значений конверсии мономера за определенный промежуток времени (рис. 18 б и 19 б). Данный эффект обусловлен не только взаимодействием макрорадикалов по нитрогруппе, а также передачей цепи на аминогруппу НА и реакцией ПБ с ней.

Следует отметить, что как HA, так и Bu<sup>t</sup>NO<sub>2</sub> не оказывают существенного влияния на MM ПС и ее зависимость от конверсии, которая в данном случае имеет характерный для радикальной полимеризации S-образный вид (рис. 20). Коэффициенты полидисперсности полимеров, полученных на системе ButNO<sub>2</sub> + ПБ (D = 1.5 - 1.8), имеют сравнимые значения с образцами, синтезированными без добавок (табл. 8, пункт 1).



**Таблица 11.** Начальная скорость полимеризации СТ в присутствии нитросоединений при 60<sup>0</sup>С. Инициатор – ПБ (1.0 мол.%).

Рис. 18. Дифференциальные кривые полимеризации СТ, инициируемой ПБ в присутствии нитросоединений при температуре 100°С. Соотношение концентраций компонентов системы: [СТ]<sub>0</sub> = 8.71 моль/л, [СТ]<sub>0</sub>:[ПБ]<sub>0</sub>:[нитросоединение]<sub>0</sub> = 100:1:[Х]. *а*) Концентрация ButNO<sub>2</sub>, мол.%: *1* − 0, *2* − 1, *3* − 4, *4* − 8.

**б**) Концентрация НА, мол.%: 1 – 0, 2 – 0.5.



**Рис. 19.** *а*) Интегральные кинетические кривые полимеризации СТ в присутствии Bu<sup>t</sup>NO<sub>2</sub>. Условия синтеза: температура 100°С, инициатор – ПБ (1 мол.%). Концентрация Bu<sup>t</sup>NO<sub>2</sub> указана на диаграмме.

*δ*) Интегральные кинетические кривые полимеризации СТ в присутствии НА. Условия синтеза: температура 100°С, инициатор – ПБ (1 мол.%). Концентрация НА, мол.%: *1* – 0, *2* – 0.5, *3* – 1.



Рис. 20. а) Зависимость средневязкостной ММ ПС от конверсии. Условия синтеза: температура 100°С, инициатор – ПБ (0.1 мол.%). Концентрация Bu<sup>t</sup>NO<sub>2</sub>, мол.%: *1* − 0, *2* − 4, *3* − 8.
б) Зависимость средневязкостной ММ ПС от конверсии. Условия синтеза: температура 100°С, инициатор – ПБ (0.1 мол.%). Концентрация НА, мол.%: *1* − 0, *2* − 0.5.

Описанные выше закономерности полимеризации характерны для процессов, протекающих в присутствии слабых ингибиторов [401]. Как известно, нитросоединения являются слабыми ингибиторами радикальной полимеризации и в ряде случаев используются при полимеризации некоторых виниловых мономеров [399, 401]. В целом представленные экспериментальные данные и имеющийся литературный материал [402] по реакционной способности нитросоединений позволяют предположить следующую схему полимеризации в их присутствии:



#### «мертвый» полимер

Схема 21. Вероятный механизм взаимодействия нитросоединений с активными радикалами.

Исходное нитросоединение восстанавливается в реакционной среде до нитрозосоединения – МНП (схема 21), которое в дальнейшем и осуществляет ингибирование полимеризации [403, 404].

91

Таким образом, в результате проведенных исследований нами установлено, что нитросоединения Bu<sup>1</sup>NO<sub>2</sub> и HA в сочетании с промышленным инициатором ПБ незначительно влияют на полимеризацию CT и его молекулярно-массовые характеристики. В целом при использовании бинарных систем амин – окислитель образующиеся нитросоединения как побочные продукты могут оказывать лишь слабый ингибирующий эффект на процесс полимеризации CT.

### 2.2.3. Особенности синтеза гомо- и сополимеров стирола в присутствии аминов пиперидинового основания и пероксидного инициатора

Характер влияния алициклических аминов (ТЕМП и ТЕМОП) на закономерности гомои сополимеризации СТ несколько отличается от влияния алифатических аминов.

Как известно, реакции ацилпероксидов с аминами приводят к смеси продуктов, основным из которых является производное гидроксиламина. Нами был проведен синтез подобного производного гидроксиламина на примере системы ТЕМП – ПБ в толуоле при 90°С. Реакционную смесь выдерживали в течение 15 часов (10 периодов полураспада ПБ). Методом тонкослойной хроматографии было показано, что образуется один продукт, который после отделения от оставшихся исходных реагентов был проанализирован хромато-массспектрометрией и ЯМР-спектроскопией (приложения 4 и 5). Однозначно установлено, что основным продуктом взаимодействия ТЕМП с ПБ является замещенный гидроксиламин 7. Соединения похожего строения (в химии высокомолекулярных соединений их называют алкоксиаминами) широко используют для проведения полимеризации в контролируемом предположить, ЧТО подобный замещенный гидроксиламин режиме. Можно будет образовываться и в мономерной среде, а при определенных температурных условиях будет вести себя подобно АА на основе ТЕМПО, распадаясь с образованием стабильных нитроксильных радикалов, способных ингибировать полимеризацию:



Методом ЭПР получены прямые доказательства образования нитроксильных радикалов в исследуемых полимеризационных системах (стирол – пероксид бензоила – ТЕМП или ТЕМОП). В спектрах зафиксировано образование триплетов с константами расщепления на атоме азота  $a_N=1.56$  мТл. Полученные данные позволяют предположить, что образующиеся *in situ* в результате окисления вторичных аминов пероксидным инициатором стабильные нитроксильные радикалы способны принимать непосредственное участие в стадии обрыва цепи, влияя как на кинетические параметры полимеризации, так и на молекулярно-массовые характеристики полимеров.

Показано, что введение в полимеризационную систему исследуемых вторичных алициклических аминов приводит к вырождению гель-эффекта (рис. 21). При этом ТЕМП оказывает более существенное влияние на общую скорость полимеризации, чем ТЕМОП.



**Рис. 21.** Дифференциальные кривые полимеризации СТ, инициируемой ПБ в присутствии алициклических аминов при температуре 100°С. Соотношение концентраций компонентов системы: [СТ]<sub>0</sub> = 8.71 моль/л, [СТ]<sub>0</sub>:[ПБ]<sub>0</sub>:[амин]<sub>0</sub> = 100:1:[X]. *а*) Концентрация ТЕМП, мол.%: *I* – 0, *2* – 1, *3* – 2.

*б*). Концентрация ТЕМОП, мол.%: *1* – 0, *2* – 1, *3* – 2, *4* – 4.

Основные молекулярно-массовые характеристики ПС, синтезированного в присутствии ТЕМП и ТЕМОП, представлены в табл. 12. На рис. 22 а приведены зависимости от конверсии средневязкостной и среднечисленной молекулярной массы ПС. Как видно, при введении в полимеризационную систему ТЕМП (2 мол.%) наблюдается линейный рост ММ с конверсией, что является одним из признаков контролируемой радикальной полимеризации. Однако полидисперсность образцов ПС, полученных в присутствии ТЕМП, сравнительно высока и заметно возрастает в ходе процесса. Такое увеличение коэффициентов полидисперсности в процессе полимеризации связано с участием амина в ряде побочных реакций (передаче цепи, индуцированном разложении пероксида и др.), о которых упоминали в предыдущих главах данного раздела. В частности, как следует из данных, полученных при температуре 60°С, ТЕМП приводят к некоторому повышению начальной скорости (табл. 7), добавки полимеризации стирола В присутствии пероксидного инициатора. Дополнительное радикалообразование в системе и связанное с этим возрастание скорости полимеризации в

конечном итоге также будет приводить к нежелательному увеличению полидисперсности.

При введении в систему ТЕМОП зависимость ММ и полидисперсности от конверсии носит классический характер, как и в присутствии традиционных инициаторов (табл. 12, рис.22 б). Отсутствие влияния ТЕМОП на кинетические параметры полимеризации и молекулярно-массовые характеристики макромолекул детерминировано его превалирующим участием в ряде конкурирующих реакций, а не в окислении с образованием нитроксильных радикалов. Вырождение гель-эффекта в присутствии ТЕМОП (рис. 21 б), видимо, связано с реакцией передачи цепи на амин благодаря наличию у последнего подвижного водорода при атоме азота [399].

№ п.п.	T/°C	Амин	[Амин]/ мол. %	Конверсия/ %	$M_n \times 10^{-3}$	$M_{w} \times 10^{-3}$	Đ		
1		-	-	91	20	42	2.1		
2				10	13	19	1.5		
3	100	темп	2	24	18	28	1.6		
4	100		2	47	25	42	1.7		
5				76	38	65	1.7		
6				14	11	19	1.7		
7	120	темп	2	23	14	25	1.8		
8	120	I EMIT	1 1/1/111	1 1214111	2	54	28	56	2.0
9				74	33	72	2.2		
10				13	6	9	1.5		
11	130	темп	2	24	15	24	1.6		
12	150	I LAVII I	2	55	25	52	2.1		
13				73	28	62	2.2		
14				10	10	15	1.5		
15	100	ТЕМОП	2	34	11	17	1.5		
16	100	TLMOIT	2	56	14	24	1.7		
17				82	17	39	2.3		
18				4	7	12	1.7		
19	100	ТЕМОП	1	37	9	15	1.7		
20	100	IEMOII	I ENIOTI	4	54	12	27	2.3	
21				73	12	28	2.3		

**Таблица 12.** Молекулярно-массовые характеристики ПС, синтезированного в присутствии аминов (инициатор – 1 мол.% ПБ)

Молекулярно-массовое распределение ПС, синтезированного в присутствии ТЕМП и ТЕМОП, представлено на рис. 23. При введении ТЕМП в отличие от ТЕМОП мода с увеличением степени конверсии последовательно сдвигается в область более высоких ММ, что свидетельствует о постоянном росте молекулярной массы ПС в процесс полимеризации.



Рис. 22. Зависимость средневязкостной (1, 2, 4) и среднечисленной (3, 5) ММ ПС от конверсии. Условия синтеза: температура 100°С, инициатор – ПБ (1 мол.%).

- *а*) Концентрация ТЕМП, мол.%: *1* 1, *2*, *3* 2.
- б) Концентрация ТЕМОП, мол.%: *1* 0, *2*, *3* 2, *4*, *5* 4.



Рис. 23. Кривые ММР ПС различной конверсии. Условия синтеза: температура 100°С, 1 мол.% ПБ и 2 мол.% ТЕМП (*a*) и 4 мол.% ТЕМОП (*б*).

*a*) Конверсия, % : *I* – 10, *2* – 24, *3* – 47, *4* – 76.

**б**) Конверсия, % : *1* – 4, *2* – 45, *3* – 54, *4* – 73.

Влияние температуры на полимеризацию стирола было исследовано на примере ТЕМП как более эффективного регулятора полимеризации. Установлено, что при повышении температуры до 120 и 130°C добавки ТЕМП оказывают аналогичное влияние на кинетические параметры полимеризации стирола и молекулярно-массовые характеристики полимера, как и при 100°C (рис. 24). При этом, как и ожидалось, с увеличением температуры общая скорость полимеризации стирола в присутствии ТЕМП возрастает (рис. 24 *a*).



Рис. 24. а) Зависимость ln([M]o/[M]) от времени при полимеризации СТ, инициируемой ПБ при различных температурах в присутствии ТЕМП. Соотношение концентраций компонентов системы: [CT]<sub>0</sub> = 8.71 моль/л, [CT]<sub>0</sub>:[инициатор]<sub>0</sub>:[TEMП]<sub>0</sub> = 100:1:2. Температура, °C: 1 – 100, 2 – 120, 3 – 130.
б) Зависимость средневязкостной ММ ПС от конверсии. Соотношение концентраций компонентов системы: [CT]<sub>0</sub> = 8.71 моль/л, [CT]<sub>0</sub>:[инициатор]<sub>0</sub>:[TEMП]<sub>0</sub> = 100:1:2. Образцы синтезированы при различных температурах, указанных на графике.

Температурный режим полимеризации не сказывается на значениях средневязкостных и среднечисленных ММ полимера. В данном случае также наблюдается линейное увеличение ММ с конверсией (рис. 24 *б*, табл. 12). Однако полидисперсность образцов ПС в ходе полимеризации возрастает (табл. 12). При этом увеличение коэффициентов полидисперсности с повышением температуры полимеризации становится более ощутимым, что свидетельствует о существенном вкладе побочных реакций в высокотемпературном режиме.

С целью доказательства «псевдоживого» характера полимеризации в присутствии вторичных аминов 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. Молекулярно-массовые характеристики макроинициаторов на основе ПС различной конверсии представлены в табл. 13. Синтез МИ проводили с таким расчетом, чтобы пероксид бензоила, имеющийся в системе, практически весь исчерпался ( $\tau_{1/2}$ = 25 мин при 100°С), далее образовавшийся МИ лиофильно высушивали от остатков стирола и прибавляли к ММА. Смесь ПС с ММА выдерживали при 100°С около 150 ч. Следует отметить, что при использовании МИ на основе ТЕМП блок-сополимеризация в среде ММА не протекает до глубокой конверсии, т.е. процесс реализуется в затухающем режиме. Из полученных таким образом образцов методом последовательной селективной экстракции отделяли блок-сополимеры от гомополимеров ПС и ПММА, образующихся в ходе синтеза наряду с блок-сополимерами. Результаты представлены

96

в табл. 13. Основным продуктом является сополимер, однако велика доля неактивного ПС и ПММА, что свидетельствует о существенном вкладе реакции спонтанного инициирования как при получении макроинициатора ПС в присутствии ТЕМП, так и при блок-сополимеризации.

№, п.п.	МИ	Конверсия/ %	Гомо- ПС/ масс. %	Гомо- ПММА,/масс. %	Блок- сополимер/ масс.%	$M_n \times 10^{-3}$	Đ	Доля ПС в блок- сополимере/ масс. %
1	ПС- 17000	11	30	4	66	22	1.9	77
2	ПС- 31500	10	15	12	73	39	2.2	90

Таблица 13. Результаты блок-сополимеризации при 100°С в системах ПС-макроинициатор – ММА

Основные молекулярно-массовые характеристики блок-сополимеров приведены в табл. 13 и на рис. 25 *а*. Как видно, ММ образцов возрастают по сравнению с ММ первоначально полученного макроинициатора. Однако следует отметить, что синтезированные блоксополимеры характеризуются достаточно высокими значениями *D*. Кривые ММР (рис. 25 *a*), записанные с рефрактометрическим и УФ-детектором, для образцов, полученных в присутствии ТЕМП, имеют одинаковую форму. Это указывает на то, что стирол входит в состав всех молекул полимера. Хотя блок-сополимеризация протекает несколько сложнее, чем гомополимеризация, очевидно, что молекулы ПС, синтезированные при введении ТЕМП, остаются активными и способными к инициированию полимеризации ММА с образованием блок-сополимеров.



**Рис. 25.** *а*) Кривые ММР образцов блок-сополимеров ПС-б-ПММА, синтезированных при 100°С на МИ ПС-17000 (1) и ПС-31500 (2). Кривые получены с рефрактометрическим (1, 2) и УФ-детектором (1, 2).

**б**) Кривые ММР образцов сополимера СТ с АН, синтезированных при 100°С в присутствии 0.8 мол.% ТЕМП. Инициатор – 0.4 мол. % ПБ. Конверсия, %: 9 (1), 36 (2) и 80 (3).

Представилось интересным исследовать влияние вторичных циклических аминов на примере ТЕМП на процесс статистической сополимеризации СТ с АН. Установлено, что в случае сополимеризации СТ с АН в азеотропных условиях, инициируемой ПБ, амины пиперидинового основания в качестве регуляторов полимеризации менее эффективны, чем для гомополимеризации СТ. Так, даже при сравнительно высоких концентрациях ТЕМП существенного влияние амина на кинетические закономерности сополимеризации не наблюдается (рис. 26 *a*). При концентрации ТЕМП в 2 раза превосходящей концентрацию ПБ гель-эффект вырождается не полностью, в отличие от гомополимеризации СТ (рис. 26 *a* и рис. 21 *a*). Ещё в меньшей степени ТЕМП влияет на молекулярно-массовые характеристики образующихся сополимеров (рис. 25  $\delta$  и 26  $\delta$ ). Представленные данные свидетельствуют о том, что коэффициенты полидисперсности сополимеров значительно возрастают с увеличением конверсии от 1.6 до 3.9 (рис. 25  $\delta$ ). Это указывает на то, что сополимеризация стирола с АН в присутствии бинарной системы ТЕМП–ПБ протекает в обычном (неконтролируемом) режиме.



**Рис. 26.** *а*) Дифференциальные кривые полимеризации СТ с АН в присутствии алициклических аминов при температуре 100°С. Инициатор – 0.4 мол. % ПБ. Концентрация ТЕМП, мол.%: *1* – 0, *2* – 0.4, *3* – 0.8.

Таким образом, нами показано, что бинарные системы на основе вторичных алициклических аминов с ПБ могут регулировать процесс гомополимеризации стирола, но в меньшей степени влияют на стадию обрыва цепи при сополимеризации его с АН. Следует отметить, что наилучший контроль полимеризации стирола наблюдается в случае применения вторичного амина пиперидинового основания ТЕМП как прекурсора ТЕМПО.

б) Зависимость средневязкостной ММ сополимеров СТ с АН от конверсии. Инициатор – 0.4 мол. % ПБ, Т = 100°С, Концентрация ТЕМП, мол.%: I - 0, 2 - 0.8.

# 2.2.4. Влияние молекулярной массы полистирола на его некоторые термодинамические свойства

В плане исследований по влиянию молекулярно-массовых характеристик полимеров на их свойства были определены температуры стеклования 14 образцов ПС разной ММ методом ДСК. Для трех образцов ПС разных ММ ( $M_w$  варьировалась от  $2.5 \times 10^3$  до  $6.57 \times 10^4$  Da) проводилось калориметрическое изучение температурной зависимости теплоемкости в области 5 - 400 K с погрешностью 0.2 % с целью выявления физических превращений в этой области температур, определение энергий сгорания образцов  $\Delta_c U^\circ$ ; расчет по полученным экспериментальным и литературным данным термодинамических функций  $C_p^\circ$ ,  $H^\circ(T)-H^\circ(0)$ ,  $S^\circ(T)-S^\circ(0)$  и  $G^\circ(T)-H^\circ(0)$  для области 0–380 K, энтальпий сгорания и стандартных параметров образования при T = 298.15 K, а также термодинамических параметров их синтеза.<sup>2</sup> Проведено сравнение термодинамических характеристик низкомолекулярного и высокомолекулярного ПС [405].

Полистирол с различной MM и полидисперсностью получали одним из методов контролируемой радикальной полимеризации NMRP. При этом применялись различные подходы NMRP: генерирование нитроксильных радикалов *in situ* за счет взаимодействия ТЕМП и ПБ (системы описаны в разделе 2.2.3) и непосредственное введение в систему нитроксильных радикалов имидазолинового ряда 2 и 4 (раздел 2.1 данной работы). ПС-1–ПС-6 получались в присутствии коммерческого продукта – ТЕМП, для синтеза образцов ПС-7–ПС-10 применялся нитроксил 2, а для ПС-11–ПС-14 – нитроксил 4.

Как известно, температура стеклования ( $T_g$ ) определяется химическим составом и строением цепи полимера и не является жестко определенной величиной, поскольку переход в стеклообразное состояние обычно происходит в довольно широком диапазоне температур. В случае полимеров одной природы наибольшее влияние на  $T_g$  полимеров оказывают их молекулярно-массовые характеристики. Влияние ММ на  $T_g$  исследовалось рядом авторов на примере различных полимеров [406-411]. Хотя к настоящему времени предложено большое число эмпирических моделей, описывающих зависимость  $T_g$  от длины цепи макромолекул [412-415], наиболее общепринятым является эмпирическое отношение Фокса и Флори [408-409]:

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup> Калориметрическое изучение температурной зависимости теплоемкости в области 5–400 К, определение энергий сгорания образцов  $\Delta_c U^\circ$ ; расчет по полученным экспериментальным и литературным данным термодинамических функций  $H^\circ(T)-H^\circ(0)$ ,  $S^\circ(T)-S^\circ(0)$  и  $G^\circ(T)-H^\circ(0)$ , энтальпий сгорания и стандартных параметров образования, а также термодинамических параметров синтеза ПС проводились д.х.н., профессором Н.Н. Смирновой и к.х.н, с.н.с. Т.Г. Кулагиной. Методы определения и расчета представлены в работе [405].

$$T_g = T_{g\infty} - \frac{K}{MM} \; , \qquad$$

K

где  $T_{g\infty}$  – асимптотическое значение  $T_g$  при возрастании *MM* полимеров, *K* – эмпирическая константа, ее значение индивидуально для каждого полимера.

Следует отметить, что при выявлении влияния ММ на  $T_g$  и получении эмпирических зависимостей исследовались узкодисперсные образцы полимеров (интервал D=1.1-1.3). В действительности, на практике полимерные материалы в основном получают методом свободнорадикальной полимеризации, в результате которой образуются полимеры с широким молекулярно-массовым распределением. Имеются лишь единичные сведения о влиянии полидисперсности полимеров на  $T_g$  [406, 410]. Так, в работе [410] установлено, что  $T_g$ высокомолекулярного образца полистирола, полученного термической полимеризацией с D = 3.2, примерно на 10°С отличается от температуры стеклования, рассчитанной по уравнению Фокса и Флори. Однако авторами работы [406] отмечено, что в случае полипропиленфумарата полидисперсность образцов не оказывает существенного влияния на  $T_g$ .

В связи с отсутствием единой точки зрения по влиянию дисперсности полимеров по MM на  $T_{\rm g}$  нами была поставлена задача синтеза полимеров с различными молекулярно-массовыми характеристиками. С этой целью применялась методика NMRP. Температуры стеклования образцов ПС были установлены с использованием ДСК. Полученные данные представлены в табл. 14, а также на рис. 27 *а* и *б*, на которых приведены соответствующие зависимости  $T_{\rm g}$  от  $M_{\rm n}$  и от  $M_{\rm w}$ .

Образцы ПС	$M_{w} \times 10^{-3}$	$M_n \times 10^{-3}$	Đ	$T_{\rm g}/{ m K}$				
		1 серия						
ПС-1	4.6	2.9	1.58	329±1				
ПС-2	8.2	5.2	1.58	356±1				
ПС-3	24.4	15.0	1.63	370±1				
ПС-4	53.0	24.2	2.19	378±1				
ПС-5	65.7	32.7	2.01	376±1				
ПС-6	72.0	33.0	2.18	375±1				
2 серия								
ПС-7	4.6	3.7	1.25	330±1				
ПС-8	7.7	6.0	1.28	347±1				
ПС-9	10.7	8.4	1.27	356±1				
ПС-10	14.3	11.0	1.30	363±1				
		3 серия						
ПС-11	7.3	4.4	1.65	340±1				
ПС-12	9.5	5.8	1.63	352±1				
ПС-13	12.7	7.9	1.60	353±1				
ПС-14	20.1	11.7	1.72	375±1				

Таблица 14. Молекулярно-массовые характеристики и *T*<sub>g</sub> изученных образцов полистирола.



**Рис. 27.** Зависимость температуры стеклования ПС от  $M_n$  (*a*) и  $M_w$  (*б*) образцов (точки – экспериментальные результаты; сплошная кривая – результаты, вычисленные по теоретической формуле Фокса и Флори); *встроенные графики* – зависимости, представленные в координатах уравнения Фокса и Флори.

Как и следовало ожидать, Tg увеличиваются с ростом как Mn, так и Mw. Причем ее значения выходят на насыщение при  $M_{\rm n} \approx 11000$  и  $M_{\rm w} \approx 20000$ , то есть выше этих MM мы можем считать, что термодинамические свойства ПС, в частности Tg, практически не зависят от ММ, а ниже этих значений мы имеем дело с олигомерным ПС. Существенное отличие значений  $M_{\rm n}$  и  $M_{\rm w}$ , при которых  $T_{\rm g}$  приближается к  $T_{\rm g\infty}$ , несомненно, связано с достаточно высокой полидисперсностью изучаемых образцов.  $T_{g\infty}$  и K были рассчитаны на основании линейных зависимостей, представленных на рис. 27 (встроенные графики). Найденные значения соответственно равны  $T_{g\infty} = 381$  К и  $K = 1.67 \times 10^5$  (К·г)/моль при расчете на основании значений  $M_{\rm n}, T_{\rm g\infty} = 380$  К и  $K = 2.40 \times 10^5$  (К·г)/моль при учете  $M_{\rm w}$ . Полученные значения  $T_{\rm g\infty}$  для ПС несколько выше значений предельной температуры стеклования 373 К, которая указывалась в ранних исследованиях [408, 409], но соответствуют значениям, найденным в более поздних работах [410, 416]. По-видимому, это связано с разными скоростями сканирования, использованными в рассматриваемых работах. Отметим, что эмпирическая константа К зависит от типа выбранных значений MM полимеров. При этом экспериментальные значения Tg достаточно хорошо коррелируют с результатами, полученными на основании эмпирической формулы Фокса и Флори рис. 27. При индифферентном анализе T<sub>g</sub> полистирола с различной полидисперсностью (интервалы D= 1.2-1.3 и D= 1.6-2.2) замечено, что T<sub>g</sub> и рассчитанные значения  $T_{g\infty}$  зависят от *D* несущественно (табл. 14, рис. 28), однако интервал стеклования у ПС с одинаковой ММ больше у образцов с наиболее широким молекулярно-массовым распределением, наибольшее влияние полидисперсность образцов оказывает на значения эмпирического параметра К, определяемого по тангенсу угла наклона прямой, построенной в

координатах уравнения Фокса и Флори (рис. 28). Различными авторами расчет K проводился на основании ММ, определенных вискозиметрическим методом,  $M_n$  либо  $M_w$ . Соответственно, совпадение результатов по определению параметра K, пропорционального различию между коэффициентами теплового расширения полимеров ниже и выше стеклования, предполагается только в случае узкодисперсных полимеров.



**Рис. 28.** Зависимость температуры стеклования ПС от ММ образцов с различной полидисперсностью в координатах уравнения Фокса и Флори: *a* – образцы с *D*= 1.2–1.3; *б* – образцы с *D*= 1.6–2.2.

Для детальных исследований термодинамических свойств и термодинамических характеристик образования и синтеза были выбраны образцы ПС-1, ПС-2 и ПС-5, синтезированные в присутствии коммерческого продукта ТЕМП с отличающимися ММ, которые соответствуют различным областям зависимости  $T_g$  от ММ.

Теплоемкость ПС-1, ПС-2 и ПС-5 измерена в области (6–7) – (350–380) К. Выявлено, что в рассматриваемом температурном интервале изученные образцы атактического ПС существуют в аморфном и высокоэластическом состояниях. Теплоемкость всех образцов ПС плавно увеличивается с ростом температуры в области 6–300 К. Резкое изменение  $C_p^{o}$  (рис. 29) для ПС-1 в интервале 310–340 К, для ПС-2 в интервале 345–360 К и для ПС-5 в интервале 372– 379 К обусловлено процессом расстеклования. Значения теплоемкости изученных образцов ПС практически совпадают при T < 100 К. Выше этой температуры до начала расстеклования и в высокоэластическом состоянии значения  $C_p^{o}$  ПС-1 незначительно ниже значений  $C_p^{o}$  ПС-2 и ПС-5 (1–2%), в области температур вблизи  $T_g^{o}$  теплоемкость ПС-1 увеличиваться значительнее по сравнению с ПС-2 и ПС-5.



Рис. 29. Температурные зависимости теплоемкости образцов ПС:  $A E I C I A - \Pi C - 1$ ,  $A E Z C A - \Pi C - 2$ ,  $A E 5 C 5 A - \Pi C - 5$ ,  $T_{g1}^{o}$ ,  $T_{g2}^{o}$ ,  $T_{g5}^{o}$  – температуры расстеклования ПС-1, ПС-2 и ПС-5 соответственно.

В табл. 15 приведены параметры стеклования и стеклообразного состояния **ПС-1**, **ПС-2** и **ПС-5**, полученные методом адиабатической калориметрии. Как видно из табл. 15, температура стеклования существенно зависит от ММ изученных образцов ПС, в то время как  $\Delta C_p^o(T_g^o)$  и  $S^o(0)$  в пределах погрешности определения не зависят от молекулярно-массовых характеристик ПС.

p = 0.1 Willa.				-
	Umanaa	$\Lambda C^0 (T^0)$	$\mathbf{C}^{0}$ /	

Таблица 15. Параметры стеклования и стеклообразного состояния изученных образцов полистирола;

Образцы ПС	Интервал стеклования/ К	$T_{ m g}^{ m o}$ / K	Δ $C_p^{ m o}$ ( $T_{ m g}^{ m o}$ )/ Дж/(К·моль)	$S^{ m o}_{ m conf}/$ Дж/(К·моль)
ПС-1	310-340	329±1	32	8
ПС-2	345-360	356±1	31	8
ПС-5	372-379	376±1	31	8

Термодинамические функции ПС-1, ПС-2 и ПС-5 рассчитаны для области от  $T \rightarrow 0$  до (350–380) К, в табл. 16 в качестве примера они приведены для T = 298.15 К. Разница в значениях термодинамических функций изученных образцов ПС аналогична разнице в их значениях теплоемкости.

**Таблица 16.** Стандартные термодинамические функции изученных образцов ПС в стеклообразном состоянии при T = 298.15 K, p = 0.1 Мпа.

Образцы ПС	С <sup>°</sup> <sub>p</sub> (T)/ Дж/(К∙моль)	<i>Н</i> °( <i>T</i> )− <i>Н</i> °(0)/ кДж/моль	<i>S</i> °( <i>T</i> )− <i>S</i> °(0)/ Дж/(К∙моль)	G°(T)−H°(0)/ кДж/моль
ПС-1	123.7	18.98	131.8	20.32
ПС-2	124.7	19.28	132.6	20.27
ПС-5	123.9	19.41	134.4	20.66

В табл. 17 представлены стандартные энтальпии сгорания и термодинамические параметры образования **ПС-1**, **ПС-2** и **ПС-5**. Полученные данные показывают, что у изученных образцов ПС термодинамические характеристики образования в пределах погрешности определения указанных величин различаются незначительно, однако наблюдается тенденция уменьшения энтальпии сгорания с ростом MM, что согласуется с результатами работ [417-422].

**Таблица 17.** Стандартные энтальпии сгорания и термохимические характеристики образования изученных образцов стеклообразного полистирола, T = 298.15 K, p = 0.1 МПа.

	. <b>.</b>	· • • • • • • • • • • • • • • • • • • •	A 00/	
Образцы ПС	$-\Delta_{\rm c}H^{\circ}/$	$\Delta_{ m f} H^{\circ}/$	$-\Delta_{\rm f}S^{\circ}/$	$\Delta_{\rm f} G^{\circ}$
	кДж/моль	кДж/моль	Дж/(К·моль)	кДж/моль
ПС-1	4325.9±3.3	34.2±3.3	420.0±1.8	159.4±3.8
ПС-2	4326.5±3.8	34.8±3.8	427.4±1.2	162.2±4.2
ПС-5	4331.1±4.3	39.4±4.3	425.6±2.0	166.3±4.8

Термодинамические характеристики реакций синтеза ПС-1, ПС-2 и ПС-5 приведены в табл. 18.

**Таблица 18.** Термодинамические параметры полимеризации жидкого стирола в стеклообразный полистирол при T = 298.15 К.

Образцы ПС	-∆ <sub>роl</sub> Н°/ кДж/моль	$-\Delta_{ m pol}S^{o}/$ Дж/(К $\cdot$ моль)	$-\Delta_{ m pol}G^{ m o}/$ кДж/моль
ПС-1	66	98	37
ПС-2	65	97	36
ПС-5	61	96	32

Полученные значения термодинамических параметров синтеза **ПС-5** хорошо согласуются с данными, приведенными в работе [423] для высокомолекулярного ПС. Необходимо отметить наблюдаемое уменьшение абсолютного значения функции Гиббса рассматриваемой реакции с увеличением ММ. Это говорит о том, что в равновесной реакционной смеси без применения специальных методик и каталитических систем всегда наблюдается присутствие низкомолекулярных продуктов.

Анализ термодинамических свойств ПС с различными молекулярно-массовыми характеристиками, полученных метом NMRP, показал, что молекулярная масса полимера оказывает заметное влияние на термодинамические характеристики физических превращений. В частности, указанная методика позволяет получать полимеры с температурами стеклования широкого диапазона (329-375 К), что достаточно важно при промышленном получении полимеров и их переработке: экструзии, литье, формовании, каландрировании, штамповании, прессовании и др. Однако установлено, что теплоемкость, термодинамические параметры образования и синтеза ПС менее чувствительны по отношению к его MM. В заключение главы 2.2 следует отметить, что предложенные одностадийные методы in situ образования низкомолекулярных стабильных нитроксильных радикалов при полимеризации на основе таких прекурсоров, как амины, имеют существенные преимущества. Это низкая стоимость и коммерческая доступность по сравнению с низкомолекулярными AA, достаточно высокая эффективность вторичных аминов, что весьма важно для перспективы практической реализации процесса. Все исследуемые объекты в плане эффективности в NMRP CT можно расположить в ряд: TEMII>ДБА>ТЕМОП>ТБА. Однако в целом, критически анализируя особенности полимеризации CT и MMA в присутствии бинарных систем амин+окислитель, можно заключить, что выбранные добавки хотя и способны выступать в качестве агентов КРП CT, но существенной вклад различных побочных процессов в ряде случаев полимеризации CT и особенно MMA приводит к возрастанию полидисперсности образцов в ходе полимеризации, что может ограничивать область применения данных систем.

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

В органической химии нитроны и нитрозосоединения наиболее известны в качестве «спиновых ловушек» и обычно применяются при фиксации короткоживущих радикалов для их последующей идентификации методом ЭПР [424, 425]. Следует отметить, что некоторые нитроны, такие как *C*-фенил-*N*-*mpem*-бутилнитрон (**ФБН**), *C*, *N*-дифенилнитрон (**ДФН**) и 5,5диметилпирролин-1-оксид (ДМПО), а также нитрозосоединения МНП, нитрозодурол (НД) являются широко известными коммерческими продуктами. Другие «спиновые ловушки» могут быть получены довольно простыми синтетическими методами, подробное описание которых можно найти в соответствующих монографиях и обзорах [426 - 428]. Соединения данного класса являются эффективными акцепторами свободных радикалов, в том числе образующихся в процессе полимеризации. Константы макрорадикалов, скорости акцептирования для большинства спиновых ловушек ≥ 1.10<sup>3</sup> л/моль с [424, 425]. В связи с широким развитием методов синтеза нитроксильных радикалов на основе «спиновых ловушек», а также их доступностью и стабильностью в последние десятилетия данные вещества стали привлекательными объектами исследования в процессах контролируемого синтеза макромолекул [28-30, 356, 383, 384, 403, 404, 429-484].

Направление КРП с участием «спиновых ловушек» получило название *in situ* NMRP и развивалось несколькими научными группами одновременно. Основополагающие работы в

этом направлении были проделаны российскими научными школами под руководством Гришина Д.Ф. и Голубева В.Б., а также рядом зарубежных научных коллективов, в том числе Nesvadba P., Detrembleur C. и Barner-Kowollik C с коллегами.

Развиваемые рядом научных школ подходы *in situ* формирования нитроксильных радикалов и AA на основе нитронов и нитрозосоединений и их использование в контролируемом синтезе полимеров можно условно разделить на два направления: с образованием низкомолекулярных AA четко определенной структуры (схема 22, направление а) и высокомолекулярных алкоксиаминов (**BAA**) (схема 22, направление б).



Схема 22. Подходы формирования алкоксиаминов in situ.

Так, в работах российских ученых использовался метод формирования АА непосредственно в полимеризационной среде с образованием высокомолекулярных медиаторов полимеризации в различных температурных режимах. При этом в основе работ по контролируемой полимеризации, разрабатываемых нижегородскими учеными, лежал низкотемпературный подход формирования ВАА (50 – 90°С) в присутствии различных спиновых ловушек [356, 383, 384, 403, 404, 429-456]. Проведены многоплановые исследования по полимеризации мономеров широкого ряда в присутствии ВАА, формируемых in situ. Данный способ позволил осуществить не только гомополимеризацию виниловых мономеров, в том числе акриловых и метакриловых, но и их статистическую и блок-сополимеризацию на основе ПС при температуре 70°С. Недостатком предложенной методики контролируемой полимеризации является не всегда четко доказанная возможность реализации механизма NMRP в указанном температурном режиме. В последующем в исследованиях Голубева В.Б и Заремского М.Ю. [248, 457-461] данный подход был модернизирован на высокотемпературный синтез макроалкоксиаминов, при котором четко соблюдается «псевдоживое» равновесие. В данных работах оценены значения констант равновесия обратимой диссоциации ВАА на основе ФБН (при 90°С *К*~4×10<sup>-11</sup> моль/л, при 120°С *К*~4×10<sup>-10</sup> моль/л) и МНП (1.4×10<sup>-10</sup> моль/л при 120°С) Эти значения на порядок выше, чем при «псевдоживой» полимеризации СТ в присутствии ТЕМПО [19], что в конечном итоге определяет более высокую скорость полимеризации в присутствии макроалкоксиаминов.

Следует отметить, что в 2008 году разрабатываемый подход российскими учеными синтеза ВАА при низких температурах был модифицирован и назван Enhanced Spin Capturing Polymerization (ESCP) [462-471]. Синтез ВАА, содержащих нитроксильный фрагмент внутри цепи, авторами проводился в низкотемпературном режиме 20-60°С. Последующее прибавление новой порции мономера и проведение полимеризации при более высокой температуре (110°С) позволило Barner-Kowollik C осуществить синтез постполимеров и ABA блок-сополимеров по механизму NMRP [467]. В дальнейшем, используя тандемный подход ESCP – click-реакции и нитроны с заместителями с тройной углерод-углеродной связью, Barner-Kowollik C. с коллегами синтезировал трехлучевые звездообразные полимеры [465] Н-образные полимеры [469] и дендримеры [468].

В подавляющем большинстве работ зарубежных авторов по использованию «спиновых ловушек» в качестве прекурсоров нитроксильных радикалов применялось первое направление (схема 22 а). Способ заключается в образовании низкомолекулярных AA in situ в растворителе при температурах 60-90°С, которые без последующего выделения использовали для проведения гомополимеризации и блок-сополимеризаци на основе СТ, БА и других мономеров в более высокотемпературном режиме [472-483]. В работах Detrembleur C. проведены систематические исследования полимеризации СТ в присутствии АА на основе девяти нитронов различного строения [477]. Показано, что наиболее эффективной является пара ФБН : ДАК. Введение в фенильную группу ФБН электронодонорных и электроноакцепторных групп лишь незначительным образом сказывается на кинетике полимеризации. При замене в нитроне фенильной группы у атома углерода на алкильные (изопропильную и *трет*-бутильную) несколько ухудшаются основные параметры КРП. В ряде работ Detrembleur C. с коллегами [476, 484] использовался способ in situ генерирования ВАА, как и в случае работ коллектива под руководством Д.Ф. Гришина. Так, в исследовании [484] была осуществлена 40-50°C низкотемпературная NMRP при метакриловых ряда мономеров (MMA, трифторэтилметакрилата) бензилметакрилата, В присутствии метил-2-метил-3-нитро-2нитрозопропианата как прекурсора ВАА.

# 2.3.1. Особенности полимеризации виниловых мономеров в присутствии нитронов различного строения

Впервые об использовании соединений данного класса в качестве медиаторов полимеризации в КРП было сообщено в 1998 году в наших исследованиях [429]. В этой и

последующей работе [430] в присутствии ФБН была предложена принципиально новая концепция формирования высокомолекулярных нитроксильных радикалов *in situ* в процессе полимеризации. Практически одновременно с нашими работами по осуществлению КРП в присутствии высокомолекулярных нитроксильных радикалов, формируемых на основе нитронов непосредственно в полимеризационной системе, начиная с 1999 г в Швейцарии (Nesvadba P. с коллегами), также стала развиваться концепция КРП в присутствии нитроксилов, образующихся *in situ* [472] и в дальнейшем стала совершенствоваться рядом научных групп [457-471, 475-484]. Такой всецелый интерес научных кругов к подобному направлению полимеризации определен рядом важных аспектов: возможностью синтеза полимеров на основе мономеров различного строения с заданными молекулярно-массовыми характеристиками, модифицированием структуры полимерной молекулы, коммерческой доступностью и относительной дешевизной предшественников регуляторов КРП. Однако имеются лишь единичные сведения о сопоставлении строения и эффективности источников нитроксильных радикалов в КРП [463, 477]. В этой связи основной целью наших первых и последующих работ было установление закономерностей полимеризации мономеров широкого круга в присутствии разнообразных прекурсоров нитроксильных радикалов.

## 2.3.1.1. Влияние структуры нитрона на формирование высокомолекулярных алкоксиаминов in situ

Первоначальное исследование влияния исходной структуры нитрона на особенности формирования высокомолекулярных нитроксилов *in situ* в различных температурных режимах проводилось на примере таких мономеров, как ММА и СТ. В качестве изучаемых объектов были выбраны циклические нитроны пиразинового (2,2,5,5-тетраметил-2,5-дигидропиразин-1,4-8. 3,6-дифенил-2,2,5,5-тетраметил-2,5-дигидропиразин-1,4-диоксид диоксид 9), (2,2-диметил-4-фенил-2Н-имидазол-1-оксид – 10, имидазолинового 3-фенил-1,4-диазаспиро[4,5]дека-1,3-диен-1-оксид – 11, 1,2,2,4,5,5-гексаметил-2,5-дигидроимидазол-3-оксид – 12) рядов, а также нитроны ациклического строения (ФБН, 2-(бензилиденамино)-2-метил-1фенилпропанол-1-N-оксид – **БМФО**, *С*-(η<sup>6</sup>-фенилхромтрикарбонил)-*N-трет*-бутилнитрон – **ФБН-Сг**, ДФН и *С*-(η<sup>6</sup>-фенилхром-трикарбонил)-*N*-фенилнитрон – Д**ФН-Сг**) представленные на схеме 23. С целью определения оптимальных условий формирования высокомолекулярных нитроксилов в среде ММА и СТ с участием данных нитронов нами варьировались такие параметры, как их концентрация, температура и природа инициатора (ПБ и ДАК).


Схема 23. Структуры нитронов, используемых в качестве источников высокомолекулярных алкоксиаминов.

Нитроны пиразинового ряда. В табл. 19 представлены экспериментальные данные синтеза ПС и ПММА в присутствии 8 и 9. Установлено, что влияние нитронов пиразинового ряда на процесс гомополимеризации СТ и ММА незначительно. Процессы полимеризации обоих мономеров протекают до глубокой конверсии со скоростью, сопоставимой с инициированием традиционными инициаторами (приложение 6). Полученные полимеры характеризуются высокими значениями среднечисленных молекулярных масс, соизмеримыми с ММ полимеров на ДАК и ПБ. В случае ПММА  $M_n$  даже несколько превышают данные параметры, что свидетельствует о взаимодействии нитронов 8 и 9 с инициатором на первоначальной стадии полимеризации, приводя к уменьшению его концентрации. Все синтезированные полимеры имеют широкое молекулярно-массовое распределение, о чем свидетельствуют достаточно высокие значения индексов полидисперсности (табл. 19).

При исследовании модельных систем нитрон-инициатор-толуол методом ЭПР не удалось зафиксировать спин-аддукты нитронов с радикалами, образующимися при распаде ДАК и ПБ. Вероятно, это обусловлено ограниченной растворимостью в различных растворителях (приложение 7) и низкой акцептирующей способностью 8, 9. Действительно,

109

<b>№</b> п.п.	Нитрон ( <b>N</b> )	Моно- мер	Инициа- тор ( <b>I</b> )	[N]/ [I]	T°C	<i>t</i> /ч	Конвер- сия/%	$M_n \times 10^{-3}$	$M_w \times 10^{-3}$	Đ
1	o	СТ	ПБ	1 5/1	90	4	90	20	47	2.35
2	8	CI	1 мол.%	1.3/1	110	4	73	18	56	3.18
3			ПЛИ		70	4	90	43	158	3.67
4	8	СТ	ДАК 1 мол %	1.5/1	90	4	95	21	86	4.09
5			1 MOJI. 70		110	10	71	27	93	3.44
6	8	MMA	ПБ	<b>Q</b> /1	90	1	97	130	559	4.30
7	0	IVIIVIA	0.1 мол.%	0/1	110	1	99	81	261	3.22
8					50	13	80	1153	2496	2.17
9	0	MMA	ДАК	<b>Q</b> /1	70	4	99	610	1768	2.90
10	0	IVIIVIA	0.1 мол.%	0/1	90	1	95	106	444	4.19
11					110	1	92	67	281	4.20
12	0	СТ	ПБ	1 5/1	90	4	94	18	39	2.17
13	9	CI	1 мол.%	1.3/1	110	4	89	15	47	3.13
14			ПЛК		70	4	93	43	176	4.09
15	9	СТ	ДАК 1 мол %	1.5/1	90	4	96	20	89	4.45
16			1 MOJ1.70		110	10	86	21	103	4.90
17	0	ΜМΑ	ПБ	8/1	90	1	95	115	445	3.87
18	9	IVIIVIA	0.1 мол.%	0/1	110	1	99	84	269	3.21
19					50	13	86	969	2167	2.23
20	0	MMA	ДАК	<b>Q</b> /1	70	4	99	364	1344	3.69
21	7	IVIIVIA	0.1 мол.%	0/1	90	1	98	105	413	3.93
22					110	1	91	69	320	4.64

Таблица 19. Полимеризация СТ и ММА в присутствии нитронов пиразинового ряда.

нитроны растворимы в хлороформе, хлористом метилене, этиловом спирте, воде и лишь частично растворимы в водно-ацетоновой смеси и ДМФА. Следует отметить, что нитрон **8** использовался в качестве спиновой ловушки активных радикалов [485]. В данной работе показано, что он способен улавливать гидроксильные радикалы, образующиеся из  $H_2O_2$ , или  $K_2S_2O_8$  в водных или в водно-спиртовых растворах, при этом только незначительная часть пиразиндиоксида (порядка 0.01-0.1 %) переходит в радикальную форму. В связи с недостаточной акцептирующей способностью нитронов пиразинового типа в широком интервале температур, дальнейшие исследования с их участием не проводились.

**Пятичленные циклические нитроны.** Проведен цикл исследований по использованию нитронов имидазолинового ряда (10, 11, 12,) в качестве источников высокомолекулярных нитроксильных радикалов. Представилось интересным установить особенности формирования высокомолекулярных нитроксильных радикалов *in situ* с их участием и радикальных инициаторов разных классов. Указанные нитроны имеют в своем составе различные пространственно-затрудненные заместители в α-положении по отношению к нитронильной группе. В табл. 20 представлены основные данные синтеза ПС и ПММА в присутствии указанных нитронов.

<b>№</b> п.п.	Нит- рон ( <b>N</b> )	Моно- мер	Инициа- тор ( <b>I</b> )	[N]/ [I]	T/°C	<i>t</i> / ч	Конвер- сия/ %	$M_n \times 10^{-3}$	$M_{w} \times 10^{-3}$	Ð
1	10	СТ	ПБ 1 мол %	0.15/1	90 110	2	90 90	16 13	44 64	2.75
$\frac{2}{3}$			ПБ		90	100	48	7	86	12.28
4	10	СТ	1 мол.%	1.5/1	110	100	39	86	173	2.01
5					70	100	45	14	63	4.50
6	10	СТ	ДАК	1.5/1	90	100	57	20	64	3.20
7			1 мол.%		110	42	77	15	53	3.53
8	10		ПБ	0/1	90	4	87	144	518	3.60
9	10	MMA	0.1 мол.%	8/1	110	4	94	82	233	2.84
10					50	71	76	501	1690	3.37
11	10		ДАК	0/1	70	6	88	126	804	6.38
12	10	MMA	0.1 мол.%	8/1	90	4	91	94	449	4.77
13					110	4	90	75	267	3.56
14	11	СТ	ПБ	0.15/1	90	4	78	13	36	2.77
15	11	CI	1 мол.%	0.13/1	110	4	60	12	63	5.25
16	11	СТ	ПБ	1 5/1	90	100	52	7	73	10.43
17	11	CI	1 мол.%	1.3/1	110	100	56	24	157	6.54
18	11	СТ	ДАК	0 15/1	70	17	88	29	175	6.03
19	11	01	1 мол.%	0.10/1	90	17	87	17	110	6.47
20		<b>C</b> T	ЛАК		70	100	37	12	49	4.08
21	11	СГ	1 мол.%	1.5/1	90	100	65	22	84	3.81
22			ПГ		110	3/	/3	101	<u> </u>	3.13
23	11	MMA		8/1	90	2	92	101	310	3.07
24			0.1 MOJI. %		70	2	92	28	<u> </u>	2.84
23 26	11	ММА	ДАК	8/1	70 90	0 2	93	121	349	4.54
20	11	IVIIVIA	0.1 мол. %	0/1	110	2	97	63	219	3.42
28			ПБ		90	2	87	17	41	2.41
20 29	12	СТ	1 мол %	0.15/1	110	2	78	12	56	4 67
30			ПБ		90	3	89	2.2	56	2.54
31	12	СТ	1 мол.%	1.5/1	110	21	74	21	66	3.14
32					70	6	85	34	112	3.29
33	12	СТ	ДАК	1.5/1	90	3	84	19	63	3.32
34			1 мол.%		110	16	80	14	84	6.00
35	10	10.04	ПБ	0/1	90	4	94	133	426	3.20
36	12	MMA	0.1 мол %	8/1	110	4	89	79	262	3.32
37					50	14	89	286	1628	5.69
38	10		ДАК	0 /1	70	6	95	210	799	3.80
39	12	MMA	0.1 мол. %	8/1	90	4	91	85	295	3.47
40					110	4	61	53	219	4.13

Таблица 20. Молекулярно-массовые характеристики ПММА и ПС, синтезированных в присутствии нитронов имидазолинового ряда.

В случае использования нитронов 10 и 11 в низкой концентрации (0.15 мол.%) и ПБ (1 мол.%) полимеризация протекает быстро и до глубоких конверсий со скоростью, сопоставимой скорости процесса на радикальном инициаторе. Увеличение концентрации нитронов 10 и 11 до 1.5 мол.% оказывает ингибирующее воздействие на ход процесса: возрастает время достижения глубоких степеней превращения мономера. При этом кривые

ММР ПС, синтезированного в присутствии 1.5 мол.% нитрона, имеют бимодальный вид, что наиболее ярко выражено при температуре 90°С (рис. 30 *a*).



Рис. 30. Кривые ММР образцов ПС, синтезированных в присутствии нитронов имидазолинового ряда.
а) 1 мол.% ПБ, 90°С, в присутствии нитрона 10 различной концентрации: 1 – 0.15 мол.%, конверсия 90%; 2 – 1.5 мол.%, конверсия 48%.
б) 1 мол.% ПБ, 1.5 мол.% нитрона 11, 1 – 90°С, конверсия 52%; 2 – 110°С, конверсия 56%.

Отметим. что наименьшие значения коэффициентов полилисперсности при использовании нитрона 10 в концентрации 1.5 мол.% наблюдается при повышении температурного режима полимеризации до 110°С, но несмотря на относительное снижение *D*, данный показатель составляет 2.01, что существенно выше значений, характерных для контролируемых процессов. В присутствии нитрона 11, содержащего в α - положении по отношению к нитронильной группе более пространственно-затрудненное циклогексильное кольцо, даже увеличение температуры не приводит к желаемому уменьшению индекса дисперсности. В присутствии нитрона 11 образуется ПС, характеризующийся бимодальным ММР (рис. 30 б). Образование двух мод может быть связано с разными механизмами обрыва цепи на начальных и глубоких конверсиях, а также возможностью протекания побочных процессов в присутствии нитронов и нитроксильных радикалов на их основе [250]. Действительно, на первоначальной стадии полимеризации обрыв реализуется путем захвата активных радикалов роста спиновой ловушкой с образованием нитроксильного радикала, о чем свидетельствует снижение предельной степени превращения мономера (табл. 20). На втором этапе полимеризации обрыв цепи вероятнее всего протекает за счет бимолекулярного обрыва вследствие гибели образовавшихся нитроксильных радикалов путем межмолекулярного и внутримолекулярного переноса атома водорода. При замене инициатора ПБ на ДАК процессы полимеризации СТ в присутствии нитронов 10 и 11 протекают при температурах 90 и 110°С с более высокими скоростями (табл. 20). В данных случаях влияния нитронов на молекулярномассовые характеристики не выявлено.

В случае полимеризации ММА при высоких температурах нитроны 10 и 11 не оказывают заметного влияния на синтез полимеров, как при инициировании ДАК, так и ПБ. Наибольший эффект на скорость полимеризации ММА в присутствии 10 наблюдается при температуре 50°С. При этом получается ПММА с высоким индексом полидисперсности (D= 3 -5, табл. 20), и как в случае СТ ММР образцов ПММА имеют бимодальный вид. Присутствие в полимеризационной системе нитрона 12, имеющего метильные заместители у каждого атома имидазолинового кольца, еще в меньшей степени оказывает влияние на синтез как ПС, так и ПММА. Процессы полимеризации реализуются до глубокой конверсии за достаточно малый промежуток времени независимо от используемого инициатора, что свидетельствую о более слабой акцептирующей способности нитрона 12 по сравнению с 10 и 11. В целом в отличие от ПС в случае ПММА наблюдается более существенное влияние нитронов имидазолинового ряда на значения M<sub>n</sub>. Действительно, во всех случаях среднечисленные значения MM меньше параметров, характерных для традиционных инициаторов (приложение 6). Данный факт свидетельствует о взаимодействии радикалов роста с нитронами или образующимися in situ нитроксильными радикалами, проводящему к обрыву цепи и образованию полимера с более низкими значениями ММ.

В целом исследуемые нитроны имидазолинового ряда показали себя малоэффективными акцепторами высоко- и низкомолекулярных радикалов, образующихся в процессе полимеризации. В работе Королева Г.В с сотрудниками также установлено, что нитроны такого типа являются достаточно слабыми акцепторами свободных радикалов и ингибиторами полимеризации [486]. Действительно, при исследовании систем нитрон – инициатор – толуол зафиксировать нитроксильные радикалы методом ЭПР нам не удалось. По-видимому, это обусловлено тем, что стационарная концентрация нитроксильных радикалов, образующихся в системе, ниже чувствительности прибора.

**Ациклические нитроны.** При первоначальном скрининге процессов полимеризации MMA, инициируемой ДАК, термографическим методом нами установлено, что влияние нитронов определяется строением С, N-заместителей (рис. 31). Введение таких нитронов как ФБН, БМФО, хром-содержащих аналогов, за исключением ДФН (кривая *3*) в полимеризационную систему приводит к значительному уменьшению автоускорения. При этом повышение температуры с 60 до 70°C позволяет проводит полимеризацию за более короткий промежуток времени, однако, влияние нитронов на гель-эффект при полимеризации MMA в более высокотемпературном режиме менее выражено.

Следует отметить интересную закономерность полимеризации ММА в присутствии ДФН. При температуре 60°С в течение непродолжительного времени наблюдается индукционный период, в дальнейшем процесс реализуется с ярко выраженным автоускорением. Повышение температуры до 70°С приводит к вырождению индукционного периода и возрастанию скорости полимеризации ММА на стадии автоускорения. В случае использования ДФН-Сг, в котором в фенильном фрагменте находится пространственно-затрудненная хромтрикарбонильная группа, процесс протекает с менее выраженным гель-эффектом, но с более высокой скоростью за меньшее время, чем в присутствии ДФН (рис. 31, кривые *3*, *4*).



**Рис. 31.** Дифференциальные кривые полимеризации ММА, инициируемой ДАК в присутствии ациклических нитронов. Соотношение концентраций компонентов системы: [MMA]<sub>0</sub> = 9.45 моль/л, [MMA]<sub>0</sub>:[ДАК]<sub>0</sub>:[нитрон]<sub>0</sub> = 1000:1:8. *1* – без нитрона; *2* – БМФО; *3* – ДФН; *4* – ДФН-Сг; *5* – ФБН; *6* – ФБН-Сг. При температуре 60 (*a*) и 70°С (*б*).

Сравнивая закономерности полимеризации ММА в присутствии БМФО и ФБН, являющихся структурными аналогами, необходимо подчеркнуть, что БМФО в меньшей степени снижает гель-эффект в выбранных температурных условиях. Снижение скорости на стадии автоускорения проявляется и при наличии хромтрикарбонильной группы в структуре ФБН (рис. 31, кривые 5, 6). Однако процесс полимеризации ММА в присутствии ФБН-Сг замедляется по сравнению с ФБН.

Нами проводился детальный подбор оптимальных условий полимеризации ММА в присутствии ациклических нитронов. Так, инициируемая ДАК полимеризация ММА с участием указанных нитронов, протекает с высокой скоростью, которая увеличивается с ростом температуры, о чем свидетельствуют данные гравиметрического анализа (табл. 21) и термографического метода (рис. 31).

№ п.п.	Нитрон	Инициатор ( <b>I</b> )	T/°C	<i>t</i> /ч	Конверсия/ %	$M_n \times 10^{-3}$	$M_{w} \times 10^{-3}$	Đ
1	ГМФО	ПГ	90	18	83	66	165	2.50
2	δΜΦΟ	IID	110	45	86	62	173	2.79
3			50	12	69	353	897	2.54
4	ГМФО	ПАИ	70	3	85	155	520	3.35
5	δΜΦΟ	ДАК	90	3	82	72	245	3.40
6			110	24	77	52	191	3.67
7	ፈርብ	ПЕ	90	2	94	94	322	3.43
8	ΨDΠ	IID	110	2	92	61	200	3.28
9			50	16	78	380	797	2.10
10	ፈርብ	ПЛК	70	3	84	197	536	2.72
11	ΨDΠ	ДАК	90	3	95	90	266	2.96
12			110	11	76	49	228	4.65
13			50	18	71	109	305	2.79
14	<b>መ</b> ርብ ር <sub>ደ</sub>	ПЛК	70	3	72	63	169	2.68
15	ΨDΠ-CI	ДАК	90	3	80	21	85	4.04
16			110	7	75	11	44	4.00
17	лан	ПЕ	90	2	99	147	463	3.15
18	ДФП	IID	110	2	98	82	300	3.66
19			50	8	96	715	2308	3.23
20	лФН	ПАК	70	3	82	249	1139	4.57
21	дФП	ДАК	90	2	95	94	342	3.64
22			110	3	95	66	277	4.20
23			50	8	44	233	1323	5.68
24	∏ՓН₋Ը∗	ПАК	70	3	85	86	359	4.17
25	дчп-сі	дли	90	3	70	24	117	4.88
26			110	2	73	10	48	4.80

**Таблица 21.** Молекулярно-массовые характеристики образцов ПММА, синтезированных в присутствии ациклических нитронов различного строения. Соотношение концентраций компонентов системы: [MMA]<sub>0</sub> = 9.45 моль/л, [MMA]<sub>0</sub>:[I]<sub>0</sub>:[нитрон]<sub>0</sub> = 1000:1:8.

При этом повышение температуры полимеризации приводит к существенному росту полидисперсности. Таким образом, наиболее оптимальная температура для синтеза ПММА – 50°С, однако даже при пониженных температурах индекс полидисперсности ПММА не ниже 2.50. Замена инициатора ДАК на ПБ не приводит к существенному улучшению молекулярномассовых характеристик полимеров, синтезированные на системах БМФО, либо ФБН. Отметим, что в случае использования всех ациклических нитронов независимо от их структуры образцы ПММА характеризуются унимодальным ММР в отличие от образцов, получаемых в присутствии нитронов имидазолинового ряда (рис. 32).

Методом термографического анализа установлено, что в случае полимеризации ММА введение в систему ДФН приводит к некоторому уменьшению скорости полимеризации на стадии гель-эффекта, однако его полного вырождения не наблюдается (рис. 31). Гравиметрическим методом анализа подтверждено (табл. 21), что с расширением температурного интервала до 50-100°С прослеживаются аналогичные закономерности. При этом независимо от выбранного инициатора процесс протекает со скоростью, соизмеримой с

полимеризацией на традиционном инициаторе, и образуется полимер с высокими значениями MM и широким MMP и *D*= 3.23-4.58 (табл. 21, **приложение 6**). Таким образом, ДФН является менее эффективным регулятором молекулярно-массовых характеристик ПММА по сравнению с ФБН и БМФО.



Рис. 32. Кривые ММР образцов ПММА, синтезированных в присутствии нитронов ациклического ряда. *a*) 0.1 мол.% ДАК, в присутствии 0.8 мол.% ФБН. Температура: 1 – 50°С, конверсия 78%; 2 – 70°С, конверсия 84%; 3 – 90°С, конверсия 95%. *b*) 0.1 мол.% ДАК, в присутствии 0.8 мол.% БМФО. Температура: 1 – 50°С, конверсия 69%; 2 – 70°С, конверсия 85%; 3 – 90°С, конверсия 82%; 4 – 110°С, конверсия 77%.

Столь отличающиеся результаты по полимеризации ММА в присутствии ДФН могут быть связаны со строением нитроксильного спин-аддукта на его основе. Стабильность нитроксильных радикалов на основе ДФН обусловлена как кинетическим фактором, то есть стерическими затруднениями, возникающими за счет пространственно-затрудненных групп, входящих в состав нитроксильного радикала (полимерный радикал и два фенильных кольца), так и термодинамическим фактором, связанным с перераспределением электронной плотности между атомами кислорода и азота в нитроксильном фрагменте, а также возможным сопряжением с фенильным кольцом. За счет перераспределения электронной плотности с затрагиванием фенильного кольца при атоме азота возможно образование нерадикальных продуктов, что приводит к выводу нитроксильных радикалов из основного процесса, отвечающего за контроль над молекулярно-массовыми характеристиками:



С целью рассмотрения влияния электронодонорных заместителей, введенных в структуру ациклических нитронов, на закономерности протекания полимеризации ММА нами были использованы аналоги ФБН и ДФН, имеющие хромтрикарбонильные группы в

фенильном фрагменте при атоме углерода нитронильной группы (схема 23). Как указывалось выше, из данных термографического метода установлено, что введение хромтрикарбонильных фрагментов позволяет существенным образом изменить активность нитронов в отношении полиметилметакрилатных радикалов роста (рис. 31). Для детального анализа была проведена полимеризация ММА при температурах 50-110°C, в качестве инициатора был использован ДАК.

С участием данных нитронов в области низких температур (50°С) наблюдается снижение скорости полимеризации по сравнению с ФБН и ДФН. При увеличении температуры с 70 до 110°С скорости процессов и полидисперсности возрастают. Однако разница в коэффициентах полидисперсностей полимеров, синтезированных в присутствии ФБН и хромсодержащего нитрона (его структурного аналога) невелика, они составляют значения порядка 2 – 5 в зависимости от выбранного температурного режима (табл. 21). В случае сравнения пары ДФН и ДФН-Сг следует отметить незначительное возрастание полидисперсности при наличии хромтрикарбонильной группы в структуре ДФН.

В целом среди исследуемых нитронов ациклического строения наиболее эффективным образом на молекулярно-массовые характеристики ПММА в низкотемпературном режиме (при 50°C) влияют ФБН и его хромсодержащий аналог, а также БМФО. Первоначальный анализ кинетических параметров полимеризации ММА в присутствии нитронов ациклического строения свидетельствует, что данные нитроны являются эффективными акцепторами высокомолекулярных радикалов, способны контролировать скорость полимеризации на стадии автоускорения и ММ ПММА при определенных условиях полимеризации. Однако *D* полученных образцов на глубоких степенях конверсии мономера всегда превышает значения, характерные для NMRP. Надо полагать, что наиболее возможные процессы, которые приводят к контролю скорости полимеризации и частичному регулированию молекулярно-массовых характеристик, связаны с реализацией межмолекулярного и внутримолекулярного переноса атома водорода при участии высокомолекулярных нитроксильных радикалов на основе нитронов и ПММА (схема 18).

Ациклические нитроны в полимеризации СТ играют более существенную роль в отличие от ММА. В случае полимеризации СТ в присутствии ДАК и структурных аналогов БМФО и ФБН синтезируемые полимеры характеризуются коэффициентами полидисперсности порядка 1.45 – 2.38 (табл. 22). При этом наилучшими молекулярно-массовыми характеристиками обладает ПС, полученный при температуре 90°С, с ростом температуры до 110°С коэффициенты полидисперсности увеличиваются. Скорость полимеризации СТ с участием БМФО несколько выше, чем в присутствии ФБН, и увеличивается с повышением температуры.

№ п.п.	Нитрон	Инициатор ( <b>I</b> )	T/°C	<i>t</i> /ч	Конверсия/ %	$M_n \times 10^{-3}$	$M_w \!  imes \! 10^{-3}$	Đ
1	<b>ΓΜΦΟ</b>	ПБ	90	120	44	2.2 92.0	4.0 244.0	1.86 2.66
2	Diff	112	110	94	71	11.0	98.0	8.57
3			70	100	64	8.2	15.4	1.88
4	БМФО	ДАК	90	28	82	8.4	17.8	1.89
5			110	48	54	7.3	17.4	2.38
6	ወይዘ	ПБ	90	90	72	16.0	24.0	1.65
7	ΨDΠ	IID	110	19	83	10.0	24.0	2.36
8			70	120	36	6.0	11.0	1.76
9	ФБН	ДАК	90	63	82	10.8	15.4	1.43
10			110	19	67	14.0	23.0	1.57
11			70	55	65	11.0	25.0	2.27
12	ФБН-Cr	ДАК	90	18	77	12.8	24.0	1.88
13			110	5	81	11.9	22.2	1.87
14	лФН	ПБ	90	100	10	6.3	49.9	7.94
15	дФП	IID	110	100	73	58.0	141.0	2.42
16			70	8	90	36.0	157.0	4.34
17	ДФН	ДАК	90	3	70	26.0	83.0	3.27
18			110	100	78	40.0	129.0	3.29
19			70	8	88	29.0	116.0	4.00
20	ДФН-Сг	ДАК	90	8	80	17.9	62.1	3.47
21			110	17	63	18.5	49.4	2.67

**Таблица 22.** Молекулярно-массовые характеристики образцов ПС, синтезированных в присутствии ациклических нитронов различного строения. Соотношение концентраций компонентов системы: [CT]<sub>0</sub> = 8.71 моль/л, [CT]<sub>0</sub>:[П<sub>0</sub>:[нитрон]<sub>0</sub> = 100:1:1.5.

В отличие от данных систем, при использовании ДФН, содержащего два ароматических кольца, полидисперсность ПС составляет значения 3.27 – 4.34. При 70°С процесс протекает с высокой скоростью, что свидетельствует о более низкой акцептирующей способности ДФН по сравнению с ФБН и БМФО. При увеличении температуры до 110°С влияние ароматического нитрона на полимеризацию СТ более значимо, что связано с эффективным распадом инициатора и более высокой стационарной концентрацией ВАА, полученных в присутствии системы ДФН/ДАК в среде СТ. Кривые ММР ПС, синтезированных в присутствии ДАК и обсуждаемых нитронов, являются унимодальными (рис. 33).

Из представленных данных в табл. 22 видно, что полимеризация СТ на системах, содержащих ФБН-Сг и ДФН-Сг, характеризуется несколько отличными закономерностями по сравнению с ММА. Так, при введении ФБН-Сг предельная степень превращения мономера в полимер возрастает по сравнению с ФБН во всем изучаемом интервале температур (табл. 22). В случае ДФН-Сг наличие хромтрикарбонильной группы в структуре нитрона в области температур 70-90°С не оказывает существенного влияния на молекулярно-массовые характеристики 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. При 110°С полимеризация СТ с участием ДФН реализуется



Рис. 33. Кривые ММР образцов ПС, синтезированных в присутствии нитронов ациклического ряда. *a*) 1 мол.% ДАК, в присутствии 1.5 мол.% БМФО. Температура: *1* – 70°С, конверсия 64%; *2* – 110°С, конверсия 54%. *б*) 0 1 мод.% ДАК, в присутствии 1.5 мод.% ДФЦ. Температура: *1* – 70°С, конверсия 00%;

б) 0.1 мол.% ДАК, в присутствии 1.5 мол.% ДФН. Температура: 1 – 70°С, конверсия 90%; 2 – 110°С, конверсия 78%.

*в)* 1 мол.% ПБ, в присутствии 1.5 мол.% БМФО. Температура: *I* – 90°С, конверсия 44%; *2* – 110°С, конверсия 71%.

*с*) 1 мол.% ПБ, в присутствии 1.5 мол.% ДФН. Температура: *I* – 90°С, конверсия 10%; *2* – 110°С, конверсия 73%.

*d*) 1 мол.% ДАК, в присутствии 1.5 мол.% ФБН-Сг. Температура: *1* – 70°С, конверсия 65%; *2* – 110°С, конверсия 81%.

*е)* 1 мол.% ДАК, в присутствии 1.5 мол.% ДФН-Сг. Температура: *I* – 70°С, конверсия 88%; *2* – 110°С, конверсия 63%.

медленнее, чем при наличии в системе ДФН-Сг. Кривые ММР образцов ПС, синтезированных в присутствии хромсодержащих нитронов, как и в присутствии ФБН и ДФН, унимодальные (рис. 33).

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. 22). При этом практически во всех случаях использования пероксидного инициатора коэффициенты полидисперсности получаемых образцов возрастают (табл. 22). Об увеличении полидисперсности наглядно свидетельствуют и кривые ММР ПС, синтезированного в присутствии ПБ (рис. 33). Например, образцы ПС, полученные в присутствии БМФО, характеризуются бимодальным распределением. Наличие двух мод при использовании данной системы может свидетельствовать о протекании полимеризации с участием как низкомолекулярных АА, так ВАА, а также вкладом побочных процессов, приводящих к гибели нитроксильных радикалов и обрыву радикалов роста традиционным путем. По своей природе инициаторы ДАК и ПБ сильно различаются, они имеют различные периоды полураспада (ДАК:  $t_{1/2, 70°C} = 5$  ч,  $t_{1/2, 90°C} = 25$  мин; ПБ:  $t_{1/2, 70°C} = 15$  ч,  $t_{1/2, 90°C} = >75$  мин), рабочие температурные интервалы и распадаются с образованием радикалов отличной структуры (схема 24).





ПБ

Схема 24. Схема *in situ* образования нитроксилов (алкоксиаминов) в присутствии инициаторов различной природы и нитронов ациклического строения.

Акцептирование инициирующих радикалов нитронами протекает с различной скоростью. Так, константы скорости акцептирования C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>COO•, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>• и (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>C•

(структурного аналога цианизопропильного радикала, образующегося при распаде ДАК) наиболее изученной спиновой ловушкой ФБН соответственно равны  $4 \times 10^7$ ,  $1.2 \times 10^7$  и  $<1 \times 10^4$  л/(моль×с) [424]. Следует полагать, что и в случае ДФН и БМФО будет соблюдаться аналогичное соотношение констант скоростей акцептирования инициирующих радикалов от различных инициаторов. Кроме того, константы скорости присоединения третичных углеродцентрированных, перекисных и фенильных радикалов к кратным связям молекулы мономера также отличаются на несколько порядков [487]. Таким образом, наиболее вероятно образование низкомолекулярных нитроксильных радикалов с участием ПБ, в присутствии которого образуются фенильный и бензоилокси радикалы.

Исследование нитроксильных спин-аддуктов на основе нитронов ациклического строения методом ЭПР. Для сравнения активности выбранных нитронов по отношению к короткоживущим радикалам, образующимся при распаде инициаторов различного типа, методом ЭПР нами были зафиксированы спин-аддукты в среде толуола (1 мол.% инициатора и 1.5 мол.% нитрона). Спектры ЭПР БМФО и ФБН с активными радикалами представляют собой триплеты дублетов (рис. 34) и незначительно отличаются в константах сверхтонкого взаимодействия (СТВ). Как видно из интенсивности представленных спектров при одних и тех же условиях, концентрация низкомолекулярных нитроксильных радикалов, образовавшихся с участием ФБН, выше, чем с БМФО, что связано с различной акцептирующей способностью указанных спиновых ловушек. Данные факты поясняют особенности полимеризации ММА и СТ, инициируемые различными по природе инициаторами в присутствии указанных нитронов. Необходимо отметить, что вследствие этого БМФО в меньшей степени влияет на молекулярномассовые характеристики синтезируемых полимеров.

При изучении систем с ДФН при использовании ДАК (температура 90°С) зафиксировать спин-аддукты нитрона с радикалами, образовавшимися при распаде ДАК, не удалось. Замена инициатора на ПБ позволила зафиксировать спектр ЭПР, представленный на рис. 35, соответствующий захвату фенильного, либо бензоилокси радикалов. В отличие от незамещенного аналога, ДФН-Сг обладает несколько более высокой акцептирующей способностью, о чем свидетельствует возможность фиксации спектра ЭПР для системы ДФН-Сг -ДАК при температуре 90°С. В случае ФБН-Сг также наблюдается спин-аддукт с радикалом инициатора, при этом вследствие высокой интенсивности сигнала нам не удалось определить константы сверхтонкого расщепления на атоме водорода.

Параллельно с модельными экспериментами фиксации спин-аддуктов на основе выбранных нитронов и различных инициаторов в среде толуола проведены исследования по определению нитроксильных радикалов в среде мономера (MMA). В качестве объекта исследования была выбрана наиболее активная спиновая ловушка – ФБН.

121



**Рис. 34.** Суперпозиция сигналов ЭПР, наблюдаемых в системе нитрон (1.5 мол.%) + инициатор (1 мол.%) – толуол. Нитрон: БМФО ( $a, \delta$ ), ФБН (s, z). Инициатор: ДАК (a, s), ПБ ( $\delta, z$ ). Константы СТВ нитроксильных спин-аддуктов соответственно равны: a)  $a_{N1}$ = 1.43 мТл,  $a_{H1}$ =0.36 мТл;  $\delta$ )  $a_{N2}$ =1.39 мТл; s)  $a_{N1}$ = 1.39 мТл,  $a_{H1}$ =0.36 мТл; z)  $a_{N2}$ =1.33 мТл,  $a_{H1}$ =0.16 мТл.



**Рис. 35.** Суперпозиция сигналов ЭПР, наблюдаемых в системе нитрон (1.5 мол.%) – инициатор (1 мол.%) – толуол. Нитрон: ДФН (*a*), ДФН -Сг (*б*), ФБН –Сг (*в*). Инициатор: ПБ (*a*). ДАК (*б*, *в*). Константы СТВ на атоме азота равна  $a_{N1}$ = 1.33 мТл.

122

В спектре ЭПР, представленном на рис.36, наблюдается суперпозиция двух сигналов спин-аддуктов с различными константами расщепления на атомах азота и водорода, соответствующим третичным радикалам (радикалам, образовавшимся в результате распада инициатора, и макрорадикалам роста), а также первичным радикалам с электроноакцепторными группами в  $\alpha$ -положении, образовавшимися в результате отрыва атома водорода от метильной группы мономера. Константы СТВ нитроксильных спин-аддуктов соответственно равны:  $a_{N1}$ =1.452 мTл,  $a_{H1}$ =0.298 мTл;  $a_{N2}$ =1.488 мTл,  $a_{H2}$ =0.36 мTл.



Рис. 36. Суперпозиция сигналов ЭПР, наблюдаемых при полимеризации ММА в присутствии ФБН (0.8 мол.%). Инициатор – ДАК (0.1 мол.%). Время полимеризации (мин): *a*) 5; *б*) 10; *в*) 120. *г*) Зависимость концентрации нитроксильных радикалов от времени при полимеризации ММА в присутствии 0.1 мол.% ДАК и 0.8 мол.% ФБН, T=50°C.

В процессе полимеризации метилметакрилата происходит инверсия сигналов данного типа, что свидетельствует об уменьшении количества спин-аддукта ФБН с третичными радикалами, образовавшимися за счет распада ДАК, и возрастании сигнала, принадлежащего либо радикалам роста, либо первичным радикалам, которые формируются за счет переноса атома водорода рис. 36 *а-в*.

Методом ЭПР также было определено изменение концентрации нитроксильного радикала в ходе процесса полимеризации ММА (рис. 36 *г*). Из данных рисунка видно, что на

зависимости концентрации нитроксильных радикалов от времени наблюдается два участка. В начальный момент времени происходит накопление нитроксильных радикалов, связанное с их образованием непосредственно в системе. В дальнейшем концентрация нитроксильных спинаддуктов постепенно уменьшается и выходит на стационарный участок ([>NO•]<sub>cr</sub>=3.2×10<sup>-5</sup> моль/л).

Изоксазолидины в полимеризации стирола и метилметакрилата. Установленные закономерности свидетельствуют, что ациклические нитроны являются весьма перспективными медиаторами полимеризации, позволяющими генерировать высокомолекулярные нитроксильные радикалы и AA in situ. При определенных температурных условиях возможна реализация NMRP, контролирование кинетических параметров полимеризации и молекулярномассовых характеристик полимеров. Безусловно, что при использовании нитронов в качестве источников нитроксильных радикалов in situ, можно говорить лишь об определенной доле контролируемого механизма, вносящей вклад в протекание процесса и характеристики полимера в целом. При проведении полимеризации в присутствии высокомолекулярных нитроксилов, как и в случае низкомолекулярных АА, имеет место ряд побочных реакций: обычный бимолекулярный обрыв радикалов роста, межмолекулярное диспропорционирование нитроксила и растущего радикала с образованием гидроксиламина [26], вторичное каталитическое ингибирование [367, 371, 372]. Кроме того, в системе могут протекать реакции, непосредственно связанные с разрушением структуры нитроксильных радикалов. Наиболее подробно такие реакции для нитроксилов различного строения рассмотрены в обзоре калифорнийских ученых [488]. К реакциям подобного типа, которые приводят к выводу нитроксильных радикалов из NMRP, следует отнести: окисление нитроксилов с образованием оксаммонийных производных; разложение нитроксильных радикалов под действием таких внешних факторов, как температура и УФ-излучение; способность некоторых имноксильных и производных от ТЕМПО радикалов к реакциям присоединения с олефинами; не только обратимое образование диамагнитных димеров нитроксильных радикалов, но и распад димеров по реакции диспропорционирования, а также ряд других процессов. Ранее также обсуждались реакции внутримолекулярнного и межмолекулярного переноса атома водорода, которые могут реализовываться для нитроксилов различной структуры, в том числе и высокомолекулярных [250, 318].

В работе Nilsen A. и Braslau R. [488] на основе данных ПМР метода было установлено, что нитроны различного строения способны к термическому разложению в температурном интервале 70-110°C. Показано, что скорость разложения нитронов возрастает с увеличением стерических затруднений у заместителей при атоме углерода нитронильной группы. Так, ФБН является термически стабильным соединением до 80°C. При дальнейшем увеличении

температуры до 110°С он разлагается лишь в незначительной степени (на 8% за два часа). Для нитрона с этильным заместителем вместо атома водорода в нитронильной группе наблюдалась аналогичная тенденция с некоторым увеличением скорости разложения. Замена этильного фрагмента на изопропильный привела к практически шестикратному возрастанию процента разложения нитрона с ростом температуры. Так, при 110°С нитрон с изопропильным заместителем за 2 часа разлагается на 91%. На основе анализа этих данных выявлено, что с увеличением стерических препятствий в нитроне предотвращается сопряжение фенильного кольца с  $\pi$ -системой нитрона, и тем самым увеличивается возможность элиминирования *трет*бутильной группы с образованием оксима планарной конфигурации. Аналогичные тенденции наблюдаются не только для нитронов, но также и для нитроксильных радикалов схожего строения [488]. Данные, представленные в указанной работе, позволяют предположить возможность разложения в высокотемпературном интервале и высокомолекулярных нитроксилов, что приводит к существенному снижению их концентрации, и, соответственно, возрастанию неконтролируемой составляющей радикальной полимеризации.

Следует отметить, что для нитронов, в отличие от низкомолекулярных АА, характерны также реакции 1,3-диполярного циклоприсоединения по кратной связи мономера с формированием пятичленных гетероциклических соединений – изоксазолидинов уже при температурах порядка 60°С [369, 489, 490]. Даная реакция может вносить существенный вклад в процесс полимеризации. Изоксазолидины являются достаточно устойчивыми соединениями и могут быть выделены из реакционной смеси. Нужно отметить, что однозамещенные алкены, такие как СТ, АН, акрилаты и изопрен приводят к пятизамещенным изоксазолидинам [489], которые могут рассматриваться как циклические аналоги АА.

Полагают, что связь C-ON< в изоксазодинах может быть лабильной при высокой температуре. В результате ее распада будет высвобождаться углеродцентрированный радикал, способный инициировать полимеризацию, и нитроксильная часть молекулы. Опираясь на данное предположение, исследовательская группа Cardi N. запатентована возможность использования изоксазолидинов как инициаторов-регуляторов радикальной полимеризации различных мономеров в температурном интервале  $100 - 130^{\circ}$ C [491]. Так, 2-(1,1-диметилэтил)-3,3-диметил-5-фенил-изоксазолидин, синтезированный из нитрона и стирола, использовался в радикальной полимеризации СТ и синтезе болк-сополимера ПС-*б*-поли(СТ-со-АН) при температуре 110 и 125°C. При этом полимеризация до глубокой конверсии протекала за короткий промежуток времени 4.5-6 часов. Однако конкретной информации относительно ММР образцов ПС, а также структуры и состава блок-сополимеров, не приводится. Данной группой также в указанных выше процессах исследована активность других изоксазолидинов, имеющих в своей структуре ароматическое кольцо. Были получены полимеры с достаточно

высокой MM > 100 000 Da за относительно короткий промежуток времени. Однако MM образцов практически не зависели от степени превращения мономеров.

В целом, несмотря на то, что в исследовании [491] не показано возможность осуществления NMRP в присутствии изоксазолидинов, не исключено, что в одностадийных процессах полимеризации *in situ* в присутствии нитронов реакции образования изоксазолидинов будут вносить определенный вклад, особенно при повышенных температурах. В этой связи нами изучены процессы полимеризации СТ и ММА в присутствии четырех изоксазолидинов 2,3,5-трифенилизоксазолидин (13), 5-метил-5-(метилкарбокси)-2,3-дифенилизоксазолидин (14), 2-*трет*-бутил-3,5-дифенилизоксазолидин (15), 2-*трет*-бутил-5-метил-5-(метилкарбокси)-3-фенилизоксазолидин (16):



Первоначально на примере *in situ* процессов формирования нитроксильных радикалов в присутствии ФБН при полимеризации СТ и ММА методом ВЭЖХ анализа нами было показана возможность образования изоксазолидинов **15** и **16** при температурах 70 и 50°С. Действительно, после осаждения полимеров в выделенных продуктах реакций ФБН + ДАК + мономер были идентифицированы изоксазолидины **15** и **16** по сопоставлению времени выхода и УФ-спектров с изоксазолидинами, полученными встречным методами синтеза. Несомненно, что реализация **1,3**-диполярного циклоприсоединения нитронов к мономерам даже при сравнительно низких температурах в случае *in situ* формирования высокомолекулярных нитроксильных радикалов будет оказывать влияние на ход процесса полимеризации. При этом влияние может выражаться не только в выводе нитрона из основной реакции образования высокомолекулярных нитроксильных радикалов, но и сами изоксазолидины теоретически могут участвовать в стадиях инициирования и обрыва цепей при распаде C–ON< связи. Основные результаты по полимеризации СТ в присутствии только изоксазолидинов **13-16** в различных температурных условиях суммированы в табл. 23.

№ п.п.	Изокса- золидин	Мономер	T/°C	<i>t</i> / ч	Конвер- сия/ %	$M_n \times 10^{-3}$	$M_{w} \times 10^{-3}$	Đ
1			70	22	8	340	688	2.02
2			90	22	42	218	469	2.15
3	-	СТ	110	22	81	181	392	2.16
4			130	6	82	131	279	2.13
5			150	3	89	82	176	2.20
6			70	22	7	258	597	2.31
7			90	22	27	196	418	2.13
8	13	СТ	110	22	74	183	382	2.08
9			130	6	72	123	260	2.12
10			150	3	77	84	184	2.19
11			70	22	7	280	630	2.25
12			90	22	27	235	481	2.05
13	14	СТ	110	22	61	170	354	2.08
14			130	6	57	108	231	2.12
15			150	3	63	72	156	2.17
16			70	22	8	292	631	2.16
17			90	22	28	190	431	2.27
18	15	СТ	110	22	70	183	396	2.16
19			130	6	77	118	258	2.19
20			150	3	78	82	185	2.26
21			70	22	5	231	475	2.05
22			90	22	17	167	354	2.12
23	16	СТ	110	22	53	157	324	2.06
24			130	6	69	110	229	2.08
25			150	3	69	72	150	2 09

**Таблица 23.** Молекулярно-массовые характеристики образцов ПС, синтезированных в присутствии изоксазолидинов различного строения. Соотношение концентраций компонентов системы: [CT]<sub>0</sub> = 8.71 моль/л, [CT]<sub>0</sub>:[изоксазолидин]<sub>0</sub>= 100:1.

Практически идентичные данные по полимеризации самоинициирования СТ и в присутствии изоксазолидинов различного строения свидетельствуют о том, что в температурном интервале от 70 до 150°С процесс реализуется только за счет термического инициирования (табл. 23). Можно отметить лишь незначительное уменьшение степени превращения мономера и средних значений ММ в присутствии 14 и 16. Конверсия ММА с участием изоксазолидинов 13-16 так же, как и в случае СТ, сопоставима со степенью превращения ММА при обычном термическом инициировании. Так, в температурном интервале 70-110°С конверсия ММА за 20 часов составляет 3-5%, в высокотемпературном интервале (130 и 150°С) – 9-12 % за этот же промежуток времени. При этом следует полагать, что полимер образуется за счет незначительного наличия пероксидов, образующихся при хранении MMA.

В целом указанные выше побочные процессы способствуют образованию в системе «мертвого» полимера и тем самым ухудшают полидисперсность образцов. Общий вклад побочных реакций будет определяться рядом параметров: выбранным подходом синтеза AA *in* 

*situ*, температурными условиями, природой нитрона, строением мономера и рядом других условий. Хотя и установлено, что изоксазолидины, образующиеся в процессе полимеризации за счет 1,3-диполярного циклоприсоединения нитронов к мономеру, не влияют на скорость образования полимеров и их молекулярно-массовые характеристики, участие нитрона в данной реакции является конкурентным стадии формирования высокомолекулярных нитроксилов и может влиять на полимеризацию в целом. Насколько решающим является вклад указанной реакции в основной процесс образования высокомолекулярных нитроксилов, можно более обстоятельно понять при детальном исследовании полимеризации в присутствии нитронов.

## 2.3.1.2. Нитроны в контролируемой радикальной полимеризации стирола

Радикальная полимеризация стирола в присутствии алкоксиаминов, формирующихся *in situ* на основе нитронов. Проведен сравнительный анализ особенностей полимеризации СТ в присутствии нитронов ФБН и БМФО, которые показали себя как наилучшие регуляторы молекулярно-массовых характеристик ПС при первоначальном скрининге (структуры нитронов представлены на схеме 23). Установлено, что ФБН и БМФО как потенциальные источники стабильных нитроксильных радикалов способны эффективно регулировать кинетические параметры полимеризации СТ, а также молекулярно-массовые характеристики синтезированных полимеров, за счет образования АА *in situ*.

На примере ФБН в низкотемпературном режиме показано, что его наличие и присутствие высокомолекулярных нитроксильных радикалов, формирующихся *in situ*, в отличие от низкомолекулярных аналогов, в большинстве случаев не оказывает существенного влияния на начальную скорость полимеризации (табл. 24). В случае полимеризации СТ в присутствии ФБН при концентрации на порядок меньшей инициатора ДАК практически не наблюдается влияния ловушки на начальную скорость полимеризации СТ и  $E_a$  процесса. Увеличение содержания ФБН до эквимольных количеств по сравнению с ДАК приводит к возникновению периода индукции, существенному снижению скорости полимеризации и увеличению  $E_a$  (табл. 24). Данный факт свидетельствуют об неоднотипности формирования ВАА при различных концентрациях спиновой ловушки и последующем их участии в процессе полимеризации.

Сравнивая закономерности полимеризации СТ во всем интервале превращений мономера в присутствии ФБН и БМФО, которые являются структурными аналогами, необходимо подчеркнуть, что в присутствии БМФО скорость полимеризации СТ при 90°С существенно выше скорости полимеризации в присутствии ФБН (рис. 37). Кинетические кривые 2 и 3, представленные на рис. 37, имеют два участка. Первый участок (до 5 часов) соответствуют начальному процессу формирования АА *in situ*. На этом этапе происходит

распад ДАК с генерированием радикалов, инициирование полимеризации и образование ВАА (схема 25).

Мономер	Растущий радикал	Инициатор (I) (мол.%)	T/°C	[I]/ [ФБН]	Период индук- ции/ мин	Начальная скорость ×10 <sup>4</sup> / моль×(л×с) <sup>-1</sup>	Е <sub>а, полим.</sub> / кДж×моль <sup>-1</sup>
				1:0	-	1.2	75
	CH3	ДАК (0.1)	50	1:1	~3-6	1.1	88
MMA	~CH2-C•			1:8	~3-6	0.8	101
				1:0	-	5.8	
	coocity	ЦПК (0.1)	50	1:1	-	4.6	-
	~~~			1:4	-	3.0	
	$CH_3$			1:0	-	1.1	116
БМА	~CH <sub>2</sub> -C•	ДАК (0.1)	50	1:2	~10	0.8	125
	COOC <sub>4</sub> H <sub>9</sub>			1:4	~10	0.7	-
۶ <b>۵</b>	H ∼CH <sub>2</sub> -C• └ COOC₄H <sub>9</sub>	ЛАК (0 1)	50	1:0	-	2.2	_
		Длик (0.1)	50	1:1	~50	0.1	
	H I			1:0	-	1.6	89
СТ	$\langle \bigcirc \rangle - \dot{c} - CH_{2}$	ДАК (0.8)	60	1:0.1	~3	1.5	94
				1:1	~20	0.6	119
	H ~CH2-C•			1:0	-	28	114
ВΠ		ДАК (0.8)	60	1:0.0625	-	1.0	-
				1:0.25	~25	0.2	151
				1:0	-	15	
BA	$\sim CH_2 - C \bullet$ $\downarrow$ $O - C - CH_2$	ДАК (0.1)	60	1:0.1	~50	0.4	-
				1:1	~500	0.03	

Таблица 24. Начальная скорость полимеризации виниловых мономеров в присутствии ФБН.



**Рис. 37.** Полулогарифмические кинетические зависимости полимеризации СТ при 90°С в присутствии 1.0 мол.% ДАК и нитронов (1.5 мол.%): *1* – без нитрона; *2* – ФБН; *3* – БМФО.



Схема 25. Схема образования высокомолекулярных нитроксилов (алкоксиаминов) различного строения в присутствии ФБН.

Второй участок кинетической кривой, как в случае ФБН, так и БМФО резко отличается по скорости от первоначального этапа. В данном случае 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°C составляет 25 мин) и процесс реализуется до глубокой конверсии за счет обратимого обрыва растущего радикала на высокомолекулярном нитроксиле, т.е. за счет реализации механизма NMRP.

Молекулярно-массовые характеристики ПС, синтезированного в присутствии нитронов, генерирующих АА в процессе полимеризации, представлены на рис. 38 а и б. Следует отметить некоторые особенности *in situ* полимеризации СТ в присутствии ФБН и его структурного аналога БМФО. Так, зависимости ММ от конверсии (рис. 38) являются нехарактерными для полимеризации по механизму NMRP. В частности на первоначальном этапе формирования BAA наблюдается роста MM конверсией (участки кривых 40%). не с до что может быть связано с постепенным распадом ДАК в системе. Дальнейший процесс сопровождается линейным возрастанием ММ с ростом конверсии. Однако закономерности увеличения ММ в присутствии ФБН и БМФО различны. В случае полимеризации в

130

присутствии ФБН наблюдается существенный рост ММ и снижение коэффициента полидисперсности с увеличением степени превращения мономера до минимального значения 1.45 (рис. 38 *a*). Контроль процесса полимеризации в присутствии БМФО менее выражен, при этом значения коэффициентов полидисперсности после 40% превращения мономера в полимер несколько уменьшаются по сравнению с первоначальной полидисперсностью с 1.67 до 1.57, но на глубоких степенях превращения возрастают до значения 1.90 (рис. 38  $\delta$ ).



**Рис. 38** Зависимость  $M_n$  (1) и коэффициента полидисперности (2) образцов ПС, полученных в присутствии 1.0 мол.% ДАК и 1.5 мол.% нитрона при 90°С, от конверсии:  $a - \Phi \text{БH}$ ,  $\delta - \text{БМ} \Phi \text{O}$ .

Кривые ММР полимеров, синтезированных по методу *in situ*, представлены на рис. 39 *а* и б. В случае 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 широким ММР макромолекул. Причем при полимеризации в присутствии БМФО низкомолекулярное плечо не смещается в область более высоких значений ММ (кривые 2, 3 рис. 39 б), а на глубоких степенях превращения мономера в полимер происходит образование макромолекул с более высокими значениями ММ, что приводит к достаточно существенному увеличению полидисперсности синтезируемых образцов.

Такое влияние БМФО и образующихся на его основе нитроксилов, вероятно, обусловлено эффектом взаимодействия гидроксильной группы и нитроксильного радикала. Действительно, в работах [424, 492] отмечается возможность взаимодействия нитроксильного фрагмента с атомом водорода аминогруппы через образование шести или семичленных циклических комплексов.

В случае БМФО возможна аналогичная координация атома водорода гидроксильной группы с образованием энергетически выгодного шестичленного цикла:



**Рис. 39.** Кривые ММР ПС, синтезированного в присутствии ДАК (1 мол.%) и нитрона (1.5 мол.%). (*a*) ФБН, конверсия, %: *l* – 10; *2* – 50; *3* – 82; (*б*) БМФО, конверсия, %: *l* – 12; *2* – 58; *3* – 91.

Следует отметить, что такое взаимодействие гидроксильной группы 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 молекулярно-массовых характеристик по сравнению с аналогами на основе ФБН.

Эффективность низкомолекулярных и высокомолекулярных алкоксиаминов в синтезе полистирола. Нами проведен сравнительный анализ особенностей полимеризации СТ в присутствии АА различной структуры и молекулярной массы (схема 26). Синтез низкомолекулярных АА осуществляли по методике Граббса на основе МНП и различных галогенпроизводных соединений (см. экспериментальную часть). Образование ВАА осуществляли в присутствии ФБН и БМФО *in situ*, при этом условия синтеза подбирались таким образом, чтобы ММ ВАА в присутствии различных спиновых ловушек были максимально сопоставимы. Основные характеристики АА приведены в табл. 25.



Схема 26. Структуры низкомолекулярных и высокомолекулярных алкоксиаминов, используемых в работе.

Таблица 25. 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
19	$V(C_6H_6)/V(CT) = 1:1$	2	ФБН (4)	2.0	2.6	3.0	1.15
20	СТ	1	ФБН (1.5)	0.7	6.4	9.5	1.48
21	СТ	1	ФБН (1.5)	62.4	10.8	15.7	1.45
22	$V(C_6H_6)/V(CT) = 1:1$	2	БМФО (4)	2.0	2.5	3.0	1.20
23	СТ	1	БМФО(1.5)	0.7	6.3	10.0	1.59

Особый интерес представляют собой AA 17 и BAA на основе ФБН и БМФО, которые являются структурными аналогами и различаются между собой наличием метильной группы и полистирольным фрагментом. С другой стороны, нами изучено влияние структуры углеводородного заместителя при атоме азота в BAA на основе ФБН и БМФО на закономерности полимеризации СТ при различных температурах.

*Синтез полистирола в присутствии низкомолекулярных алкоксиаминов.* Оптимальный температурный интервал реализации контролируемого процесса полимеризации определяется энергией связи С–ON в AA (схема 27).



где  $k_d$  – константа скорости диссоциации AA,  $k_c$  – константа скорости рекомбинации нитроксильного радикала с алкильным.

Схема 27. Схема распада алкоксиаминов по С-О связи.

Как следует из данных квантово-химического моделирования AA, образованные ТЕМПО и углеводородными радикалами – аналогами метилметакрилата (MMA) и CT ( $R^2$  и  $R^3$ ), обладают достаточно высокими значениями энергии связи (табл. 26). Высокие значения энергии связи характерны и для AA на основе ФБН с первичными и вторичными радикалами (Me-, Et-, <sup>i</sup>Pr-). В случае аддуктов ФБН на основе третичного радикала (Bu<sup>t</sup>-) энергии связей AA снижаются примерно на 30 кДж/моль. Данный факт свидетельствует о значительном влиянии стерических затруднений вблизи атомов с высокой спиновой плотностью (кинетический фактор) на стабильность нитроксильных радикалов и, как следствие, на значения энергий диссоциации AA. Не менее важной является и степень делокализации неспаренного электрона по связям заместителя (термодинамический фактор). Так, на примере  $R^3$  показано, что замена в цианизопропильном радикале метильных групп на электроноакцепторные карбонитрильные приводит к существенному возрастанию энергии связи AA.

Одновременное влияние пространственного и электронного эффектов на устойчивость связи АА подтверждается и результатами квантово-химического анализа модельных АА на основе спин-аддуктов ΦБН с различными углеродцентрированными радикалами, моделирующими радикалы роста метилакрилата (MA), MMA и CT (табл. 26, строки 6, 7 и 14), и  $R^2$  и  $R^3$ . В данном случае энергии связи между радикалом  $R^2$  и нитроксильными спинаддуктами уменьшается в ряду спин-аддуктов ФБН: МА (вторичный) > MMA (третичный) > CT (вторичный). В случае радикала R<sup>3</sup>: СТ (вторичный) > MMA (третичный) > MA (вторичный). Наиболее вероятным объяснением указанных различий энергий связей АА в случае акрилатных радикалов и СТ может служить наличие в структуре последнего бензольного кольца, которое приводит к существенному перераспределению электронной плотности в области близлежащей ковалентной связи и непосредственно влияет на лабильность связи АА.

Данные квантово-химических расчетов также свидетельствуют о том, что существенное влияние на энергию связи в AA оказывает не только строение, но и длина радикала, присоединяющегося к ФБН. Так, введение одного дополнительного мономерного звена в состав нитроксильного фрагмента приводит к уменьшению энергии связи AA, что наиболее четко выражено на примере  $R^2$  (табл. 26, строки 7 и 8, 9 и 12, 13). Менее выражено данное влияние в

случае радикала R<sup>3</sup> (табл. 26, строки 14 и 15). Кроме того, расчетные данные указывают на то, что связь С-О в АА на основе аддукта ФБН и аналога ММА более лабильная, чем в случае аддукта ФБН с фенилэтильным радикалом (аналогом стирола).

№ пп	R           Нитроксил/           заместитель R <sup>1</sup> в аддукте с ФБН (схема 27)	$\begin{array}{c} CH_3\\ CH_3-\overset{I}{C}\cdot\\ \overset{I}{COOCH_3}\\ (\mathbf{R}^2)\end{array}$	CH <sub>3</sub> -CH ( <b>R</b> <sup>3</sup> )
1	ТЕМПО	98	127
2	-CH <sub>3</sub>	94	112
3	-CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	92	112
4	$-CH(CH_2)_2$	82	106
5	-C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	63	87
6	-CH(COOCH <sub>3</sub> )CH <sub>3</sub>	81	75
7	-C(COOCH <sub>3</sub> )(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	43	80
8	-C(CH <sub>3</sub> )(COOCH <sub>3</sub> )CH <sub>2</sub> C(COOCH <sub>3</sub> )(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	36	-
9	$-C(CH_3)_2CN$	44	83
10	$-CCH_3(CN)_2$	-	105
11	-C(CN) <sub>3</sub>	-	114
12	-C(CH <sub>3</sub> )(COOCH <sub>3</sub> )CH <sub>2</sub> C(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CN	38	72
13	- CH(Ph)CH <sub>2</sub> C(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CN	-	91
14	-CH(Ph)CH <sub>3</sub>	33	97
15	-CH(Ph)CH <sub>2</sub> CH(Ph)CH <sub>3</sub>	-	95
16	-C(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> Ph	49	91

Таблица 26. Энергия связи С-ОN в АА (кДж/моль), производных ФБН (B3LYP/6-31G(d)) [446].<sup>3</sup>

Исходя из вышеизложенного, нами был проведен анализ полимеризации СТ в присутствии двух низкомолекулярных АА 17 и 18, которые содержат в своем составе фенилэтильный радикал и 1-метил-1-этоксикарбонилэтильный фрагмент соответственно. Установлено, что структура низкомолекулярных АА 17 и 18 оказывает существенное влияние на кинетические параметры полимеризации СТ.

С одной стороны, при введении низкомолекулярных АА в концентрации 1 мол.% при  $110^{\circ}$ С соблюдаются все основные закономерности обратимого ингибирования полимеризации СТ: рост ММ с конверсией и относительно низкие значения D (табл. 27). С другой стороны, исходя из выше представленных данных квантово-химических расчетов, структура АА должна играть определяющую роль в процессе полимеризации СТ. Действительно, в случае АА **18** (аналога ММА) высокие конверсии достигаются за более короткий промежуток времени, чем при введении АА **17**, как при 110°С, так и в более низкотемпературных режимах (70-90°С). Для оценки эффективности АА нами был введен параметр – фактор эффективности (*f*) АА в КРП.

<sup>&</sup>lt;sup>3</sup> Квантово-химические расчеты энергий связей низкомолекулярных АА проводились к.х.н. А.А. Щепаловым.

Отметим, что фактор эффективности, определенный относительным методом на основании значений MM ( $f = M_{n,th}/M_n$ ), нередко используется для описания контролируемых процессов полимеризации и называется «эффективностью инициирования» в иностранной литературе [493]. Однако данный параметр не является истинным, «эффективность инициирования» не всегда несет в себе тот физический смысл, как эффективность инициирования в классической радикальной полимеризации, определяемая для обычных инициаторов полимеризации и свидетельствующая о доле образующихся в результате тех или иных реакций радикалов, которые принимают участие в инициировании реакции полимеризации. Значения фактора эффективности могут быть как меньше, так и больше 1. При этом f в идеальном случае в КРП должен равняться единице. Отклонение от оптимального значения в ту и другую сторону будет свидетельствовать о протекании побочных процессов. Так, значение f < 1 может во-первых, действительно низкой скорости инициирования свидетельствовать: 0 (эффективности инициирования), обусловленной низкими значениями константы скорости диссоциации АА при данных условиях полимеризации; во-вторых, о внутримолекулярном распаде АА на начальных стадиях полимеризации, приводящем к существенному снижению их концентрации, и, как следствие, к повышению экспериментальных значений ММ; в-третьих, о существенном вкладе реакций обрыва, протекающих по направлению рекомбинации, что также приводит к завышению экспериментальных значений ММ.

№ пп	AA	T/°C	<i>t/</i> ч	Конверсия	$M_{n} \times 10^{-3}$	Đ	$M_{n \ th} \times 10^{-3}$	$f^{a}$
		1, 0	•• -	(%)			<i>n,in</i> - •	5
1	17	70	100	18	6.9	2.97	2.3	0.33
2	17	90	100	55	6.7	1.43	6.0	0.90
3	17	110	4	7	1.2	1.54	1.0	0.83
4	17	110	6	18	2.4	1.33	2.2	0.92
5	17	110	11	29	3.6	1.25	3.3	0.92
6	17	110	15	44	4.7	1.21	4.9	1.04
7	17	110	21	47	5.7	1.21	5.2	0.91
8	17	110	30	70	7.1	1.18	7.6	1.07
9	17	110	50	84	8.0	1.18	9.0	1.13
10	17	110	65	88	9.5	1.18	9.5	1.00
11	18	70	100	25	2.4	1.33	2.9	1.20
12	18	90	100	86	9.0	1.23	9.3	1.03
13	18	110	2.5	8	1.4	1.21	1.2	0.86
14	18	110	5.2	22	2.7	1.19	2.6	0.96
15	18	110	8.0	36	3.8	1.21	4.0	1.05
16	18	110	10	50	5.0	1.20	5.5	1.10
17	18	110	15	66	6.4	1.21	7.1	1.11
18	18	110	24	76	7.4	1.22	8.2	1.11
19	18	110	30	87	9.0	1.22	9.3	1.03

**Таблица 27.** Молекулярно-массовые характеристики ПС, синтезированного в присутствии 1 мол. % низкомолекулярных АА при различных температурах.

 ${}^{\delta}f$  – эффективность инициирования, рассчитанная по формуле:  $f = M_{n,th}/M_n$ .

Обращает на себя внимание тот факт, что фактор эффективности (f) зависит от строения АА. Например, в случае АА 17 при 70°С f достаточно низкий, что хорошо согласуется с квантово-химическими расчетами энергии связи данного АА и свидетельствует о неэффективности данного АА при низких температурах (табл. 27). При более высокой температуре фактор эффективности для АА 17 возрастает, при этом наблюдается увеличение эффективности инициирования в процессе полимеризации. Подчеркнём, что процесс полимеризации в присутствии низкомолекулярных АА лишь на начальных степенях превращения характеризируется константой скорости диссоциации данного АА, поскольку в течение полимеризации данный АА трансформируется в высокомолекулярный. В случае АА 18 эффективности достаточно высокий независимо от температурного режима фактор полимеризации СТ (табл. 27). Значения данного параметра в большинстве случаев превышают 1, что может свидетельствовать о вкладе вторичных процессов, в частности, о накоплении «мертвых» низкомолекулярных продуктов полимеризации за счет каталитической передачи цепи, каталитического ингибирования или диспропорционирования двух радикалов роста, приводящих к снижению экспериментальных ММ по сравнению с теоретически рассчитанными значениями [34, 493]. В целом следует отметить, что фактор эффективности AA (f) является своеобразным маркером реализации побочных процессов КРП.

Значения констант равновесной диссоциации  $K = k_d/k_c$  (табл. 28) были найдены из тангенса угла наклона кривой  $\ln([M_0]/[M])$  от времени в соответствии с уравнением 3, предложенным в работе [366] для систем на основе АА:

$$\ln([M]_0 / [M]) = \frac{3}{2} \times k_p \left(\frac{1}{3} \times K \times \frac{[I]_0}{k_t}\right)^{\frac{1}{3}} \times t^{\frac{2}{3}}$$
(3),

где [M]<sub>0</sub> и [M] – исходная и текущая концентрации мономера соответственно,  $k_p$  – константа скорости роста,  $k_t$  – константа скорости обрыва, [I]<sub>0</sub> – исходная концентрация АА. В расчетах использовались выражения для  $k_p$ = 10<sup>7</sup>×exp(-30580/RT) и  $k_t$ =6.31×10<sup>7</sup>×exp(-7965/RT) [363].

С целью минимизации ошибки определения K расчет проводился на прямолинейном участке графика, построенном в координатах уравнения Фишера, который соответствует степени превращения мономера до 30%, для всех исследуемых систем (для примера на рис. 40, приведены кинетические зависимости полимеризации СТ при 90°С). При этом коэффициенты корреляции спрямления кривых для всех систем лежали в интервале от 0.94 до 0.99.

Следует отметить, что полученные данные носят лишь оценочный характер, поскольку при высоких температурах доминирующую роль может играть термическое самоинициирование СТ, а следовательно, скорость полимеризации не будет зависеть от константы равновесной диссоциации [366].

АА (нитроксил)	<i>T</i> /°C	<i>К/</i> моль·л <sup>-1</sup>
TEMΠO <sup>a</sup>	120	$2 \times 10^{-11}$
TEMΠO <sup>a</sup>	120	$2 \times 10^{-12}$
$TIPNO^{a}$	120	4×10 <sup>-9</sup>
$TIPNO^{a}$	120	$4 \times 10^{-10}$
17	90	5×10 <sup>-13</sup>
17	110	$4 \times 10^{-11}$
18	90	$2 \times 10^{-13}$
18	110	$1 \times 10^{-10}$
19	90	$2 \times 10^{-10}$
20	90	$2 \times 10^{-10}$
21	90	$5 \times 10^{-10}$
22	70	$3 \times 10^{-10}$
22	90	2×10 <sup>-9</sup>
23	70	$3 \times 10^{-10}$
23	90	$2 \times 10^{-9}$

**Таблица 28.** Константа равновесной диссоциации (*K*=*k*<sub>d</sub>/*k*<sub>c</sub>) для различных АА (нитроксилов) при полимеризации стирола в различных температурных режимах.

<sup>*а*</sup> литературные данные [365].



**Рис. 40.** Зависимость Ln( $[M_0]/[M]$ ) от времени в координатах Фишера при полимеризации СТ при 90°С. Низкомолекулярные AA: l - 17, 2 - 18 и BAA, синтезированные в присутствии ФБН.  $M_w$  BAA: 3 - 3000; 4 - 9500; 5 - 15700.

В целом ошибка определения константы равновесия графическими методами на основании кинетических данных может составлять не только целочисленные значения, но и отличаться на порядок. В работе [365] (табл. 28) показано, что значения констант равновесной диссоциации для ТЕМПО и ТІРNO, определенные различными методами при одинаковых условиях, отличаются на порядок. Несмотря на высокую погрешность и относительную применимость данного метода, полученные K позволяют сравнить эффективность исследуемых систем. Так установлено, что при температуре 110°С константы равновесия в присутствии АА 17 и 18 сопоставимы со значениями K для классических систем на основе ТЕМПО при 120°С [365], в случае которых осуществляется КРП (табл. 28).

Детальное исследование полимеризации СТ в присутствии АА 17 и 18 при различных проведено и для концентрации 0.1 мол.% с целью сравнения с температурах высокомолекулярными аналогами (табл. 29). Полученные данные свидетельствуют о том, что при температуре 70°C полимеризация не реализуется до глубоких конверсий, а в случае использования АА 17, 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. 41 a, процесс полимеризации СТ при 90°С также протекает с низкими скоростями, высокие конверсии достигаются лишь за 80-120 часов, при этом полулогарифмические кинетические зависимости при данных условиях нелинейные, что свидетельствует о непостоянстве концентрации радикалов роста в процессе полимеризации СТ. Действительно, в процессе полимеризации значения фактора эффективности АА на первоначальных степенях превращения низкие, но затем существенно возрастают на глубоких конверсиях и составляют значения более единицы как для АА 17, так и 18 (табл. 29). Представленные в табл. 28 данные свидетельствуют о том, что в случае использования АА 17 и 18 константы равновесной диссоциации при 90°С, полученные при спрямлении начальных участков кинетических кривых (рис. 40), существенно ниже значений K для систем на основе ТЕМПО и ТІРNО при 120°С. Лишь повышение температурного режима полимеризации СТ до 110°С приводит к возрастанию константы равновесия на 2-3 порядка и позволяет в данных условиях осуществить полимеризацию в режиме обратимого ингибирования.



Рис. 41. Полулогарифмические кинетические зависимости полимеризации СТ при 90°С в присутствии 0.1 мол.% алкоксиаминов. Штриховая линия – термическая полимеризация СТ. *a*) низкомолекулярные АА: *l* – 17, *2* – 18 и ВАА, синтезированные в присутствии ФБН. *M<sub>w</sub>* ВАА: *3* – 3000; *4* – 9500; *5* – 15700. *б*) ВАА, синтезиррованные в присутствии БМФО. *M<sub>w</sub>* ВАА: *l* – 3000; *2* – 10000.

№ пп	AA	<i>T</i> /°C	<i>t</i> /ч	Конверсия/ %	$M_n \times 10^{-3}$	Đ	$M_{n,th} \times 10^{-3}$	f
1	-	70	30	8	508	2.15	-	-
2	-	70	100	18	518	2.17	-	-
3	-	90	2	2	275	2.36	-	-
4	-	90	60	56	335	2.30	-	-
5	-	110	12	52	266	2.00	-	-
6	-	110	60	93	272	2.06	-	-
7	17	70	100	23	68	6.81	24	0.35
8	17	90	14	5	36	1.95	6	0.16
9	17	90	60	45	65	1.45	47	0.72
10	17	90	120	77	77	1.31	81	1.05
11	17	110	46	82	70	1.25	86	1.22
12	18	70	100	19	19	1.29	20	1.05
13	18	90	14	3	7	1.28	3	0.43
14	18	90	60	46	47	1.24	48	1.02
15	18	90	80	74	62	1.24	77	1.24
16	18	110	30	88	68	1.30	92	1.35
17	19	70	60	20	32	1.44	23	0.72
18	19	90	2	7	10	1.97	10	1.00
19	19	90	30	60	70	1.26	65	0.93
20	19	90	60	92	81	1.43	98	1.21
21	19	110	12	87	86	1.44	93	1.08
22	20	70	60	22	26	1.73	29	1.12
23	20	90	2	7	12	1.74	14	1.17
24	20	90	22	55	57	1.26	64	1.12
25	20	90	60	90	95	1.51	100	1.05
26	20	110	12	94	88	1.45	104	1.18
27	21	70	60	45	49	1.79	58	1.18
28	21	90	3	9	19	1.84	20	1.05
29	21	90	22	53	57	1.36	66	1.16
30	21	90	60	90	95	1.48	105	1.11
31	21	110	12	89	89	1.43	103	1.16
32	22	70	14	7	30	2.83	10	0.33
33	22	70	30	33	84	1.58	37	0.44
34	22	70	60	59	112	1.49	64	0.57
35	22	70	80	70	139	1.58	75	0.54
36	22	90	2	16	30	1.57	19	0.63
37	22	90	9	55	86	1.74	60	0.70
38	22	90	22	98	102	2.20	105	1.02
39	22	110	12	82	89	2.39	88	0.99
40	23	70	14	19	27	2.55	26	0.96
41	23	70	30	34	41	2.31	42	1.02
42	23	70	60	58	60	2.35	67	1.12
43	23	70	80	73	63	2.49	82	1.30
44	23	90	2	18	17	2.37	25	1.47
45	23	90	9	55	39	2.60	64	1.64
46	23	90	22	94	44	3.59	104	2.36
47	23	110	12	84	39	4.31	94	2.41

**Таблица 29.** Молекулярно-массовые характеристики ПС, синтезированных в присутствии 0.1 мол. % низкомолекулярных и высокомолекулярных АА при различных температурах.

Зависимость ММ от конверсии в случае использования АА 18, содержащего в своем составе аналог метакрилатного фрагмента, носит линейный характер и хорошо коррелирует с

теоретическими значениями (рис. 42 *a*). При использовании AA **17** также наблюдается возрастание MM с конверсией, но вследствие низкой эффективности инициирования полимеризации на начальной стадии значения MM выше теоретически ожидаемых (рис. 42 *a*). Несмотря на отклонения от идеальных кинетических критериев КРП, в процессе полимеризации CT при 90°C образуются полимеры с достаточно низкими значениями коэффициентов полидисперсности (табл. 29).



Рис. 42. Зависимость M<sub>n</sub> образцов ПС, полученных в присутствии 0.1 мол.% алкоксиаминов при 90°С, от конверсии.
а) низкомолекулярные АА: 1 – 17, 2 – 18 и ВАА, синтезированные в присутствии ФБН, M<sub>w</sub> ВАА: 3 – 3000; 4 – 9500; 5 – 15700. Линия – теоретические значения M<sub>n</sub> для низкомолекулярных АА.
б) ВАА, синтезированные в присутствии БМФО, M<sub>w</sub> BAA: 1 – 3000; 2 – 10000.

При этом в случае использовании AA 17 с фенилэтильным структурным фрагментом полидисперсность на начальной стадии полимеризации достаточно высокая и снижается в течение процесса. AA 18 в отличие от AA 17 позволяет получать ПС при 90°С с низкими значениями полидисперсности во всем интервале превращений мономера в полимер (табл. 29).

Особенности полимеризации стирола в присутствии высокомолекулярных алкоксиаминов. Для проведения контролируемого синтеза ПС были использованы ВАА с определенной ММ, структуры которых представлены на схеме 26. Молекулярно-массовые характеристики ВАА представлены в табл. 25. Сравнивая структуру АА 17 с ВАА на основе ФБН и процессы полимеризации в их присутствии, следует подчеркнуть, что нитроксильная группа в первом случае будет концевой. В случае ВАА, полученных на основе нитронов *in situ*, нитроксильный фрагмент может находиться как на конце полимерной цепи за счет возможного акцептирования спиновой ловушкой на первоначальной стадии радикалов инициатора, так и в середине макромолекулы в случае присоединения на данной стадии полимерного радикала. Полученные данные (табл. 29) свидетельствуют о том, что на особенности полимеризации СТ оказывают влияние не только исходные молекулярно-массовые характеристики ВАА, но и структура нитрона – источника высокомолекулярных АА. Установлено, что ВАА на основе ФБН (**19**, **20**, **21**) наиболее эффективны при проведении полимеризации СТ при 90°С и выше. При 70°С данные алкоксиамины также способны инициировать процесс полимеризации, однако конверсия мономера за 60 часов достигает лишь 20%. В случае ВАА с большей ММ=15700 степень превращения мономера в полимер при 70°С несколько возрастает. Отметим, что во всех случаях получаются полимеры с достаточно низкими значениями коэффициентов полидисперсности, которые увеличиваются при переходе от ВАА с низкими значениями ММ к высоким.

Синтез ПС в присутствии ВАА на основе БМФО несколько отличается от полимеризации в присутствии ФБН-содержащих алкоксиаминов. При 70°С полимеризация СТ с участием ВАА (22 и 23) с ММ 3000 и 10000 реализуется до более глубокой конверсии, чем в случае ФБН-содержащих ВАА. Установлено, что скорость полимеризации снижается при переходе от низкомолекулярного к более высокомолекулярному АА. В случае БМФО-содержащих ВАА изменение их ММ также существенным образом отражается и на молекулярно-массовых характеристиках синтезированных полимеров. Так, с ростом ММ алкоксиаминов происходит значительный рост полидисперсности образцов (табл. 29).

Анализ полимеризации СТ в присутствии АА различной природы и ММ при 90°С позволяет получить более полную информацию об их эффективности. С одной стороны, процессы в присутствии ВАА, синтезированных как в присутствии ФЕН, так и БМФО, протекают с гораздо с большей скоростью, чем автополимеризация СТ и его полимеризация с участием низкомолекулярных АА (рис. 41 *a* и  $\delta$ ). С другой стороны, природа исходного нитрона, образующего спин-аддукты, особенным образом отражается на степени контроля полимеризации СТ. Так, при полимеризации СТ в присутствии ВАА, синтезированных на основе ФБН (**19**, **20**, **21**), процесс протекает без автоускорения с постоянной скоростью (рис. 41 *a*). При этом скорость полимеризации практически не зависит от ММ используемых алкоксиаминов.

Результаты, полученые при полимеризации СТ в присутствии ВАА на основе БМФО (рис. 41  $\delta$ ), свидетельствуют о том, что общая скорость процесса в присутствии ВАА 22 и 23 выше скорости полимеризации мономера с участием ВАА на основе ФБН. Так, процесс полимеризации в присутствии ВАА на основе БМФО реализуется до глубоких степеней превращения мономера за 20 часов, а в случае полимеризации с участием ФБН-содержащих алкоксиаминов глубокие конверсии достигаются лишь за 60 часов (рис. 41 *a* и  $\delta$ ).

Определенные значения констант равновесий диссоциации ВАА (табл. 28) свидетельствуют о том, что ВАА на основе ФБН и БМФО способны контролировать процесс полимеризации СТ в более низкотемпературном режиме (70 и 90°С). Рассчитанные значения констант равновесной диссоциации АА на основе уравнения 3 являются *относительными оценочными значениями*, позволяющими лишь охарактеризовать и сравнить процесс полимеризации СТ в присутствии различных АА в одном температурном интервале. Действительно, в работах Голубева В.Б и Заремского М.Ю. [248, 457-461] с помощью прямой регистрации концентрации нитроксильных радикалов, образующихся на основе ФБН, методом ЭПР были оценены значения констант равновесной диссоциации ВАА при 90°С (K~4×10<sup>-11</sup> моль/л), как видно данное значение также отличаются на порядок в отличие от установленных нами K для 19, 20 и 21.

Несмотря на существенную ошибку определения *К* по кинетическим данным, нами установлено, что константы равновесия в данном случае на 1-2 порядка выше значения для ТЕМПО и TIPNO, используемых при 120°С. Сравнивая указанные параметры со значениями *К* для низкомолекулярного AA **17** – структурного аналога ВАА при идентичных температурных режимах, следует отметить, что введение высокомолекулярного фрагмента в структуру AA приводит к заметному смещению равновесия в сторону диссоциации AA с образованием радикалов роста и нитроксила. Нами проведен всесторонний анализ молекулярно-массовых характеристик ПС с участием ВАА различных по строению и MM. Установлено, что в случае полимеризации CT в присутствии ФБН-содержащего ВАА экспериментальные значения MM синтезированных образцов (табл. 29) достаточно хорошо коррелируют с теоретически рассчитанными MM по уравнению:

$$M_{n,th} = \frac{[M]_{0}}{[AA]_{0}} \times M_{CT} \times \kappa oheepcun + M_{n,AA}$$
(4),

где [M]<sub>0</sub> – начальная концентрация мономера, [AA]<sub>0</sub> – концентрация алкоксиамина, M<sub>CT</sub> – MM мономера,  $M_{n,AA}$  – среднечисленная MM исходного BAA.

Для ФБН-содержащих ВАА независимо от их ММ фактор эффективности (f) на протяжении всего процесса полимеризации высокий и в пределах ошибки определения ММ хроматографическим методом близок к единице (табл. 29). Причем ММ ПС увеличиваются с конверсией линейно для всех типов исходных ВАА (рис. 42 *a*). При этом полидисперсность образцов, синтезированных на основе ФБН-содержащих ВАА, уменьшается с увеличением степени превращения мономера до некоторых минимальных значений (D = 1.26 для AA 19 и 20, D = 1.36 для 21), однако на глубоких конверсиях наблюдается её рост (табл. 29). Установлено, что абсолютные значения коэффициентов полидисперсности возрастают с увеличением MM ВАА на основе ФБН.

Следует отметить, что кривые ММР образцов ПС, полученного в присутствии ВАА на основе ФБН, независимо от используемого алкоксиамина на глубоких степенях превращения унимодальные. Причем происходит постепенное уменьшение доли исходного ВАА и мода последовательно сдвигается в область высоких ММ с увеличением конверсии, что отражено на примере ВАА с ММ 3000 (рис. 43 a). Данный вид кривых характерен для процессов, протекающих по механизму обратимого ингибирования.



Рис. 43. Кривые ММР ПС, синтезируемого в присутствии ВАА с M<sub>w</sub> =3000. T=90°C. *a*) ВАА на основе ФБН. *1* – Исходный макроинициатор. Конверсия, %: 2 – 7; 3 – 44; 4 – 92. *б*) ВАА на основе БМФО. *1* – Исходный макроинициатор. Конверсия, %: 2 – 7; 3 – 55; 4 – 98.

структуре высокомолекулярных нитроксилов на Наличие основе БМФО В гидроксильного фрагмента, способного к внутримолекулярному переносу атома водорода, существенным образом влияет на молекулярно-массовые характеристики полимеров. Так, в случае применения ВАА 22 с ММ=3000 при 90°С наблюдается линейный рост ММ с увеличением степени превращения мономера (рис. 42 б). Однако практически на протяжении процесса полимеризации экспериментальные значения ММ полимеров всего выше теоретически рассчитанных (табл. 29). В целом коэффициенты полидисперсности полимеров, синтезированных в присутствии ВАА 22 на основе БМФО (ММ = 3000), первоначально уменьшаются по ходу процесса, но на глубоких конверсиях возрастают и достигают значения 2.2 (табл. 29). При этом кривые ММР образцов ПС, синтезированных на основе данного ВАА, на глубоких конверсиях остаются унимодальными (рис. 43 б).

Увеличение ММ алкоксиамина до 10000 (ВАА 23) приводит еще к более существенному отклонению роста ММ с конверсией от идеальной контролируемой полимеризации (табл. 29, рис. 42  $\delta$ ). Экспериментальные значения M<sub>n</sub> существенно ниже теоретически ожидаемых ММ ПС, при этом на более глубоких степенях превращения мономера происходит замедление роста ММ (рис. 42  $\delta$ ). Фактор эффективности (табл. 29) при использовании данного ВАА больше единицы, это свидетельствует о протекании ряда побочных процессов, в частности более
низкие экспериментальные значения ММ ПС могут быть обусловлены «гибелью» ВАА за счет внутримолекулярного переноса атома водорода в нитроксильном фрагменте, и, как следствие, наличием низкомолекулярного «мертвого» полимера. При использовании ВАА 23 получается ПС высокой полидисперсности, значения которой возрастают с увеличением степени превращения.

особенности полимеризации СТ в присутствии БМФО-содержащего ВАА Ha существенное влияние оказывает температура. Так, скрининг полимеризации СТ в присутствии ВАА в различных температурных режимах показал, что процесс с участием БМФОсодержащих ВАА (22 и 23) в отличие от ВАА на основе ФБН (19 и 20) при 70°С реализуется до более глубоких конверсий (табл. 29). Анализ кинетических закономерностей полимеризации СТ с участием БМФО-содержащих ВАА с ММ 3000 и 10000 при 70°С свидетельствует о том, что процессы в его присутствии протекают с большей скоростью, чем автополимеризация СТ (рис. 44 *a*). Линейная зависимость  $ln([M]_0/[M])$  от времени для описываемых систем указывает на то, что скорость реакции имеет первый порядок по мономеру, а концентрация радикалов роста остается постоянной в течение всего процесса. Как и следовало ожидать, общая скорость полимеризации при 70°С ниже скорости полимеризации СТ в присутствии БМФО-содержащих ВАА при 90°C. Так, при 70°C степень конверсии достигает 70% за 80 часов, а при 90°C полимеризация реализуется до глубоких степеней полимеризации за 20 часов (рис. 44 a и 41  $\delta$ ). При этом рассчитанные значения К по уравнению 3 для данных температурных условий по порядку сопоставимы с константами равновесия для TIPNO при 120°С (табл. 28).



**Рис. 44.** *а*) Полулогарифмические кинетические зависимости полимеризации СТ при 70°С в присутствии 0.1 мол.% БМФО-содержащих ВАА. Штриховая линия – термическая полимеризация СТ. *M<sub>w</sub>* ВАА: *I* – 3000; *2* – 10000. *б*) Зависимость *M<sub>n</sub>* образцов ПС, полученных в присутствии 0.1 мол.% БМФО-содержащих

б) Зависимость  $M_n$  образцов ПС, полученных в присутствии 0.1 мол.% БМФО-содержащих ВАА при 70°С, от конверсии.  $M_w$  ВАА: 1 - 3000; 2 - 10000.

Показано, что при полимеризации СТ в присутствии БМФО-содержащих ВАА при 70°С процесс сопровождается линейным ростом ММ с увеличением степени превращения (рис. 44 б), причем с уменьшением ММ алкоксиамина рост ММ полистирола с конверсией экспериментально более выражен. Вместе с тем найденные значения ММ ΠC, синтезированного в присутствии ВАА 22, выше теоретически ожидаемых (табл. 29). В данном случае фактор эффективности ВАА 22 при 70°С, свидетельствующий об эффективности инициирования, меньше единицы и возрастает с увеличением степени превращения мономера, а на глубоких конверсиях составляет значение порядка 0.5. Это позволяет предположить, что молекулы BAA при более низкой температуре распадаются неодновременно. Полидисперсность образцов, синтезированных в присутствии ВАА 22, уменьшается с увеличение степени превращения мономера до некоторых минимальных значений (1.49), однако на глубоких конверсиях наблюдается ее рост (табл. 29).

БМФО-содержащий ВАА 23 с более высокой ММ при 70°С эффективнее в плане инициирования, чем низкомолекулярный аналог (табл. 29). Однако на глубоких степенях превращения рост ММ ПС замедляется (рис. 44 б) за счет накопления низкомолекулярного «мертвого» полимера, что отражается на значениях фактора эффективности, которые на высоких степенях превращения мономера больше единицы (табл. 29). При этом полидисперсность образцов, как и в случае ВАА 22, уменьшается в начале процесса полимеризации, однако абсолютные значения коэффициентов полидисперсности достаточно высокие и возрастают с увеличением ММ используемых ВАА на основе БМФО (табл. 29).

При использовании БМФО-содержащего ВАА **22** с MM=3000 кривые MMP синтезированных образцов унимодальные, причем мода последовательно сдвигается в область больших значений MM с увеличением конверсии, как и в случае ФБН-содержащего аналога (рис. 45 *a*). В случае БМФО-содержащего ВАА **23** с MM=10000 кривые MMP имеют низкомолекулярное плечо (рис. 45 *б*, кривые *3*, *4*, *5*). Причем как низкомолекулярная, так и высокомолекулярная мода смещаются в область больших значений MM с увеличением степени превращения мономера, при этом MMP ПС, синтезированного в присутствии БМФО-содержащего ВАА **23**, несопоставимо с MMP полимера, полученного при термическом инициировании. Следует отметить, что четкое смещение кривых MMP ПС, синтезируемых при 70°С, в область больших MM свидетельствует о контролируемом характере полимеризации по механизму обратимого инициирования.

Пост-полимеризация стирола в присутствии высокомолекулярных алкоксиаминов. Как было показано выше, высокомолекулярные АА, полученные методом *in situ* на основе ФБН и БМФО, способны регулировать процесс полимеризации СТ по механизму обратимого

ингибирования в низкотемпературных условиях. С целью разработки методики синтеза полимеров с высокими значениями ММ нами была проведена пост-полимеризация СТ на ВАА, полученных на втором этапе полимеризации (табл. 30).



Рис. 45. Кривые ММР ПС, синтезируемого в присутствии БМФО-содержащего ВАА. Т=70°С. *a*) ВАА с M<sub>w</sub>=3000. 1 – Исходный макроинициатор. Конверсия, %: 2 – 7; 3 – 33; 4 – 82. *б*) ВАА с M<sub>w</sub>=10000. 1 – Исходный макроинициатор. 2 – термическая полимеризация. Конверсия, %: 3 – 10; 4 – 34; 5 – 73.

Установлено (табл. 30), что в случае использования ВАА на основе ФБН ( $21-1^6$ ,  $21-1^8$  и  $21-2^6$ ) процесс полимеризации СТ протекает достаточно эффективно и приводит к увеличению ММ образцов. Рассчитанные значения ММ полимеров близки к экспериментально найденным, однако во всех случаях коэффициенты полидисперсности возрастают. Кривые ММР постполимеров (рис. 46 *a*) унимодальные и смещаются в область высоких ММ на каждой следующей стадии синтеза макромолекул.

Отметим, что использование различных ВАА, полученных на второй стадии полимеризации и выделенных на различных степенях превращения мономера (21-1<sup>6</sup> и 21-2<sup>6</sup>). отражается на процессе пост-полимеризации СТ. Так, с возрастанием конверсии и ММ алкоксиаминов происходит некоторая потеря контроля над молекулярно-массовыми характеристиками пост-полимеров. Обращает на себя внимание тот факт, что в случае четвертой стадии полимеризации (табл. 30, строка 4) и использования ВАА в низкой концентрации (табл. 30, строка 6) фактор эффективности высокий, но степень контроля понижается. Это обусловлено гибелью нитроксильных радикалов И накоплением низкомолекулярного «мертвого» полимера в процессе многостадийного синтеза ПС, наличие которых и приводит к «видимому» завышению f > 1.

№ пп	BAA	Условия	<i>t</i> /ч	Конверсия /%	$M_n \times 10^{-3}$	$M_{w} \times 10^{-3}$	Ð	$M_{n,th}  imes 10^{-3}$	f
1	<b>21</b> <sup><i>a</i></sup>	СТ +1 мол.% ДАК+ 1.5 мол.% ФБН	62	82	10.8	15.7	1.45	-	-
2	<b>21-1</b> <sup>6</sup>	СТ + 0.1 мол.% АА <b>21</b>	30	84	82.0	119.0	1.45	98.3	1.20
3	21-1 <sup>e</sup>	СТ:С <sub>6</sub> Н <sub>6</sub> (50:50 об.%) + 0.05 мол.% АА <b>21-1</b> <sup>6</sup>	60	42	153.5	242.9	1.58	125.7	0.82
4	<b>21-1</b> <sup><i>c</i></sup>	СТ:С <sub>6</sub> Н <sub>6</sub> (50:50 об.%) + 0.05 мол.% АА <b>21-1</b> <sup>е</sup>	60	95	196.6	384.4	1.96	252.4	1.28
5	21-2 <sup>6</sup>	СТ + 0.1 мол.% АА <b>21</b> <sup><i>a</i></sup>	60	90	95.0	140.6	1.48	104.5	1.10
6	21-2 <sup>e</sup>	СТ:С <sub>6</sub> H <sub>6</sub> (50:50 об.%) + 0.01 мол.% АА <b>21-2</b> $^{\circ}$	60	35	194.1	365.4	1.88	277.3	1.43
7	<b>22</b> <sup><i>a</i></sup>	СТ:С <sub>6</sub> Н <sub>6</sub> (50:50 об.%) + 2 мол.% ДАК+ 4 мол.% БМФО	2	19	2.5	3.0	1.20	-	-
8	<b>22-1</b> $^{\delta}$	СТ + 0.1 мол.% AA <b>22</b> <sup><i>a</i></sup>	5	40	61.6	94.6	1.54	44.2	0.71
9	22-1 <sup>6</sup>	СТ:С <sub>6</sub> H <sub>6</sub> (50:50 об.%) + 0.05 мол.% АА <b>22-1</b> $^{6}$	60	32	138.4	324.9	2.35	94.9	0.68
10	<b>22-1</b> <sup>2</sup>	СТ:С <sub>6</sub> Н <sub>6</sub> (50:50 об.%) + 0.05 мол.% АА <b>22-1</b> <sup>в</sup>	60	94	169.5	423.3	2.50	237.3	1.39
11	22-2 <sup>6</sup>	СТ + 0.1 мол.% АА <b>22</b> <sup><i>a</i></sup>	22	97	102.3	224.6	2.20	103.5	1.01
12	22-2 <sup>6</sup>	СТ:С <sub>6</sub> Н <sub>6</sub> (50:50 об.%) + 0.05 мол.% АА <b>22-2</b> <sup>б</sup>	60	37	182.0	476.2	2.62	140.8	0.77

## Таблица 30. Пост-полимеризация СТ в присутствии ВАА на основе ФБН и БМФО при 90°С

<sup>*a*</sup> Полимер получен на первой стадии полимеризации, <sup>*b*</sup> Полимер получен на второй стадии полимеризации, <sup>*b*</sup> Полимер получен на третьей стадии полимеризации, <sup>*c*</sup> Полимер получен на четвертой стадии полимеризации.



Рис. 46. ММР пост-полимеров, синтезированных в присутствии ВАА при 90°С. *а*) ФБН-содержащий ВАА 21<sup>a</sup> с  $M_w$ =15700. *I* – Исходный макроинициатор 21<sup>a</sup>, *2* – полимер 21-1<sup>6</sup>, синтезированный в массе ПС в присутствии 21<sup>a</sup>, *3* – полимер 21-1<sup>a</sup>, синтезированный в растворе CT:C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> (50:50 об.%) в присутствии 21-1<sup>6</sup>, *4* – полимер 21-1<sup>г</sup>, синтезированный в растворе CT:C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> (50:50 об.%) в присутствии 21-1<sup>в</sup>. *6*) БМФО-содержащий ВАА 6<sup>a</sup> с  $M_w$ =3000. *I* – Исходный макроинициатор 22<sup>a</sup>, *2* –полимер 22-1<sup>6</sup>, синтезированный в массе ПС в присутствии 22<sup>a</sup>. *3* – полимер 22-1<sup>s</sup>, синтезированный в растворе CT:C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> (50:50 об.%) в присутствии 22-1<sup>6</sup>. *4* – полимер 22-1<sup>г</sup>, синтезированный в растворе CT:C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> (50:50 об.%) в присутствии 22-1<sup>6</sup>. *4* – полимер 22-1<sup>г</sup>, синтезированный в растворе CT:C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> (50:50 об.%) в присутствии 22-1<sup>6</sup>. *4* – полимер 22-1<sup>г</sup>, синтезированный в растворе CT:C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> (50:50 об.%) в присутствии 22-1<sup>в</sup>. (Условия синтеза пост-полимеров и их молекулярно-массовые характеристики приведены в табл. 30).

Аналогичные данные получены в случае использования на первоначальном этапе БМФО-содержащего ВАА **22<sup>a</sup>** с низкими значениями MM=3000. Проведение постполимеризации на ВАА сопровождается постепенным ростом ММ полимеров (табл. 30 строки 8–12) и смещением кривых ММР в область высоких ММ (рис. 46 б). Однако, как указывалось выше, использование БМФО-содержащих алкоксиаминов приводит к получению образцов с большей полидисперсностью. При этом контроль над процессом полимеризации снижается с каждой стадией синтеза ПС.

Проведение многостадийного синтеза ПС на выделенных макроинициаторах позволяет получать полимеры в широком диапазоне ММ (от 3000 до 200000 Da). Однако каждая следующая стадия приводит к некоторой гибели ВАА и потере контроля над молекулярномассовыми характеристиками полимеров. Подчеркнем, что в данном случае процессы будут протекать на фоне низких концентраций нитроксильных радикалов, и как следствие вырождается эффект стабильных радикалов, ответственный за контроль полимеризации. В результате осуществление многостадийных процессов без дополнительного введения нитроксильных радикалов будет сопровождаться потерей контроля и возрастанием полидисперсности полученных полимеров.

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. Данные квантово-химических расчетов энергий связей различных АА подтверждают полученные экспериментальные результаты. При этом значения констант равновесий диссоциации ВАА, рассчитанные на основании кинетических данных, свидетельствуют о возможности реализации полимеризации СТ в условиях обратимого ингибирования в температурном режиме 70-90°С. Показано, что ФБН-содержащие ВАА позволяют более эффективно регулировать молекулярномассовые характеристики полимера 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. Безусловно, при КРП нитроксильными радикалами, образующимися за счет взаимодействия спиновых ловушек с растущими радикалами *in situ*, можно говорить о возможности образования как низкомолекулярных, так и высокомолекулярных АА (схема 25). Несомненно, что систематические исследования по выявлению структуры ВАА, образующихся в данных процессах, в том числе с целью исключения факторов, приводящих к реализации побочных реакций, является одной из важных задач *in situ* КРП.

При синтезе алкоксиаминов на основе нитронов в зависимости от их акцептирующей способности возможно три направления реакции (схема 25). В первом случае в результате присоединения двух радикалов, образующихся в результате разложения инициатора к нитрону, могут образовываться низкомолекулярные АА. Следующий путь – это образование ВАА с концевой функциональной группой, в котором к атому углерода в нитроне присоединен радикал от инициатора, а к кислороду присоединена полимерная цепь. В случае присоединения к нитрону двух полимерных цепей получается также ВАА, но лабильная связь С–О в данном случае будет находиться внутри полимерной цепи.

С целью доказательства конечной структуры ВАА, получаемых *in situ*, были синтезированы АА различной ММ при определенных условиях на основе ФБН и БМФО (табл. 31). Синтезированные *in situ* АА в дальнейшем подвергались модификации и термической деструкции (схема 28) в соответствии с ранее предложенными способами модификации полимеров, содержащих концевые нитроксильные фрагменты [494, 495]. В качестве модифицирующих агентов были выбраны:  $CBr_4$ , 3,5-ди-*трет*-бутилбензохинон-1,2 (**35Q**), ДАК, додецилмеркаптан ( $C_{12}H_{25}SH$ ), нитроксил **3**.

	У							
AA	Система/Т°С	Концен- трация ДАК, Нитрон мол. %		Концен- трация нитрона, мол.%	<i>t</i> /ч	$M_n \times 10^{-3}$	$M_w \times 10^{-3}$	Đ
24	$V(C_6H_6)/V(CT)=1:1 / 90^{\circ}C$	2		4	2	2.4	2.9	1.21
25	$V(C_6H_6)/V(CT)=1:1 / 90^{\circ}C$	2		4	2	2.2	2.8	1.27
26	CT / 90°C	1		1.5	1	6.7	10.0	1.49
27	постполимер на 26	-	ФБН	-	5	22.6	38.3	1.69
28	CT / 90°C	1		1.5	30	9.3	12.7	1.37
29	постполимер на 28			-	8	35.2	58.0	1.65
30	CT / 70°C	0.8		0.08	7	33.6	60.1	1.79
31	$V(C_6H_6)/V(CT)=1:1 / 90^{\circ}C$	2	гифо	4	2	2.5	3.1	1.24
32	CT / 90°C	1	ΒΝΙΨΟ	1.5	1	6.7	10.4	1.55

**Таблица 31.** Условия синтеза и молекулярно-массовые характеристики высокомолекулярных алкоксиаминов, используемых для модификации.



Схема 28. Модификация АА в присутствии различных агентов.

Следует отметить, что распад и модификация ВАА, содержащего в своем составе внутримолекулярную лабильную группу, будет протекать отличным образом от процессов, характерных для низкомолекулярных АА и ВАА с концевым нитроксильным фрагментом. В случае последних продуктов NMRP не должно наблюдаться изменения их молекулярномассовых характеристик. Модификация и разложение ВАА будет протекать по схеме 29 с уменьшением ММ конечного продукта. Процент модификации оценивали по таким параметрам, как  $\Delta M_n$  и  $\Delta M_p$ . В случае четкого смещения всей кривой ГПХ в область более низких значений ММ, что наиболее характерно для ВАА 24-26, 27 и 31 и 32 мониторинг процесса выполнялся по значению  $\Delta M_p$ . При снижении массовых долей высокомолекулярных фракций и накоплении низкомолекулярной фракции на кривой ММР модифицированного продукта оценка процесса термолиза и модификации проводилась по  $\Delta M_n$ . В целом изменения таких параметров как  $M_n$ ,  $M_w$ ,  $M_p$  (масса пика), и смещение кривой MMP в указанных выше процессах дают полную информацию о структуре ВАА.



Схема 29. Схема распада высокомолекулярного алкоксиамина.

Полученные результаты по термолизу и модификации AA, синтезированных в присутствии ФБН, представлены в табл. 32. Результаты ГПХ-анализа свидетельствуют о том, что при проведении процесса в вакууме в среде диметилформамида (ДМФА) в отсутствие модифицирующих агентов не наблюдается изменения молекулярно-массовых характеристик для ВАА с достаточно высокими первоначальными значениями MM (26, 28 и 30). В случае распада ВАА 24, характеризующегося более низкими MM, возможно протекание реакции сочетания образовавшихся низкомолекулярных фрагментов полимера с образованием более высокомолекулярных продуктов (табл. 32).

Введение в систему различных агентов (ингибиторов, передатчиков) приводит к снижению MM ВАА. Наибольшее уменьшение среднечисленных значений MM ВАА наблюдается при использовании CBr<sub>4</sub>, а также при проведении термолиза ВАА на воздухе, как в присутствии низкомолекулярного нитроксила **3**, так и без него. Додецилмеркаптан также является эффективным передатчиком цепи, о чем свидетельствуют данные по снижению  $M_p$ . Напрямую без переосаждения полимера и без потери низкомолекулярных фракций проследить снижение  $M_n$  с его участием не представляется возможным вследствие большой ошибки обсчета ГПХ-кривых, из-за наложения пика самого меркаптана и других органических продуктов разложения на низкомолекулярную область продукта термолиза ВАА. Как видно из представленных данных, ВАА на основе ФБН 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. 47 видно четкое смещение кривых MMP продуктов модификации и термолиза в область более низких значений MM.

BAA	Компоненты	T/°C	<i>t</i> <sub>модиф</sub> / ч	$M_n$	$M_w$	$M_p$	Đ	$\Delta M_p^{\ a}$	$\Delta M_p / 6^{\circ}$
24	Исходный	90	-	2400	2900	2800	1.21	-	-
	ДМФА	130	6	3400	4300	4200	1.26	-	-
	$C_6H_6, C_{12}H_{25}SH$	90	20	2300	2500	2260	1.09	540	19
	С <sub>6</sub> Н <sub>6</sub> , ДАК	90	20	2000	2500	2280	1.25	520	19
	$C_6H_6$ , $CBr_4$	90	20	1600	2200	2100	1.38	700	25
25	Исходный	90	-	2200	2800	2780	1.27	-	-
	ДМСО, <b>О</b> <sub>2</sub>	90	7	1600	2000	1980	1.25	800	29
	ДМСО, <b>О</b> <sub>2</sub>	130	7	1800	2300	2200	1.28	580	21
	ДМСО, <b>3</b> , <b>О</b> <sub>2</sub>	90	7	1800	2400	2380	1.33	400	14
	ДМСО, $3, 0_2$	130	7	1600	2100	1930	1.31	850	31
	THF, <b>35Q</b>	90	7	2000	2300	2260	1.15	520	19
	1 HF, <b>35Q</b>	130	/	2200	2400	2260	1.09	520	19
	THF, $\mathbf{CBr}_4$	90	/ 7	1800	2200	2110	1.22	6/0	24
2(	IHF, <b>CBr</b> <sub>4</sub>	130	/	6700	2200	2110	1.22	6/0	24
20	ИСХООНЫИ ПМФА	90	-	6500	10000	8500	1.49	- 200	- 2
		130	6	4800	6000	5500	1.00	2200	28
	$\begin{array}{c} \mathcal{A} \\ \mathcal{C} \\ \mathcal{C} \\ \mathcal{H} \\ \mathcal{C} \\ \mathcal{H} \\ \mathcal{C} \\ \mathcal{H} \\ \mathcal{S} \\ \mathcal{H} \\ \mathcal{S} \\ $	00	20	5300	7100	5700	1.44	3100	35
	С.Н. ЛАК	90	20	5100	8000	6900	1.54	1900	22
	$C_{6}H_{6}$ , <b>CRr</b>	90	20	4400	7700	6500	1.57	2300	26
	THE 350	130	6	5600	7600	6300	1.75	2500	20
27	Исходный	90	-	22600	38300	40500	1.50	-	-
- /	СеНе ЛАК	90	20	15100	31900	38400	2 11	7500 <sup>e</sup>	(33)
	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> CBr <sub>4</sub>	90	20	16600	33300	39800	2.00	6000 <sup>e</sup>	(27)
28	Исходный	90	-	9300	12700	12300	1.37	-	-
	ДМФА	130	6	8900	13300	12000	1.49	300	2
	$C_6H_6, C_{12}H_{25}SH$	90	20	6400	8600	7600	1.34	4700	38
	С <sub>6</sub> Н <sub>6</sub> , ДАК	90	20	6300	9200	8300	1.46	4000	33
	$C_6H_6$ , $CBr_4$	90	20	5800	9100	8100	1.57	4200	34
29	Исходный	90	-	35200	58000	62700	1.65	-	-
	С <sub>6</sub> Н <sub>6</sub> , ДАК	90	20	27300	57800	63800	2.12	7900 <sup>e</sup>	(22)
	$C_6H_6$ , $CBr_4$	90	20	26800	56700	60300	2.12	8400 <sup>e</sup>	(24)
30	Исходный	70	-	33600	60100	55300	1.79	-	-
	ДМФА	130	6	33900	67700	62700	2.00	-	-
	ДМСО, <b>О</b> 2	130	6	25600	51700	49200	2.02	8000 <sup>e</sup>	(24)
	ДМСО, <b>3</b> , <b>О</b> <sub>2</sub>	130	7	30000	58300	55100	1.94	3600 <sup>e</sup>	(11)
	$C_6H_6$ , $C_{12}H_{25}SH$	90	20	35000	55800	50100	1.59	5200	9
	С <sub>6</sub> Н <sub>6</sub> , ДАК	90	20	29300	53800	51700	1.84	4300 <sup>e</sup>	(13)
	$C_6H_6$ , <b>CBr</b> <sub>4</sub> ,	90	20	27700	53100	49900	1.92	5900 <sup>e</sup>	(18)
	THF, <b>35Q</b>	130	6	32900	54800	51500	1.66	3800	7

**Таблица 32.** Молекулярно-массовые характеристики продуктов термолиза и модификации АА, синтезированных *in situ* на основе ФБН.

<sup>*a*</sup>  $\Delta M_p = M_{p, \text{исходного}} - M_{p, \text{модифицированного,}}^{6}$  в скобках приведены значения  $\Delta M_n$  в процентах; <sup>*e*</sup> приведены значения  $\Delta M_n$ .

При модификации ВАА 26, 28 и 30, полученных также *in situ* и имеющих более высокую первоначальную MM, соблюдаются схожие закономерности процессов, что и в случае ВАА 24 и 25. Отметим, что первоначальные условия *in situ* синтеза ВАА влияют на особенности захвата радикалов нитроном, что проявляется в среднем увеличении значения ΔM (табл. 32).



**Рис. 47.** Кривые ММР исходного 26 ВАА (1) и после (2) проведения термолиза в присутствии различных агентов: *a*) ДМСО, 3, O<sub>2</sub>, *b*) C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>. CBr<sub>4</sub>.

На основании полученных данных можно сделать вывод, что развиваемый подход *in situ* формирования ВАА позволяет получать продукты с нитроксильной группой, расположенной в середине полимерной цепи. Доказательством этого является существенное изменение ММ при проведении деструкции в присутствии различных модифицирующих агентов. При этом количество звеньев СТ, входящих в полимерные цепи на первоначальном этапе присоединения к нитрону (~P<sub>1</sub>•), и в цепи, взаимодействующей с уже сформировавшимся высокомолекулярным нитроксилом (~P<sub>2</sub>•), неравноценное (табл. 33). Как видно из данной таблицы, условия синтеза оказывают влияние на соотношение количества звеньев в полимерных цепях, присоединённых к нитроксильному фрагменту, но в среднем оно равно 1:3.

BAA	Количество звеньев в ~Р₁•	Количество звеньев в ∼Р <sub>2</sub> ●	Соотношение
24	20	6	3.3 : 1
25	20	6	3.3:1
26	62	22	2.8:1
27	57	159	1:2.8
28	77	40	1.9 : 1
29	80	257	1:3.2
30	256	57	4.5 : 1
31	17	10	1.7:1
32	45	23	19.1

**Таблица 33.** Соотношение звеньев в ВАА (~P<sub>1</sub>NO – P<sub>2</sub>~), синтезированных на основе ФБН и БМФО. Данные рассчитаны на основе молекулярно-массовых характеристик полимеров, модифицированных в присутствии CBr<sub>4</sub>.

Однако полученные данные по термолизу ВАА, образующихся *in situ*, не дают однозначного ответа, какая цепь акцептируется нитроном на первой ступени формирования нитроксила: более длинная или короткая (схема 30). Проследить данную закономерность

позволит термолиз постполимеров 27 и 29, полученных на основе ВАА 26 и 28 (табл. 32). Действительно, постполимеры 27 и 29 должны в своей структуре содержать идентичный фрагмент цепи, присоединённые к нитрону, которые не затрагиваются на стадии постполимеризации. Вторая цепь в результате многократно повторяющихся актов диссоциации ВАА и присоединения мономерных звеньев будет возрастать. Таким образом, идентичные значения фрагментов цепей термолиза исходных ВАА 26 и 28, а также постполимеров 27 и 29, будут свидетельствовать о длине цепи, присоединенной к нитрону. Так, в случае ВАА 26 и 28 ММ данного фрагмента составляет порядка 6000 Da, а для 27 и 29 ММ≈8000 Da. Таким образом, ВАА на основе ФБН полученные *in situ* в первоначальный промежуток времени (до момента полного распада инициатора, определяемого его периодом полураспада в каждых конкретных условиях синтеза), состоят из более высокомолекулярной цепи, присоединённой к атому азота и низкомолекулярной цепи при атоме кислорода. Данные выводы также подтверждаются первоначально обсуждаемыми неожиданными результатами увеличения ММ продукта в случае термолиза ВАА в среде ДМФА в вакууме. Действительно, отрывающиеся низкомолекулярные фрагменты ВАА 24 при его распаде претерпевают рекомбинацию, тем самым общая ММ продукта может возрастать.



Схема 30. Возможное распределение полимерных цепей в структуре высокомолекулярных алкоксиаминов.

Как и в случае ФБН-содержащих ВАА, при проведении термолиза в среде ДМФА в вакууме ВАА, синтезированных в присутствии спиновой ловушки БМФО *in situ*, наблюдается сочетание полимерных цепей на примере низкомолекулярного **31** АА и отсутствие видимого разложения более высокомолекулярного аналога **32** (табл. 34). Вероятно это обусловлено тем, что для более вязких растворов ВАА наблюдается «эффект клетки», в результате которого после распада АА полимерные радикалы не успевают выйти из клетки растворителя и вновь комбинируют с нитроксилом с образованием исходных продуктов.

BAA	Компоненты	T/°C	<i>t</i> <sub>модиф</sub> ∕ч	$M_n$	$M_w$	$M_p$	Đ	$\Delta M_p$	$\Delta M_p$ /%
31	Исходный	90	-	2500	3100	2920	1.24	-	-
	ДМФА	130	6	3500	4600	4600	1.31	-	-
	$C_6H_6, C_{12}H_{25}SH$	90	20	2400	2700	2450	1.13	470	16
	С <sub>6</sub> Н <sub>6</sub> , ДАК	90	20	1900	2400	2160	1.26	760	26
	$C_6H_6$ , <b>CBr</b> <sub>4</sub>	90	20	1300	2300	1830	1.78	1090	37
32	Исходный	90	-	6700	10400	9460	1.55	-	-
	ДМФА	130	6	7400	11300	9400	1.53	-	-
	$C_6H_6, C_{12}H_{25}SH$	90	20	6100	8600	7290	1.40	2170	23
	С <sub>6</sub> Н <sub>6</sub> , ДАК	90	20	5200	8400	7040	1.62	2420	26
	$C_6H_6$ , <b>CBr</b> <sub>4</sub>	90	20	4700	8200	7040	1.74	2420	26

**Таблица 34.** Молекулярно-массовые характеристики продуктов термолиза и модификации AA, синтезированных *in situ* на основе БМФО.

Полученные ВАА подвергали модификации в присутствии различных агентов (табл. 34). Результаты модификации ВАА на основе БМФО идентичны данным, полученным для ФБНсодержащих ВАА (табл. 32). Также наблюдается повышение абсолютной разности  $\Delta M$  с увеличением ММ алкоксиамина. При этом относительное изменение ММ ( $\Delta M_p$ /%) не зависит от исходной ММ АА и составляет значение порядка 26-33%. Увеличение и уменьшение ММ ВАА хорошо видно на кривых ММР (рис. 48). Так, в случае реакции сочетания кривая ММР смещается в область более высоких значений ММ, в отличие от процессов, реализующихся в присутствии CBr<sub>4</sub> (рис. 48 a, б).



**Рис. 48.** Кривые ММР исходных 31 (*a*) и 32 (*б*) ВАА. *1* – до модификации и 2 – после термолиза: *a*) ДМФА, *b*) С<sub>6</sub>Н<sub>6</sub>, CBr<sub>4</sub>.

Подчеркнем, что в случае ВАА на основе БМФО рассчитанные соотношения количества звеньев СТ в полимерных цепях, присоединенных с различных сторон нитроксильного фрагмента, более пропорциональны, чем в случае ФБН-содержащих алкоксиаминов (табл. 33). В целом приведенные данные свидетельствуют о том, что при *in situ* формировании ВАА на

основе СТ и ациклических нитронов нитроксильная группа находится в полимерной цепи, а количество звеньев СТ, присоединившегося к нитрону на первоначальном этапе формирования нитроксила, будет определяться условиями процесса, в частности, концентрацией нитрона и инициатора, температурой.

Анализ структуры исходных и модифицированных полимеров методом MALDI-TOF. Для AA 24 и продуктов его модификации были сняты масс-спектры с использованием различных матриц (DHB, Ditranol, DCTB) и солей (Ag, Na), с целью выявления наилучших условий для определения цепей, содержащих нитроксил. Для исходного полимера зафиксировать сигналы, соответствующие наличию нитроксильной группы, удалось только на матрице DHB без применения соли. Спектр MALDI-TOF демонстрирует, что для BAA, синтезированных в присутствии ФБН, наблюдается набор сигналов (рис. 49), которые соответствуют структурам, описанным в табл. 35. Отметим, что сигналы, принадлежащие BAA по интенсивности не основные. Наблюдается также ряд сигналов, соответствующих распавшимся полимерным цепям ПС по C-C связи (схема 31). Данный тип структур характерен для ПС в условиях MALDI-TOF анализа [496].





Таблица 35. Структуры, соответствующие пикам, приведенным на спектре MALDI- TOF (рис. 49) для ВАА 24.

Пик	Структура	Теоретическая масса (Da)	Экспериментальная масса (Da)
•	2(ДАК)+ ФБН+ 9(СТ)	1250.8	1250.8
0	ДАК+ $\Phi$ БН+ 9(СТ)+ СН <sub>2</sub>	1196.7	1195.3
	ДАК+ ФБН+ 9(СТ) - CH <sub>2</sub>	1272.8	1272.0



Схема 31. Распад ПС в условиях MALDI-TOF анализа [496].

При использовании других матриц или добавлении соли получить сигналы, соответствующие ВАА или фрагментам, содержащим нитроксил, не удается. Также были проанализированы спектры ВАА 24, прошедших модификацию в присутствии различных агентов (C<sub>12</sub>H<sub>25</sub>SH, CBr<sub>4</sub>, ДАК). Успешное протекание модификации можно увидеть в случае использования ДАК и CBr<sub>4</sub> в качестве модифицирующих агентов (рис. 50). В случае ДАК на спектре явно увеличивается интенсивность пиков, соответствующих цепочкам с двумя инициирующими радикалами, по сравнению с исходным полимером. Это свидетельствует о том, что ДАК присоединяется к концу образовавшейся полимерной цепи из ВАА. При использовании CBr<sub>4</sub> наблюдается пик, соответствующий присоединению CBr<sub>4</sub> к молекуле, содержащей инициирующий радикал, метакрилонитрил (МАН) и полимерную цепь. МАН может образовываться в результате распада ДАК и входить в состав полимера (схема 32) [496]. Кроме того, наблюдаются сигналы, характерные для термической полимеризации СТ за счет инициирования аддуктом Дильса-Альдера (схема 32). В случае модификации в присутствии C<sub>12</sub>H<sub>25</sub>SH была выявлена структура, характерная для распавшегося ВАА 24, который содержит один фрагмент инициатора. Эти результаты в совокупности с результатами ГПХ анализа позволяют сделать вывод об успешном протекании модификации АА, синтезированных на основе ФБН. Основные данные по соответствующим сигналам в спектрах MALDI- ТОГ для модифицированного ПС представлены в табл. 36.

Для ВАА **31**, синтезированного на основе БМФО, наличие нитроксильной группы в цепи также удалось зафиксировать при использовании DHB в качестве матрицы. Структуры, соответствующие полученным пикам (рис. 51), приведены в табл. 37. Представленные данные указывают на то, что в результате протонирования при снятии спектра MALDI-TOF BAA на основе БМФО частично распадается с образованием ряда осколочных ионов.



Рис. 50. Спектр MALDI- ТОГ для ВАА 24 с использованием DCTB и соли серебра.

Таблица 36. Структуры, соответствующие пикам, приведенным на спектре MALDI- TOF (рис. 50) для ВАА 24 и его модифицированных продуктов.

Пик	Структура	Теоретическая (Da)	масса	Экспериментальная масса (Da)
•	(ДАК)+10(CT)+CH <sub>2</sub> + Ag	1231.5		1231.5
•	ДАК+10(CT)+ Ag	1217.5		1217.7
0	2(ДАК)+10(СТ)+ Ад	1285.6		1286.4
	Н–12(СТ)–Н – аддукт Дильса -Альдера	1251.9		1250.6
▼	ДАК+ МАН +9(CT)+ Br+ Ag	1262.6		1262.5
	ДАК+ МАН+ $9(CT)$ + CH <sub>2</sub> + Ag	1194.5		1195.6
*	ДАК+ ФБН+ 9(CT) - CH <sub>2</sub>	1272.8		1272.2



Схема 32. Направление распада ДАК и термическое инициирование СТ.



Рис. 51. Спектр MALDI- ТОГ для ВАА 31 с использованием DHB в качестве матрицы.

Таблица 37. Структуры, соответствующие пикам, приведенным на спектре MALDI-TOF (рис. 51), для ВАА 31.

Пик	Структура	Теоретическая масса (Da)	Экспериментальная масса (Da)
•	$2(\Pi \Lambda V) + \Gamma M \Phi O + P(CT)$	1220.0	1228 0
•	$2(\mu \Lambda K)^{+} D M \Psi O^{+} \delta(C I)$	1238.8	1238.0
0	ДАК+ МАН+ 11(CT)+ CH <sub>2</sub>	1294.9	1295.7
	ДАК+ (C <sub>10</sub> H <sub>12</sub> NO)+10(CT)- CH <sub>2</sub>	1257.8	1256.9
	ДАК+ МАН+11(CT)+(C <sub>7</sub> H <sub>6</sub> NO)+ CH <sub>2</sub>	1415.0	1414.5
▼	ДАК+ (C <sub>10</sub> H <sub>12</sub> NO)+ 11(CT)	1375.9	1375.5

Анализ спектров MALDI-TOF модифицированного BAA **31** свидетельствует, что в случае использования ДАК происходит увеличение сигнала, соответствующего продукту с двумя фрагментами инициатора [2(ДАК)+ х(СТ)+ Ag]. При анализе спектра MALDI-TOF BAA **31**, прошедшего модификацию в присутствии додецилмеркаптана, были отмечены превалирующие пики во всем диапазоне MM. Нами предположено, что указанные сигналы могут соответствовать структуре исходного BAA **31**, в котором произошел распад по одной из полимерных цепочек, как и в случае модификации BAA **24**. Отличие двух модифицированных спектров BAA **24** и **31** в присутствии додецилмеркаптана однозначно свидетельствует о наличие нитроксильных фрагментов в выявленных структурах. Подчеркнем, что в случае их отсутствия наблюдались бы идентичные пики для полимерных цепей, при анализе в одинаковых условиях.



Рис. 52. Спектр MALDI- ТОГ для ВАА 31 с использованием DCTB и соли серебра.

**Таблица 36.** Структуры, соответствующие пикам, приведенным на спектре MALDI- TOF (рис. 52) для ВАА **31** и его модифицированных продуктов.

Пик	CTDVPTVD9	Теоретицеская масса (Da)	Экспериментальная
Шик	Структура	Теоретическая масса (Da)	масса (Da)
•	ДАК+11(CT)+CH <sub>2</sub> +Ag	1335.7	1334.6
0	2(ДАК)+11(СТ)+Аg	1389.7	1389.2
•	ДАК+11(CT)+Ag	1321.6	1320.7
	ДАК+10(СТ)+ БМФО	1378.5	1378.5
▼	ДАК+11(CT)+(C <sub>10</sub> H <sub>11</sub> NO)-CH <sub>2</sub>	1361.9	1363.1
	ДАК+11(CT) – $CH_2$ +Ag	1307.6	1306.6
*	ДАК+БМ $\Phi$ O+9(CT) – CH <sub>2</sub>	1260.8	1261.4

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

## 2.3.1.3. Влияние строения мономера и макрорадикала на кинетические параметры полимеризации и молекулярно-массовые характеристики полимеров, синтезируемых в присутствии С-фенил-N-трет-бутилнитрона и дифенилнитрона

С целью расширения возможностей практического использования полимерных материалов, синтезируемых с применением разрабатываемого подхода, были исследованы метакриловые, акриловые и ряд виниловых мономеров, исключая СТ. В первую очередь такая постановка цели связана с тем, что ПММА и другие (мет)акриловые полимеры, а также сополимеры на их основе, например, АБС-пластики, являются промышленно важными продуктами. Широкомасштабное использование данных полимеров и сополимеров обусловлено сочетанием их уникальных свойств, а именно: оптическими, термопластичными, прочностью, возможной совместимость с биоматериалами и рядом других важных характеристик.

АН широко используется при производстве карбоцепных синтетических волокон и ряда других продуктов [497]. Возрастающие требования к конструкционным материалам, применяемым в оборонной и аэрокосмической отраслях, вынуждают искать способы дальнейшего повышения эксплуатационных свойств волокон, а также композитов на их основе.

Практическое значение поли-*N*-виниламидов подтверждается широким применением одного из полимеров этого типа, а именно поли-*N*-винлпирролидона (**ПВП**), в различных областях науки, техники и особенно в медицине [498]. Так, такие полимеры входят в состав большого числа лекарственных препаратов, гомо- и сополимеры ПВП выступают в качестве носителей биологически активных веществ, на их основе готовят разделительные мембраны, сорбенты, коагулянты, флокулянты и т.д. Основное требование к получению описанных выше полимеров – определенные значения молекулярных масс и относительно низкая полидисперсность. В связи с этим, в настоящее время актуальной задачей химии высокомолекулярных соединений является поиск новых эффективных регуляторов полимеризации виниловых мономеров, способных молекулярно-массовые влиять на характеристики полимеров. Оптимальные пути решения этой задачи заложены в методологиях контролируемого синтеза макромолекул, среди которых выделяют полимеризацию с участием ВАА, формирующихся in situ.

**Полимеризация метилметакрилата в присутствии ФБН.** На примере полимеризации ММА в присутствии ФБН установлено влияние природы инициаторов (ДАК и дициклогексилпероксидикарбоната – ЦПК) и, соответственно, инициирующих радикалов на процесс образования высокомолекулярных нитроксилов в среде ММА и закономерности полимеризации с их участием. При проведении полимеризации ММА в присутствии азо- и пероксидных инициаторов и ФБН наблюдаются аналогичные закономерности процесса:

подавление гель-эффекта (рис. 31 и 53), линейный рост ММ (рис. 54 *a*) и смещение кривых ММР в область больших ММ с ростом конверсии (рис. 54 *б*), значительно меньшие величины коэффициентов полидисперсности в сравнении с процессом, протекающим без нитрона (табл. 39).



**Рис. 53.** *а*) Дифференциальные кривые полимеризации ММА, инициируемой ЦПК в присутствии ФБН при 50°С. Соотношение концентраций компонентов системы: [MMA]<sub>0</sub>=9.45 моль/л, [MMA]<sub>0</sub>:[ЦПК]<sub>0</sub>:[ФБН]<sub>0</sub> = 1000:1:[X]. Концентрация ФБН (мол.%): *1* – 0, *2* – 0.1, *3* – 0.2, *4* – 0.4, *5* – 0.8.

**б**) Зависимость ln([M]o/[M]) от времени при полимеризации ММА, инициируемой ДАК (кривые *l* и *2*), и ЦПК (кривые *3* и *4*) при 50°С в присутствии ФБН. Соотношение концентраций компонентов системы: [MMA]<sub>0</sub> = 9.45 моль/л, [MMA]<sub>0</sub>:[Инициатор]<sub>0</sub>:[ФБН]<sub>0</sub> = 1000:1:[X]. Концентрация ФБН (мол.%): l - 0, 2 - 0.8, 3 - 0, 4 - 0.4.



Рис. 54. *а*) Зависимость ММ полимеров от конверсии. *1* – 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.

*б*) 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.

Можно отметить заметные различия во влиянии данных инициаторов на начальную скорость полимеризации (табл. 24), и молекулярно-массовые характеристики (табл. 39).

№пп	Полимер	T/ °C	Инициатор (концентрация)	Инициатор/ нитрон	<i>t</i> /ч	Конверсия/ %	Ð	
1					1.0	2	1.8	
2	ПММА	50	ДАК	1:8	8.0	30	1.7	
3			(0.1 мол.%)		13.0	64 70	1.8	
4					16.0	/8	2.1	
5					0.2	3	1.6	
6	ПММА	50	$\begin{array}{c} \text{IIIK} \\ (0, 1, \dots, -0/2) \end{array}$	1:4	3.0	36	1.9	
/			(0.1 МОЛ.%)		4.0	62 82	2.5	
8					7.0	82	<u>2.5</u>	
9		50	ДАК (0.1 мол.%) 1: 2	2.0	10	нр		
10	ПЬМА	50		1:2	8.5 24.2	38 70	нр	
11			ПАV		24.2	19	нр	
12	$\Pi OMA^a$	65	ДАК (0.1 мол.%)	1:2	5.2	75	1.8	
14	ΠΟΜΑ	100	ПБ	-	0.2	84	3.7	
15	HOMA	100	(1 мол.%)	1:2	0.7	82	2.1	
16 17	ПЦМА <sup>а</sup>	65	ДАК (0.4 мол.%)	1:2	6.1	80	нр	
18	0.0	100	ПБ	-	9	93	4.4	
19	$C_{10}$ - $C_{14}$	100	(0.04 моль/л)	1:2	14	54	2.5	
20			ΠΑΓ		0.8	9	1.9	
21	ПБА	65	65	ДАК (0.1 мод %)	1: 0.2	3.2	36	1.7
22			(0.1 MOJI.70)		7.2	64	2.0	
23					8.7	6	-	
24	$\Pi \mathbf{B} \Pi^{a}$	60	ДАК	$1 \cdot 0.25$	16.7	24	-	
25	IIDII	00	(0.8 мол.%)	1.0.23	17.8	46	-	
26					22.0	63	-	
27				-	1.3	99	>3.5	
28	$\Pi \mathbf{B} \mathbf{\Delta}^{a}$	65	ДАК	1:0.1	2.5	7	1.6	
29	mbra	05	(0.1 мол.%)		3.0	21	2.0	
30					4.0	99	>2.8	
31			ПАК	-	0.5	72	3.3	
32	ПВА	120	(0.1 MOT %)	1:1	13.0	12	2.3	
33			(0.1 MOJI.70)		65.0	27	4.4	
34			ЛАК	-	8.0	97	3.0	
35	$\Pi \mathbf{A} \mathbf{H}^{a}$	90	(5×10 <sup>-3</sup> моль/л	1:1	0.3	22	1.7	
36	11/ 111	70	$V_{\text{M}} V_{\text{m}} co = 1.2$		1.0	51	1.9	
37			• ан• • дмсо—1.2 <i>)</i>		27	84	1.7	

**Таблица 39.** Основные характеристики процессов полимеризации и полимеров, получаемых в присутствии ФБН.

<sup>*а*</sup> **ПБМА** – полибутилметакрилат, **ПОМА** – полиоктилметакрилат, **ПЦМА** полицетилметакрилат, **ПВА** – поливинилацетат, **ПАН** – полиакрилонитрил. <sup>6</sup>нр – образец нерастворим.

В случае ЦПК по сравнению с ДАК имеет место заметное снижение начальной скорости с увеличением концентрации добавки и, напротив, увеличение индекса полидисперсности с конверсией мономера. Такое отличие обусловлено рядом факторов:

- во-первых, существенным различием в константах скорости реакции нитрона с радикалами, образующимися при распаде указанных инициаторов, и олигомерных радикалов, а также соотношением констант скоростей акцептирования радикалов ловушкой и констант скоростей присоединения радикалов к кратной связи мономера. Константа акцептирования алкоксирадикалов (RO•) ловушкой составляет величину  $10^7 - 10^8$  л/моль·с<sup>-1</sup> и на 3-4 порядка выше, чем для радикалов подобных тем, которые образуются при распаде ДАК (для третичных углеродцентрированных радикалов  $< 0.8 \cdot 10^4$  л/моль·с<sup>-1</sup>) [424]. Константа скорости роста при полимеризации MMA (0.7•10<sup>3</sup> л/моль·с<sup>-1</sup>), а также константа скорости присоединения алкоксильного радикала по двойной связи  $(10^3 - 10^4 \text{ л/моль} \cdot \text{c}^{-1})$  [487], соизмеримы с константами акцептирования третичных углеродцентрированных радикалов, к которым относится радикал (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>C<sup>•</sup>(C≡N) или полиметилметакрилатный радикал, но на 3-4 порядка ниже по сравнению с константой скорости акцептирования алкоксильного радикала ФБН. Однако, учитывая то, что концентрация ФБН составляет 0.2-0.8 мол.% к мономеру, вероятность взаимодействия алкоксильного радикала с мономером в несколько раз выше, чем с ФБН. В целом в случае полимеризации ММА на ЦПК процесс полимеризации осуществляется на фоне нитроксильных радикалов с более низким молекулярным фрагментом в сравнении с полимеризацией на ДАК, где нитроксильные спин-аддукты включают высокомолекулярные полимерные цепи. Именно различие в строении нитроксильных спин-аддуктов обуславливает наблюдаемые особенности полимеризации ММА, инициированной ЦПК, в присутствии ФБН. Дальнейшее участие высокомолекулярных нитроксильных радикалов в полимеризации ММА основано либо на их рекомбинации с радикалами роста, либо на межмолекулярном или внутримолекулярном диспропорционировании (схема 18). В результате диспропорционирования образуются высокомолекулярные гидроксиламины, которые могут контролировать полимеризацию ММА по механизму вторичного каталитического ингибирования – схема 33 [367, 371, 372]. Действительно, в работах [375, 377] продемонстрирована возможность прямого участия гидроксиламина в процессах полимеризации ММА как с участием выполняющих роль окислителей инициаторов, так и в присутствии ДАК.



Схема 33. Вторичное каталитическое ингибирование полимеризации MMA в присутствии нитроксильных радикалов.

– во-вторых, полимеризация ММА в присутствии высокомолекулярных нитроксилов, формируемых *in situ*, при низких температурах протекает при постоянном генерировании радикалов роста за счет распада инициаторов. Следует отметить, что период полураспада ЦПК много меньше периода полураспада ДАК при T=50°C ( $t_{1/2, (ЦПК)}$ = 4.5 ч,  $t_{1/2, (ДАК)}$ > 73 ч). Очевидно, что за счет постоянной генерации радикалов от ЦПК и ДАК в системе, наряду с процессами с участием высокомолекулярных нитроксилов, может протекать обычная радикальная полимеризация, что приводит к образованию в системе «мертвого» полимера и, как следствие, к увеличению коэффициентов полидисперсности. Вклад данных реакций на различных инициаторах будет обусловлен их периодом полураспада.

Анализ спектров MALDI-TOF (рис. 55, табл. 40) низкомолекулярного ПММА (M<sub>n</sub>= 4500 Da, *D*=1.87), полученного в присутствии 4 мол.% ФБН и 2 мол.% ДАК при 90°С в бензоле (V<sub>бензола</sub>: V<sub>MMA</sub>=50:50) свидетельствует, что в данном случае основные пики, наблюдаемые в спектре, соответствуют структурам, принадлежащим продуктам рекомбинации И диспропорционирования полимерных цепей. Отсутствие в MALDI-TOF спектре ПММА пиков, относящихся к исходным ВАА и высокомолекулярным нитроксилам, указывает на их отсутствие или нестабильность при анализе. Наличие сигналов, относимых как к продуктам диспропорционирования, так и рекомбинации, доказывает, что в условиях формирования высокомолекулярных нитроксилов in situ в среде MMA протекают реакции без участия нитроксилов (рекомбинация полимерных цепей). Действительно, в случае реализации полимеризации с участием неустойчивых ВАА наблюдались бы только продукты, содержащие в своем составе один фрагмент ДАК, несколько мономерных звеньев и натрий. Данный фрагмент может образовываться как при распаде ВАА в условиях анализа MALDI-TOF, так и при реализации вторичного каталитического ингибирования. Таким образом, наличие сигналов в спектре MALDI-TOF, относимых только к структуре ДАК- (MMA)<sub>n</sub>- Na, не может дать однозначного ответа о механизме полимеризации ПММА в присутствии ФБН.

Проведение модификации низкомолекулярного ПММА в присутствии CBr<sub>4</sub>, ДАК и  $C_{12}H_{25}SH$  также не позволило выявить структуру исходного высокомолекулярного нитроксила. Снижение  $M_p$  (с 8400 до 6800 Da) после модификации наблюдалось лишь в присутствии меркаптана как наиболее сильного передатчика цепи (**приложение 8**). При модификации в присутствии ДАК и CBr<sub>4</sub> изменений молекулярно-массовых характеристик не наблюдалось, при этом в случае ДАК отмечается увеличение сигнала в спектре MALDI-TOF, соответствующего фрагменту  $2(\text{ДАК})+(\text{MMA})_n+\text{Na}$ , относительно продукта диспропорционирования и появление пика  $3(\text{ДАК})+(\text{MMA})_n+\text{Na}$ .



**Рис. 55.** Спектры MALDI - ТОF синтезируемого в присутствии ФБН ПММА и продуктов его модификации, с использованием DCTB в качестве матрицы и соли натрия.

**Таблица 40.** Структуры, соответствующие пикам, приведенным на спектре MALDI- TOF (рис. 55) для ПММА, синтезированного в присутствии ФБН.

Пик	Структура	Теоретическая масса (Da)	Экспериментальная масса (Da)
•	ДАК+ 17(MMA)+ Na (продукт диспропорционирования)	1793.05	1793.8
0	2(ДАК)+17(ММА)+ Na (продукт рекомбинации)	1861.15	1861.0
	3(ДАК)+17(ММА)+Na	1929.25	1928.1

Методом ЯМР спектроскопии на примере исследуемого выше образца однозначно показано, что полученный в присутствии ФБН ПММА содержит в своем составе ω-концевые двойные связи (рис. 56). Наличие винилиденовых групп на конце низкомолекулярного ПММА быть обусловлено как реализацией механизма вторичного может каталитического ингибирования, так и реализацией бимолекулярного обрыва двух растущих цепей ПММА в выбранных условиях по направлению диспропорционирования, которое наиболее специфично для метакриловых мономеров. С этой целью нами был проанализирован ПММА, полученный в присутствии ДАК при T=70°C. Установлено, что и в случае ПММА, полученного на классическом инициаторе, также присутствуют двойные связи на конце цепи макромолекулы

(**приложение 9**). В связи с незначительным содержанием винилиденовых групп в ПММА большая ошибка интегрирования сигналов этой области не позволяет провести количественное определение данных фрагментов. Таким образом, данный анализ также не дает однозначного ответа о процентном соотношении концевых групп и, следовательно, о вкладе различных обрывов радикалов роста в присутствии ВАА на основе ФБН.



**Рис. 56.** <sup>1</sup>Н ЯМР спектр ПММА (*M<sub>n</sub>*= 4500 Da, *Đ*=1.87), полученного в присутствии 4 мол.% ФБН и 2 мол.% ДАК при 90°С в бензоле. V<sub>бензол</sub> : V<sub>MMA</sub>=50:50. Спектр снят в CDCl<sub>3</sub> при 25°С.

Проведенный ТГ анализ образцов ПММА, синтезированных в присутствии ДАК (0.1 мол.%) и ФБН (0.8 мол.%) при 110°С с *M<sub>n</sub>*=48600 Da и *D*=4.65, и сравнен с деструкцией ПММА, полученного традиционным методом радикальной полимеризации на ДАК (*M<sub>n</sub>*=50300 Da и *D*=2.24) Кривые ТГ анализа представлены на рис. 57. Установлено, что ПММА, синтезированный в присутствии ДАК, имеет три области разложения: ~135°C, от 250-320 и >320°С. Первая область распада связана с наличием в макромолекуле напряженных С-С связей, построенных по типу «голова к голове». Вторая область распада ПММА, синтезированного в присутствии традиционного инициатора, соответствует 40 % потери массы полимера и характеризуется разрушением полимеров за счет наличия в цепи макромолекулы концевых двойных связей. ТГА – кривые образца, полученного в присутствии ФБН, свидетельствуют о том, что также наблюдается двухстадийное разложение полимера, однако, распад полимера за счет наличия концевых двойных связей в молекуле протекает лишь на 20%. Это свидетельствует о том, что при синтезе полимеров в присутствии ФБН двойных концевых связей образуется меньше, чем в при обрыве путем диспропорционирования в случае синтеза на традиционном радикальном инициаторе. Температура начала разложения полимера, определенная при 2%-ной степени разложения, для ПММА, инициированного ДАК, составила 262°С. ПММА, синтезированный в присутствии ФБН, начинает разлагаться при 280°С. В целом ТГА – кривые свидетельствуют о несколько меньшем процентном содержании винилиденовых групп в ПММА, синтезированном с участием ФБН, в сравнении с полимером, полученным традиционным путем.



**Рис. 57.** Дифференциальные кривые ТГА образцов ПММА, синтезированных при T=110°C, ДАК 0.1 мол.%. *I* – в отсутствие ФБН М<sub>n</sub>=50300, *2* – в присутствии 0.8 мол.% ФБН М<sub>n</sub>=48600.

На примере ПММА, синтезированного в присутствии ДАК и ФБН при 50°С, исследованы некоторые физико-химические свойства органического стекла, приведенные в табл. 41.

№ п.п.	ФБН, масс.%	Продолжитель- ность 1-ой стадии формирования орг. стекла	Остаточный мономер, %	$T_p^{\rm a}/^{\circ}{ m C}$	$T_g^{a}/^{\circ}\mathrm{C}$	σ <sup>a</sup> /MΠa	ε <sup>a</sup> /%	А <sup>а</sup> / мДж×м <sup>2</sup>
1	0	$\geq 6$	0.59	117	121	79.8	7.4	12.1
2	0.08	≥ 12	0.72	112	115	78.8	8.2	-
3	0.16	≥ 12	1.30	106	109	70.9	6.7	-
4	0.24	$\geq 6$	2.90	94	97	69.6	7.0	10.9

Таблица 41. Свойства органического стекла, синтезированного в присутствии ФБН.

<sup>а</sup>  $T_p$  – температура размягчения по Вика,  $T_g$  – температура стеклования,  $\sigma$  – прочность,  $\varepsilon$  – относительное удлинение при разрыве, А – ударная вязкость.

Из приведенных данных следует, что введение ФБН при формировании органического стекла приводит к увеличению содержания остаточного мономера, и, как следствие, к некоторому снижению температуры размягчения и деформационно-прочностных свойств. Не исключено, что наблюдаемые закономерности могут быть связаны с более низкими значениями ММ органического стекла при относительно небольшом содержании остаточного мономера.

Таким образом, нами показано, что ФБН способен выполнять роль регулятора молекулярно-массовых характеристик, однако, в отличие от СТ, образующиеся in situ высокомолекулярные нитроксильные радикалы в процессе полимеризации с большой долей вероятности взаимодействуют с ПММА-радикалами роста по механизму межмолекулярного диспропорционирования с образованием мертвой цепи и гидроксиламина с последующей передачей водорода от гидроксиламина и регенерацией нитроксила (схема 33).

Синтез полимеров на основе различных виниловых мономеров в присутствии нитронов. С целью исследованыя влияния на стадию формирования строения радикалов роста нами в последующем исследованы закономерности полимеризации широкого круга мономеров в присутствии ФБН как источника стабильных радикалов и различных традиционных радикальных инициаторов. Установлено, что контроль молекулярно-массовых характеристик реализуется для ряда виниловых и (мет)акриловых мономеров, а именно: БМА и БА [432], *N*винилпирролидона (**BII**) [437, 440], ВА [444], АН, октилметакрилата (**OMA**), цетилметакрилата (**ЦМА**) [433], и высших алкилметакрилатов фракции C<sub>10</sub>-C<sub>14</sub>. Выбранный ряд мономеров можно разделить на две категории – это метакрилаты (БМА, ОМА, ЦМА, высшие эфиры метакриловой кислоты), которые, как и ММА, склонны к реакциям диспропорционирования в присутствии нитроксильных радикалов, и другие виниловые мономеры (АН, БА, ВП, ВА).

На примере вышеперечисленных систем за исключением ВА показано, что ФБН, и соответственно высокомолекулярные нитроксильные радикалы, образующиеся непосредственно в полимеризационной системе, являются эффективными агентами КРП при температурах, максимально приближенных к условиям промышленного синтеза макромолекул. При введении ФБН в указанные мономерные системы, в количествах, соизмеримых с концентрацией инициатора, наблюдаются основные признаки КРП, а именно:

– полимеризация виниловых и (мет)акриловых мономеров протекает без выраженного автоускорения (рис. 58-60). Проведение полимеризации данных мономеров в присутствии высокомолекулярных нитроксильных радикалов, формирующихся *in situ*, в отличие от низкомолекулярных аналогов, в большинстве случаев не оказывает существенного влияния на начальную скорость полимеризации и общую продолжительность процесса (табл. 24). Однако следует отметить увеличение общей энергии активации процессов с возрастанием концентрации нитрона;

– линейный рост среднечисленной и средневязкостной ММ синтезируемых полимеров с конверсией мономера (рис. 54 *a*, 61). Зависимость ММ от конверсии в случае КРП с участием нитроксилов, генерируемых *in situ* в мономерной среде, отличается от процессов, проходящих в присутствии низкомолекулярных стабильных радикалов. При использовании данного подхода зависимость ММ от конверсии не аппроксимируется к нулю, причем величина отрезка, отсекаемого на оси ординат, показывает среднюю ММ формирующегося в случае метакриловых мономеров высокомолекулярного нитроксила или ВАА, образующихся в среде таких мономеров как АН, БА, ВП. Данное значение ММ достигается от момента зарождения цепей до их обрыва путем захвата радикалов роста молекулой нитрона с образованием высокомолекулярных нитроксилов и последующей их рекомбинаций с радикалами роста с образованием ВАА или диспропорционированием с формированием высокомолекулярных



гидроксиламинов, которые также участвуют в последующих стадиях полимеризации.

Рис. 58. Дифференциальные кинетические кривые полимеризации различных мономеров в присутствии ФБН. Инициаторы: *a*, *б*, *e*, *e* − 0.1 мол.% ДАК, *d* − 0.8 мол.% ДАК, *z* − 1 мол.% ПБ: *a*) БМА при 65°С. ФБН, мол.%: *l* − 0; *2* − 0.1; *3* − 0.2. *b*) БА при 65°С. ФБН, мол.%: *l* − 0; *2* − 0.1; *3* − 0.2. *b*) ОМА при 65°С. ФБН, мол.%: *l* − 0; *2* − 0.1; *3* − 0.2. *c*) ОМА при 100°С. ФБН, мол.%: *l* − 0; *2* − 0.2; *3* − 1.0; *4* − 2.0. *d*) ВП при 60°С. ФБН, мол.%: *l* − 0; *2* − 0.01; *3* − 0.10; *4* − 0.20.

*е*) ВА при 65°С. ФБН, мол.%: *1* – 0; *2* – 0.005; *3* – 0.01; *4* – 0.02.



**Рис. 59.** Дифференциальные кинетические кривые полимеризации БА в присутствии ДФН. Инициатор: 0.1 мол.% ДАК. *a*) Температура 50°С. ДФН, мол.%: *1* – 0; *2* – 0.1; *3* – 0.2; *4* – 0.5; *5* – 1.0; *b*) Температура 65°С. ДФН, мол.%: *1* – 0; *2* – 0.5; *3* – 1.0; *4* – 1.5.



**Рис. 60.** Зависимость ln([M]o/[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.



Рис. 61. Зависимость средневязкостной ММ ПБМА (*a*) и ПВП (*б*) синтезиррованных *l* – в отсутствие ФБН, *2* – в присутствии ФБН от конверсии. *a*) 50°С, 0.1 мол.% ДАК, 0.2 мол.% ФБН; *б*) 60°С, 0.8 мол.% ДАК, 0.2. мол.% ФБН.

– в случае БА, ВП, АН кривые ММР полимеров с ростом конверсии равномерно смещаются в область более высоких ММ [432, , 437, 440]. Однако в случае ОМА такого смещения не наблюдается [433].

– коэффициенты полидисперсности образцов в ряде случаев несколько уменьшаются с увеличением степени превращения мономера. Отметим, что индексы полидисперсности полимеров, синтезируемых в присутствии высокомолекулярных нитроксильных радикалов, выше, чем аналогичные значения *Đ* (табл. 39), полученные при полимеризации на низкомолекулярных алкоксиаминах. Однако, данный параметр существенно меньше, чем для полимеров, синтезированных на традиционных инициаторах в промышленных условиях (индекс полидисперсности которых составляет 3-5).

 полимеры на основе ВП, АН и БА, полученные в присутствии ФБН, способны сами выступать в качестве макроинициаторов, что будет более подробно обсуждено в следующем разделе диссертации.

Отметим особенности полимеризации некоторых мономеров в присутствии нитронов ациклического строения. Интересными оказались результаты исследования полимеризации БА в присутствии ФБН. Установлено, что в данном случае, в отличие от полимеризации метакриловых мономеров (ММА, БМА, ОМА), при введении в систему 0.1 мол.% ФБН при 50°С наблюдается сравнительно большой индукционный период ~50 минут (табл. 24). Причем начальная скорость полимеризации снижается более существенно, чем для БМА и ММА. В целом установлено, что в случае БА ФБН оказывает больший ингибирующий эффект по сравнению с ММА, БМА и ОМА (процесс протекает с низкими скоростями в присутствии даже пониженных концентраций ФБН, а до глубоких степеней превращения реализуется при более высокой температуре). Однотипные закономерности полимеризации проявляются и при полимеризации АН в присутствии ВАА, формируемых *in situ* на основе ФБН. В случае АН, как и при полимеризации БА, образуются вторичные радикалы роста, которые наиболее эффективно акцептируются спиновой ловушкой. При этом контролируемый характер роста ММ с увеличением степени превращения мономера проявляется в более высокотемпературных режимах 90-110°C (рис. 54 *a*). Обращают на себя внимание отличительные особенности протекания процесса полимеризации АН в данных режимах от рассматриваемых (мет)акриловых мономеров (рис. 60). Как и в случае *in situ* полимеризации СТ в присутствии ФБН при 90°С (рис. 37) кинетические кривые синтеза ПАН (рис. 60) имеют два участка, соответствующие этапу формирования ВАА *in situ* и процессу обратимого обрыва растущего радикала на высокомолекулярном нитроксиле.

Аналогичное различие в особенностях полимеризации метакриловых и акриловых мономеров наблюдалось и при участии другого ациклического нитрона – ДФН. В предыдущей

главе нами отмечалось, что ДФН менее эффективно влияет на полимеризацию ММА (рис. 31 табл. 21). Необычным является тот факт, что с увеличением температуры ингибирующее влияние ДФН вырождается, и процесс полимеризации переходит в неконтролируемый режим (рис. 31, кривая *3*). По данным термографического анализа в отличие от полимеризации ММА при температуре 50°C в процессе синтеза ПБА с увеличением концентрации ДФН наблюдается существенное снижение скорости (рис. 59). Однако повышение температурного режима, как и в случае ММА, приводит к менее выраженному влиянию ДФН.

Среди большого круга высокомолекулярных соединений особое место занимают водорастворимые полимеры, в особенности поли-N-виниламиды, являющиеся моделями природных полимеров с амидной группой (белковых молекул). Так, свойства ПВП аналогичны характеристикам природного кровяного альбумина, что позволяет использовать его в качестве основы плазмозаменяющих растворов. Нами была впервые разработана оригинальная методика ПВП контролируемого синтеза в присутствии высокомолекулярных нитроксилов. образующихся непосредственно в процессе полимеризации с участием ФБН [437, 440]. Методом ЭПР в среде ВП в присутствии ФБН зафиксированы стабильные нитроксильных спинаддукты с константами расщепления  $a_N = 1.45$  мТл,  $a_H = 0.21$  мТл. Данный метод позволяет синтезировать ПВП с контролируемыми ММ характеристиками во всем интервале конверсий. Известно, что особенностью радикальной полимеризации ВП является высокая активность мономера в реакции передачи цепи [499]. Следствием этого является слабая зависимость ММ полимера от конверсии вплоть до глубоких степеней превращения, наблюдаемая при обычном инициировании. Для ПВП, синтезированного с добавкой ФБН, средневязкостная ММ с конверсией возрастает в 60 раз (рис. 61 б). Кроме того, добавки нитрона существенно влияют на В молекулярно-массовые характеристики ΠΒΠ. данном случае образуются более низкомолекулярные полимеры [MM ~  $(1-6) \times 10^4$ ], чем в случае обычной (неконтролируемой) радикальной полимеризации [MM ~ (15-20)×10<sup>4</sup>]. Следует отметить, что полимерные образцы именно такой ММ наиболее востребованы медицинской промышленностью [498]. Разработанный нами процесс является одним из немногочисленных примеров полимеризации ВΠ с контролируемыми молекулярно-массовыми характеристиками В присутствии нитроксильных радикалов. Так, в работах [248, 500, 501] показано, что полимеризация ВП в присутствии ТЕМПО при температурах выше 100°С останавливается на низких степенях превращения за счет реализации межмолекулярного диспропорционирования, приводящего к образованию гидроксиламина. Тем не менее авторами данных работ отмечено, что при более низких температурах (60°С) в присутствии ТЕМПО после окончания индукционного периода в полимеризационной системе появляется эффект вторичного ингибирования. Данный метод позволяет синтезировать ПВП с определенной ММ, несколько меньшей по сравнению с

классической системой, однако полидисперсность ПВП, синтезированного в присутствии ТЕМПО, достаточно высока 3.2.

Интересными и в чем-то неожиданными оказались результаты исследования полимеризации ВА в присутствии ФБН. Установлено, что в данном случае контроль кинетики полимеризации и молекулярно-массовых характеристик, описываемый для (мет)акриловых мономеров, СТ и ВП, отсутствуют. Спиновая ловушка (ФБН) действует как обычный ингибитор полимеризации. В начальный момент полимеризации наблюдается индукционный период, продолжительность которого пропорциональна концентрации ФБН, начальная скорость полимеризации резко уменьшается (табл. 24). В дальнейшем процесс протекает с той же скоростью, что и на обычном инициаторе, причем вырождение гель-эффекта в этом случае не происходит (рис. 58 е). Из данных о молекулярно-массовых характеристиках полученных полимеров следует, что ФБН не оказывает регулирующего влияния на синтез поливинилацетата (ПВА), а лишь незначительно снижает ММ полимера (рис. 62 а). Коэффициент полидисперсности ПВА как при обычной радикальной полимеризации, так и в присутствии ФБН существенно возрастает с конверсией (табл. 39). Контролируемый синтез ПВА не удалось осуществить даже при повышении температуры до 120°С. При соотношении концентраций [инициатор] : [ФБН] равном 1:1 процесс полимеризации ВА при указанной температуре протекает с очень низкой скоростью, процент превращения мономера составляет ~ 30% за 65 часов полимеризации. Коэффициенты полидисперсности образцов при 120°С резко возрастают с конверсией и существенно превышают аналогичные параметры ПВА, полученного на ДАК без нитрона (табл. 39).



Рис. 62. Зависимость средневязкостной ММ ПВА (*a*) и ММР образцов ПВА (*б*). *a*) 65°С, 0.1 мол.% ДАК, концентрация ФБН, мол.%: *l* – 0; 2 – 0.01; *b*) 120°С, ДАК (0.1 мол.%, кривая *l*) и ФБН (0.1 мол.%, кривые 2, 3).
конверсия: *l* – 71.7; 2 – 12.3; 3 – 27.1.

ММР ПВА, синтезированного при 120°С в присутствии ФБН, представлены на рис. 62 б.

Как видно из рисунка, кривая ММР полимера в случае увеличения степени конверсии до 27.1% превращается из унимодальной в бимодальную (кривые 2, 3). Причем низкомолекулярный максимум бимодальной кривой четко соответствует максимуму кривой ММР, полученного на более низкой конверсии - 12.3%, а высокомолекулярный – максимуму кривой ММР ПВА, синтезируемого на ДАК. Бимодальный вид кривых ММР ПВА дает основание полагать, что в системе реализуется два механизма обрыва цепи. Первоначально радикалы роста взаимодействуют по реакции рекомбинации с нитроксильными радикалами, генерирующимися непосредственно в процессе полимеризации. В дальнейшем, после практически полного исчерпания нитроксильных радикалов, процесс полимеризации ВА протекает в условиях обычного радикального инициирования. В результате в системе образуется более высокомолекулярный «мертвый» полимер (рис. 62 б соответствие высокомолекулярной моды кривой 3 максимуму кривой 2). Следует отметить, что в литературе также нет примеров относительно реализации механизма обратимого ингибирования для полимеризации ВА в присутствии ТЕМПО или других стабильных нитроксильных радикалов. Указанные закономерности в случае ВА, вероятно, могут быть обусловлены взаимодействием радикалов роста с нитроксильными спин-аддуктами, приводящим к образованию АА с достаточно прочной связью С–ОЛ, и обратимое ингибирование не происходит. Однако не исключено, что наблюдаемые особенности полимеризации ВА связаны и с высоким значением константы передачи цепи на этот мономер [502] и протеканием реакций диспропорционирования между радикалами роста и нитроксильными спин-аддуктами.

К сожалению, возможности прямого экспериментального исследования энергии связи С–ON< ВАА весьма ограничены в техническом плане и методическом отношении. В этой связи в работах [444, 456] проведено изучение подобных процессов методами современной квантовой химии. Изучена структура и энергетическая устойчивость лабильной связи между растущим макрорадикалом и стабильным нитроксильным спин-аддуктом на основе ФБН. Полная оптимизация геометрии алкоксиаминов осуществлялась методом РМЗ, расчет энергии проводился по теории функционала плотности с полной оптимизацией геометрии (B3LYP/6-31G). Основные результаты приведены в табл. 42.

Анализ полученных данных показывает, 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 растущим макрорадикалом и 2,2,6,6-тетраметил-4-оксопиперидилоксил (**TEMOIIO**) в зависимости от строения макрорадикала имеет значение от 89 до 104 кДж/моль (табл. 42). 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. Таким образом, использование ФБН при радикальной полимеризации (мет)акриловых мономеров дает возможность в более мягких условиях осуществлять контролируемый синтез полимеров.

Таблица 42. Энергии связи C-ON< (кДж/моль) в аддуктах макрорадикал – высокомолекулярный нитроксил (расчет методом PM3, в скобках приведены результаты B3LYP/6-31G(d)//PM3)<sup>4</sup>

~P <sub>n</sub>	$ \overset{\text{ww}}{\overset{\text{P}}{\underset{\text{Ph}}{\overset{\text{I}}{\overset{\text{I}}{\overset{\text{I}}{\overset{\text{I}}{\overset{\text{I}}{\overset{\text{I}}{\overset{\text{I}}{\overset{\text{I}}{\overset{\text{I}}{\overset{\text{I}}{\overset{\text{I}}{\overset{\text{I}}{\overset{\text{I}}{\overset{\text{I}}{\overset{\text{I}}{\overset{\text{I}}{\overset{\text{I}}{\overset{\text{I}}{\overset{\text{I}}{\overset{\text{I}}{\overset{\text{I}}{\overset{\text{I}}{\overset{\text{I}}{\overset{\text{I}}{\overset{\text{I}}{\overset{\text{I}}{\overset{\text{I}}{\overset{\text{I}}{\overset{\text{I}}{\overset{\text{I}}{\overset{\text{I}}{\overset{\text{I}}{\overset{\text{I}}{\overset{\text{I}}{\overset{\text{I}}{\overset{\text{I}}{\overset{\text{I}}{\overset{\text{I}}{\overset{\text{I}}{\overset{\text{I}}{\overset{\text{I}}{\overset{\text{I}}{\overset{\text{I}}{\overset{\text{I}}{\overset{\text{I}}{\overset{\text{I}}{\overset{\text{I}}{\overset{\text{I}}{\overset{\text{I}}{\overset{\text{I}}{\overset{\text{I}}{\overset{\text{I}}{\overset{\text{I}}{\overset{\text{I}}{\overset{\text{I}}{\overset{\text{I}}{\overset{\text{I}}{\overset{\text{I}}{\overset{\text{I}}{\overset{\text{I}}{\overset{\text{I}}{\overset{\text{I}}{\overset{\text{I}}{\overset{\text{I}}{\overset{\text{I}}{\overset{\text{I}}{\overset{\text{I}}{\overset{\text{I}}{\overset{\text{I}}{\overset{\text{I}}{\overset{\text{I}}{\overset{\text{I}}{\overset{\text{I}}{\overset{\text{I}}{\overset{\text{I}}{\overset{\text{I}}{\overset{\text{I}}{\overset{\text{I}}{\overset{\text{I}}{\overset{\text{I}}{\overset{\text{I}}{\overset{\text{I}}{\overset{\text{I}}{\overset{\text{I}}{\overset{\text{I}}{\overset{\text{I}}{\overset{\text{I}}{\overset{\text{I}}{\overset{\text{I}}{\overset{\text{I}}{\overset{\text{I}}{\overset{\text{I}}{\overset{\text{I}}{\overset{\text{I}}{\overset{\text{I}}{\overset{\text{I}}{\overset{\text{I}}{\overset{\text{I}}}{\overset{\text{I}}{\overset{\text{I}}{\overset{\text{I}}{\overset{\text{I}}{\overset{\text{I}}{\overset{\text{I}}{\overset{\text{I}}}{\overset{\text{I}}{\overset{\text{I}}{\overset{\text{I}}}{\overset{\text{I}}{\overset{\text{I}}}{\overset{\text{I}}{\overset{\text{I}}}{\overset{\text{I}}{\overset{\text{I}}{\overset{\text{I}}}{\overset{\text{I}}{\overset{\text{I}}}{\overset{\text{I}}{\overset{\text{I}}}{\overset{\text{I}}{\overset{\text{I}}}{\overset{\text{I}}}{\overset{\text{I}}{\overset{\text{I}}{\overset{\text{I}}}{\overset{\text{I}}}{\overset{\text{I}}}{\overset{\text{I}}}{\overset{\text{I}}}{\overset{I}}{\overset{I}}{\overset{I}}{\overset{I}}{\overset{I}}{\overset{I}}{\overset{I}}{\overset{I}}{\overset{I}}{\overset{I}}{\overset{I}}{\overset{I}}{\overset{I}}{\overset{I}}{\overset{I}}{\overset{I}}{\overset{I}}{\overset{I}}{\overset{I}}{\overset{I}}{\overset{I}}{\overset{I}}{\overset{I}}{\overset{I}}{\overset{I}}}{\overset{I}}{\overset{I}}{\overset{I}}{\overset{I}}}{\overset{I}}{\overset{I}}{\overset{I}}{\overset{I}}}{\overset{I}}{\overset{I}}{\overset{I}}{\overset{I}}{\overset{I}}}{\overset{I}}{\overset{I}}}{\overset{I}}{\overset{I}}{\overset{I}}}{\overset{I}}{\overset{I}}}{\overset{I}}{\overset{I}}{\overset{I}}}{\overset{I}}{\overset{I}}{\overset{I}}{\overset{I}}}{\overset{I}}{\overset{I}}{\overset{I}}{\overset{I}}}{\overset{I}}{\overset{I}}}{\overset{I}}{\overset{I}}{\overset{I}}}{\overset{I}}}{\overset{I}}{\overset{I}}}{\overset{I}}{\overset{I}}{\overset{I}}}{\overset{I}}}{\overset{I}}{\overset{I}}{\overset{I}}{\overset{I}}}{\overset{I}}}{\overset{I}}}{\overset{I}}{\overset{I}}}{\overset{I}}{\overset{I}}}{\overset{I}}}{\overset{I}}}{\overset{I}}{\overset{I}}}{\overset{I}}{\overset{I}}}{\overset{I}}}{\overset{I}}}{\overset{I}}{\overset{I}}}{\overset{I}}}{\overset{I}}}{\overset{I}}}{\overset{I}}}{\overset{I}}}{\overset{I}}}{\overset{I}}}{\overset{I}}{\overset{I}}}{\overset{I}}}{\overset{I}}}{\overset{I}}}{\overset{I}}}{\overset{I}}}{\overset{I}}}{\overset{I}}}{\overset{I}}}{\overset{I}}}{\overset{I}}}{\overset{I}}}{\overset{I}}}{\overset{I}}}{\overset{I}}}{\overset{I}}}{\overset{I}}}{\overset{I}}}{\overset{I}}}{\overset{I}}}{\overset{I}}}{\overset{I}}}{\overset{I}}}{\overset{I}}}{\overset{I}}}{\overset{I}}}{\overset{I}}}{\overset{I}}}{\overset{I}}}{\overset{I}}}{\overset{I}}}{\overset{I}}}{\overset{I}}}{\overset{I}}}{\overset{I}}}{\overset{I}}}{\overset{I}}}{\overset{I}}}{\overset{I}}}{\overset{I}}}{\overset{I}}{\overset{I}}}{\overset{I}}}{\overset{I}}}{\overset{I}}}{\overset{I}}}{\overset{I}}}{\overset{I}}}{\overset{I}}}{\overset{I}}}{\overset{I}}}{I$	$ \underset{O}{\overset{h}{\overset{h}{\overset{h}{\overset{h}{\overset{h}{\overset{h}{\overset{h}{\overset$	ТЕМОПО
ПММА	40 (43)	47 (80)	64 (89)
ПБМА	40 (-)	57 (-)	66 (-)
ПБА	90 (74)	111 (123)	98 (104)
ПС	45 (64)	65 (110)	66 (128)
ПВА	114 (147)	126 (175)	116 (144)

Строение растущего макрорадикала также оказывает непосредственное влияние на энергию связи C-ON<. Так, для пространственно-затрудненных третичных радикалов (ПММА и ПБМА) энергия связи C-ON< существенно ниже, чем в случае вторичных концевых радикалов (ПБА или ПВА) как при использовании ФБН, так и МНП (табл. 42). В случае СТ энергия исследуемой связи C-ON< имеет некоторое промежуточное значение между вторичными акрилатными и третичными метакрилатными макрорадикалами, что связано с наличием в макрорадикале СТ бензольного кольца, которое непосредственно влияет на реакционную способность макрорадикала, а, следовательно, и на лабильность связи C-ON<. Известно [503], что наличие ароматического цикла приводит к существенному перераспределению электронной плотности в области близлежащей ковалентной связи. В результате этого указанная связь ослабевает, и ее энергия значительно уменьшается.

Указанные результаты хорошо согласуются с экспериментальными данными по исследованию влияния ФБН на закономерности полимеризации описанных виниловых мономеров в условиях радикальной полимеризации. Данные результаты однозначно объясняют и наблюдаемые различия в полимеризации (мет)акриловых мономеров и ВА.

Проведенные нами многоплановые исследования по полимеризации различных мономеров в присутствии высокомолекулярных нитроксильных радикалов на основе ФБН убедительно свидетельствуют о влияние природы мономера и растущего радикала на условия проведения полимеризации при формировании высокомолекулярных нитроксилов *in situ*. Так, в

<sup>&</sup>lt;sup>4</sup> Квантово-химические расчеты энергий связей ВАА проводились к.х.н. А.А. Щепаловым.

случае полимеризации метакриловых мономеров (ММА, БМА, ОМА, ЦМА - мономеров, образующих объемный третичные радикалы роста) в присутствии ФБН наблюдается незначительный период индукции, и основные закономерности контролируемого механизма реализуются 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 добавки, и в ряде случаев при более высокой температуре. Данные особенности могут быть объяснены рядом факторов. Во-первых, при образовании высокомолекулярных нитроксилов и алкоксиаминов in situ следует учитывать различие в константах скоростей акцептирования короткоживущих радикалов роста спиновой ловушкой. Известно, что константы скорости акцептирования вторичных и третичных радикалов ФБН различаются почти на порядок [424]. Этим объясняется как возникновение большого индукционного периода, так и необходимость использования более низких концентраций нитрона, при полимеризации мономеров, образующих вторичные радикалы на стадии роста цепи. 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. В случае же полимеризации мономеров, генерирующих вторичные радикалы роста, связь в ВАА более прочная и устойчивая к диссоциации. При этом определенную роль в зависимости от природы мономера и радикала роста играет сопряжение неспаренного электрона радикала, например, с ароматическим кольцом, в случае растущего радикала стирола, или карбонильной группой для акрилатов. В-третьих, не 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.

Совокупность экспериментальных данных и результаты квантово-химических расчетов свидетельствуют о том, что пространственно-затрудненные нитроксильные радикалы, содержащие в своем составе макрорадикал, являются эффективными регуляторами молекулярно-массовых характеристик широкого круга имеющих практическое применение мономеров при температурах, соответствующих условиям промышленного синтеза полимеров (50-100°C).

## 2.3.2. Нитрозосоединения в контролируемой радикальной полимеризации мономеров винилового ряда

Впервые о возможности использования МНП и 2,4,6-три(*трет*-бутил)-нитрозобензола в качестве источников стабильных нитроксильных радикалов при полимеризации ММА при 80°С и постоянном соотношении нитрозосоединение/ДАК было сообщено в 1995 году Matyjaszweski K [269]. Однако в данной работе главным образом сообщалось только о влиянии нитрозосоединений на скорость полимеризации ММА.

В 1998 г. Vertommen L.L.Т. и др. использовали нитрозобензол (**HБ**) в качестве прекурсора низкомолекулярных АА. Синтез алкоксиамина проводили на основе HБ и ДАК, после очистки АА вводили в полимеризационные системы СТ, ММА, и БА в температурном интервале 120 и 140°C в присутствии камфорсульфоновой кислоты как добавки, увеличивающей скорость полимеризации [481]. При этом образцы полимеров характеризовались полидисперсностью более 2.

Позже Nesvadba P. с сотрудниками запатентовали и опубликовали несколько вариантов применения нитрозосоединений как регуляторов радикальной полимеризации виниловых мономеров [472-474]. В данных работах, как и при применении нитронов, предусматривалось два варианта синтеза АА: классический, заключающийся в целенаправленном синтезе и выделении из реакционной среды АА, а также формирование АА на основе нитрозо-третоктана (HTO) in situ без непосредственного выделения. Активность AA как медиаторов NMRP, синтезированных по первому варианту, была протестирована на ряде мономерных систем: СТ, БА, ММА, 2,2-диаминоэтиловый эфир метакриловой кислоты и глицидиловый эфир метакриловой кислоты, а также при статистической и блок-сополимеризации указанных мономеров в температурном диапазоне 110-145°С. При использовании данного подхода были синтезированы различные полимерные материалы до глубокой конверсии, при этом коэффициенты полидисперсности изменялись в диапазоне 1.3-3.5 в зависимости от природы мономеров и АА. Более подробно особенности полимеризации СТ в присутствии низкомолекулярных АА, синтезированных на основе НТО, представлены в работе [474]. Показано, что в присутствии данных АА наблюдаются основные закономерности КРП: отсутствие гель-эффекта, линейный рост ММ с конверсией (при этом значения среднечисленных ММ четко сопоставимы с теоретически рассчитанными), низкие значения коэффициентов полидисперсности (1.15-1.27). В случае БА ММ полимера также характеризуется линейным ростом с конверсией, однако значения ММ существенно выше теоретических значений M<sub>n</sub>. Индекс полидисперсности хотя и уменьшается со степенью превращения мономера, но остается достаточно высоким > 2 [474]. Второй вариант синтеза АА HTO (ДАК, 1.1'in situ осуществляли путем смешения с инициатором

азобис(циклогексанкарбонитрил)) радикальной полимеризации и прогревом данной смеси при 80°С в присутствии растворителя, либо мономера исследовался авторами [472, 473] только на примере БА. При этом ПБА имел низкую молекулярную массу и *D* =1.4-2.0.

В 2000 году Asada T. и Ri S. [475] запатентовали системы на основе *м*-толуил-пероксида и ПБ с МНП для гомо- и сополимеризации СТ. Полимеризация проводилась двухстадийно с первоначальной «предреакцией» композиции МНП/смесь инициаторов в среде стирола при 95°С в течение 3.5 часов. В дальнейшем процесс осуществлялся при 130°С до глубоких конверсий. ММ ПС увеличивалась линейно с увеличением степени превращения мономера. В результате был получен полимер с низкими значениями D=1.25. При проведении полимеризации СТ одностадийно также наблюдался контролируемый характер процесса, но при этом индекс полидисперсности составлял несколько большую величину (1.35-1.40).

Практически в этот же период времени, используя одностадийный вариант осуществления полимеризации *in situ*, французскими учеными исследовалась радикальная полимеризация СТ в присутствии НТО при 90 и 110°С [482]. На основе кинетических данных и измерений ЭПР показано, что полимеризация проходит в контролируемом режиме до 50% конверсии.

В недавних исследованиях группы Detrembleur C. была показана возможность синтеза метакриловых мономеров (MMA, бензилметакрилата, трифторэтилметакрилата) в присутствии метил-2-метил-3-нитро-2-нитрозопропианата и низкотемпературного радикального инициатора V–70 в условиях обратимого ингибирования [484]. Методом ESI-MS анализа однозначно идентифицированы нитроксилсодержащие ионы в полимерном продукте различного состава, что является прямым свидетельством образования ВАА в указанных условиях.

## 2.3.2.1. Влияние 2-метил-2-нитрозопропана на полимеризацию метакриловых мономеров в условиях радикального инициирования

Наиболее распространенной спиновой ловушкой наряду с ФБН является 2-метил-2нитрозопропан и нитрозодурол, представленные на схеме 34.



Схема 34. Структуры нитрозосоединений, используемых в полимеризационных процессах, и окситриазенов, применяемых в качестве регуляторов молекулярно-массовых характеристик вязкостных присадок.
МНП широко используется при изучении радикальных процессов, обладает высокой акцептирующей способностью по отношению к короткоживущим радикалам [424]. Кроме того, в своем составе МНП содержит пространственно-затрудненную *трет*-бутильную группу, что, несомненно, будет оказывать существенное влияние на устойчивость нитроксильных спинаддуктов, а следовательно и на лабильность связи нитроксильного радикала с макрорадикалом роста. В связи с этим, изучение закономерностей полимеризации ММА в присутствии МНП представляет несомненный теоретический и практический интерес. Кинетические данные полимеризации ММА свидетельствует о том, что при введении 0.01-0.05 мол.% МНП начальная скорость уменьшается незначительно (табл. 43). Введение в мономерную смесь более 0.1 мол.% МНП приводит к существенному увеличению периода индукции (табл. 43) и сильному замедлению всего процесса. В то же время, наличие МНП в полимеризационной системе приводит к заметному уменьшению автоускорения процесса. Причем, последовательное увеличение концентрации добавки (от 0.01 до 0.05 мол. % к ММА) вызывает соответствующее равномерное уменьшение скорости полимеризации на стадии автоускорения (рис. 63 а) и практически полностью снимает гель-эффект, приводящий к спонтанному росту ММ и повышению композиционной неоднородности полимеров. Интегральная кривая полимеризации представлена двумя участками: первый участок соответствует акцептированию радикалов роста спиновой ловушкой, второй – стадии полимеризации с участием высокомолекулярных нитроксилов (рис. 64 а). Следует отметить, что МНП более эффективен, чем ФБН и ДФН, поскольку активно влияет на рост ММ при введении в систему в значительно меньших количествах (0.01-0.05 мол.%) по сравнению с полимеризацией ММА в присутствии ФБН (рис. 54 а и 64 б). Этот факт, вероятно, обусловлен более высокими значениями констант акцептирования растущих радикалов МНП по сравнению с ФБН [424].

Таблица	43.	Начальная	скорость	полимеризации	виниловых	мономеров	в	присутствии
нитрозосо	едине	ний.						

Mouover		Нитрозосое-	Инициатор	T/OC	[ <b>I</b> ]/	Период индук-	Начальная скорость
мономер	гастущии радикал	динение ( <b>HC</b> )	(I) (мол %)	17 C	[HC]	ции/	×10 <sup>4</sup> /
		(iic)	(10001.70)			МИН	моль× $(л \times c)^{-1}$
					1:0	-	1.2
				50	1:0.10	-	0.9
	CH <sub>3</sub> ∼CH <sub>2</sub> −C• L COOCH <sub>3</sub>	МНП	ДАК (0.1)		1:0.20	~25	0.6
					1:0.50	~50	0.6
MIMA					1:1.00	~180	0.4
			ДАК (0.1)	50	1:0.10	~60	0.9
		НД			1:0.25	~110	0.6
					1:0.50	~180	0.5
					1:0	-	1.6
СТ	H H			(0)	1:0.05	~55	1.6
	⟨ <b>○</b> ⟩ <b>−</b> ¢−CH <sub>2</sub> ~	НД	ДАК (0.8)	60	1:0.10	~120	1.5
					1:0.25	~280	1.5



Рис. 63. Дифференциальные кинетические кривые полимеризации ММА (*a*) и ОМА (*б*) в присутствии МНП. *a*) 65°С, 0.1 мол.% ДАК, Концентрация МНП, мол.% : *l* – 0; *2* – 0.01; *3* – 0.02; *4* – 0.05. *б*) 100°С, 1 мол.% ПБ, Концентрация МНП, мол.%: *l* – 0; *2* – 0.1, *3* – 0.2, *4* – 0.4, *5* – 0.6.



**Рис. 64.** *а*) Зависимость ln([M]o/[M]) от времени при полимеризации различных мономерных систем, в присутствии нитрозосоединений. *1* – 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* – СТ, 0.8 мол.% ДАК, 0.2 мол.% НД, 70°С.

*б*) Зависимость ММ полимеров от конверсии. *1* – ПММА 50°С, 0.1 мол.% ДАК, 0.02 мол.% МНП; *2* – ПОМА 100°С, 1.0 мол.% ПБ, 0.6 мол.% МНП.



Рис. 65. а) Кривые ММР образцов ПММА, синтезированных в присутствии 0.1 мол.% ДАК и 0.02 мол.% МНП при 50°С: Конверсия, %: 1 – 3.6, 2 – 5.4, 3 – 14.7, 4 – 23.8, 5 – 55.3, 6 – 71.7.
б) ГПХ-кривые образцов ПОМА, синтезированных при 100°С в присутствии 1 мол.% ПБ (кривая 1) и 0.6 мол.% МНП (кривые 2 – 5). Конверсия, %: 1 – 83.9, 2 – 3.6, 3 – 15.3, 4 – 38.6, 5 – 65.2.

Установлено, что кривые ММР образцов ПММА являются унимодальными, и с увеличением продолжительности полимеризации мода последовательно сдвигается в область более высоких значений ММ (рис. 65 *a*). Приведенные результаты свидетельствуют о том, что процесс полимеризации сопровождается непрерывным ростом ММ полимера. Однако коэффициенты полидисперсности полимеров по ходу процесса увеличиваются (табл. 44).

№ пп	Полимер	Нитрозосое- динение ( <b>HC</b> )	T/ °C	Инициатор (концентрация)	Инициатор/ НС	<i>t</i> /ч	Конверсия/ %	Đ
1						4.5	4	1.6
2	ΠΜΝΛΑ	мип	50	ДАК	1.0.20	13.7	24	2.5
3	IIIVIIVIA	1411111	50	(0.1 мол.%)	1. 0.20	19.8	53	2.4
4						24.3	72	2.2
5						0.8	5	1.8
6		цπ	70	ДАК	1.0.25	1.0	22	1.9
7	IIIVIIVIA	ПММА НД		(0.1 мол.%)	1. 0.23	2.7	51	2.0
8						5.3	74	2.7
9	ΠΟΜΑ	мип	65	ДАК	1.01	12	74	1.0
10	HOMA	IVITIII	03	(0.1 мол.%)	1.0.1	15	/4	1.9
11					-	0.20	84	3.7
12	ΠΟΜΑ	мип	100	ПБ	1: 0.6	0.25	4	1.7
13	HOMA	IVITII	100	(1 мол.%)		0.4	39	2.2
14						0.7	65	2.3
15	ПЦМА	МНП	65	ДАК (0.4 мол.%)	1: 0.2	12	58	2.5
16				ПГ	-	7	80	3.9
17	$C_{10}$ - $C_{14}$	МНП	80	(0,01)	1: 0.02	9	99	2.7
18				(0.01 моль/л)	1: 0.3	22	61	2.3
19						2.0	9	1.5
20	CT	шл	70	ДАК	1.0.25	4.0	30	1.6
21	CI	нд	/0	(0.8 мол.%)	1: 0.25	7.0	53	1.5
22				· /		9.7	75	1.8

Таблица 44. Основные характеристики процессов полимеризации и полимеров, получаемых в присутствии нитрозосоединений.

Общая картина полимеризации высших алкилметакрилатов в присутствии МНП свидетельствует о том, что данное нитрозосоединение оказывает влияние на процесс их полимеризации по идентичному механизму с ММА. Так, влияние на скорость полимеризации алкилметакрилатов проявляется, как и в случае ММА, при более низких концентрациях МНП в сравнении с инициатором (табл. 44, рис. 63 б, 64 а). Более детальное исследование молекулярно-массовых характеристик ПОМА, полученного с участием МНП, свидетельствует о росте ММ с конверсией. Представленные ГПХ-кривые данных образцов на рис. 65 б являются унимодальными, при этом в случае введения в полимеризационную систему МНП наблюдается четкое смещение кривых в область времени выхода более высокомолекулярных фракций. Однако, как и в случае ММА, полидисперсности образцов высших алкилметакрилатов более 2

(табл. 44), что свидетельствует о реализации ряда параллельных процессов, в том числе и вторичного каталитического ингибирования (схема 33).

Действительно, анализ низкомолекулярного ПММА ( $M_n$ =7200 Da, D=1.46), полученного с участием  $2 \times 10^{-1}$  М ДАК и  $2 \times 10^{-1}$  М МНП в растворе бензола 50:50, методами MALDI-TOF и ЯМР-спектрометрии подтверждает наличие непредельных концевых связей в составе макромолекул (приложение 10). Отметим, что анализируемый образец получен в отличающихся условиях (повышенное содержание ДАК и МНП, более высокая температура процесса полимеризации) от основных условий осуществления полимеризации ММА в присутствии МНП с целью контролирования молекулярно-массовых характеристик. Поэтому представленные данные не могут дать однозначного ответа на вопрос о формировании ВАА в описываемых выше условиях проведения полимеризации. Спектр MALDI-TOF ПММА, синтезированного в присутствии МНП, в низкомолекулярной области представлен лишь сигналами, которые можно отнести к продукту диспропорционирования, либо распада высокомолекулярного алкоксиамина в условиях MALDI-TOF анализа. В высокомолекулярной области наблюдаются незначительные пики, относимые к продуктам реакции рекомбинации (табл. 40), описываемые ранее для образцов ПММА, полученных с участием ФБН. Анализ молекулярно-массовых характеристик модифицированных образцов данного низкомолекулярного ПММА показал, что в присутствии ДАК, CBr4 и C<sub>12</sub>H<sub>25</sub>SH изменения ММ не происходит. Данный факт свидетельствует в пользу образования концевого ВАА, либо участию низкомолекулярного АА в реакциях вторичного обратимого ингибирования.

Таким образом, на основании полученных данных можно сделать вывод, что МНП как потенциальный источник стабильных радикалов принимает непосредственное участие в стадии акцептирования и ингибирования полимерной цепи, контролируя скорость процесса и регулируя молекулярно-массовые характеристики метакриловых полимеров в сравнительно «мягком» интервале температур (50-65 °C).

#### 2.3.2.2. Нитрозодурол в контролируемом синтезе макромолекул

В качестве спиновых ловушек часто используют различные ароматические нитрозосоединения, среди которых нитрозодурол – одна из наиболее известных. Данное соединение с пространственно-затрудненным 2,3,5,6-тетраметилфенильным радикалом, как и МНП, обладает высокими значениями констант акцептирования короткоживущих и полимерных радикалов [424].

Нами изучена полимеризация ММА в присутствии нитрозодурола в температурном интервале 50-70°С. Исследование начальных участков кинетических кривых полимеризации ММА при 50°С в присутствии 0.1 мол.% ДАК и НД показало, что в системе наблюдается

период индукции (табл. 43). При этом с ростом концентрации НД скорость полимеризации ММА уменьшается по сравнению со скоростью полимеризации на обычном радикальном инициаторе.

Результаты кинетических исследований свидетельствуют о том, что НД, как и другие исследуемые спиновые ловушки, существенно снижает скорость полимеризации на стадии гель-эффекта (рис. 64 *a*, 66 *a*).



Рис. 66. Дифференциальные кинетические кривые полимеризации ММА (*a*), СТ (б) и БА (*в*) в присутствии НД.

*a*) 65°С, 0.1 мол.% ДАК, Концентрация НД, мол.%: *l* – 0; *2* – 0.005; *3* – 0.01; *4* – 0.025.

*б*) 70°С, 0.8 мол.% ДАК. Концентрация НД, мол.%: *1* – 0, *2* – 0.008, *3* – 0.04, *4* – 0.08, *5* – 0.16, *6* – 0.20

*в*) 65°С. 0.1 мол.% ДАК. Концентрация НД, мол.%: *1* – 0, 2 – 0.025, *3* – 0.05.

*с)* Зависимость ММ полимеров, синтезированных в присутствии НД, от конверсии. *1* – ПММА 70°С, 0.1 мол.% ДАК, 0.025 мол.% НД; *2* – ПС, 70°С, 0.8 мол.% ДАК, 0.2 мол.% НД; *3* – ПС-*со*-ПММА, 70°С, 0.8 мол.% ДАК, 0.2 мол.% НД; *4* – ПС-*со*-ПБА, 70°С, 0.8 мол.% ДАК, 0.2 мол.% НД; *5* – ПС-*со*-ПАН, 70°С, 0.8 мол.% ДАК, 0.25 мол.% НД.

При этом среднечисленные MM линейно возрастают с увеличением конверсии (рис. 66 г). Однако рост MM с конверсией в случае полимеризации MMA в присутствии НД выражен не так ярко, как при полимеризации с ранее рассмотренными спиновыми ловушками (ФБН и МНП) и полидисперсность синтезируемых образцов увеличивается с ростом степени превращения мономера (табл. 44). К росту полидисперсности приводят реализующиеся одновременно параллельные процессы: вышеописанные реакции вторичного каталитического ингибирования, реакции частичного распада НД по С – N связи с выбросом оксида азота (II) в высокотемпературном режиме [424], и возможная реализация обычной радикальной полимеризации, приводящей к образованию в системе «мертвого» полимера. Кривые ММР синтезированных образцов, представленные на рис. 67, являются унимодальными, при этом наблюдается последовательный сдвиг мод ММР в область более высоких значений ММ и некоторое их уширение.



Рис. 67. *а*) Кривые ММР образцов ПММА, синтезированных в присутствии 0.1 мол.% ДАК и 0.025 мол.% НД при 70°С. Конверсия, %: *1* − 4.8, *2* − 50.7, *3* − 74.0. *б*) Кривые ММР образцов ПС, синтезированных в присутствии 0.8 мол.% ДАК и 0.2 мол.% НД при 70°С. Конверсия, %: *1* − 9.0, *2* − 30.0, *3* − 53.0, *4* − 75.0.

Анализ концевых групп низкомолекулярного ПММА ( $M_n=6300$  Da, D=1.46), полученного с участием  $2 \times 10^{-1}$  М ДАК и  $2 \times 10^{-1}$  М НД в растворе бензола 50:50, методами MALDI-TOF и ЯМР-спектрометрии показал, что процесс полимеризации ММА в присутствии ароматического нитрозосоединения протекает схожим образом с полимеризацией, реализуемой с участием МНП. В приложении 11 представленный спектр <sup>1</sup>Н-ЯМР подтверждает наличие винилиденовых фрагментов на конце цепи ПММА, однако, как и в вышеописанных случаях полимеризации ММА в присутствии ФБН и МНП, нельзя дать однозначного ответа, за счет какого механизма возможно образование концевых двойных связей. Данные группы образуются и в случае полимеризации в присутствии только классического инициатора ДАК (приложение 9). В спектре MALDI-TOF превалируют сигналы, характеризующие продукты диспропорционирования, либо распада ВАА. Отсутствие изменения молекулярно-массовых характеристик высокомолекулярного продукта использовании различных при

модифицирующих агентов свидетельствует о концевой структуре ВАА, либо о наличии высокомолекулярного гидроксиламина и макромолекул с концевыми двойными связями приблизительно одинаковой MM.

С целью изучения влияния строения мономера на кинетические параметры полимеризации в присутствии ароматического нитрозосоединения были исследованы еще два мономера СТ и БА. Сравнительный анализ кинетических данных полимеризации ММА, СТ и БА в присутствии НД свидетельствует о том, что строение растущего макрорадикала не оказывает столь существенного влияния на закономерности процесса, в отличие от полимеризации данных мономеров в присутствии ФБН. Установлено, что при введении в полимеризационную систему НД в различных концентрациях начальная скорость полимеризации СТ практически не изменяется в сравнении со скоростью полимеризации, инициированной только ДАК (табл. 43), при этом как и в случае ММА наблюдается индукционный период, возникновение которого обусловлено взаимодействием растущих макрорадикалов стирола с нитрозосоединением с образованием стабильного спин-аддукта (методом ЭПР зарегистрировано наличие триплета дублетов с константами расщепления а<sub>N</sub>=1.32 мТл, а<sub>H</sub>=0.29 мТл). В целом кинетические данные полимеризации ММА, СТ и БА свидетельствуют о том (рис. 66 б и  $\beta$ ), что гель-эффект вырождается при введении в систему НД в тех же соотношениях инициатор : НД, как и при полимеризации ММА. Влияние НД при сопоставимых соотношениях инициатор : НД в случае полимеризации ММА, образующего третичные радикалы роста, а также СТ и БА, образующих вторичные радикалы роста, вероятно, обусловлено тем, что в отличие от ФБН константы скорости акцептирования НД вторичных и третичных радикалов одного порядка [424].

Детальный анализ молекулярно-массовых характеристик ПС, полученных в присутствии HД, показал, что с увеличением продолжительности полимеризации мода MMP последовательно сдвигается в область более высоких ММ (рис. 67 б), а ММ полимера линейно возрастает с увеличением степени превращения мономера. Коэффициенты полидисперсности ПС, полученного в присутствии нитрозосоединения, несколько увеличиваются с возрастанием конверсии, степени но при ЭТОМ остаются значительно меньше коэффициентов полидисперсности образцов, синтезируемых без добавок (табл. 44, приложение 6). Отметим особенности полимеризации СТ в присутствии других ароматических нитрозосоединениий похожего строения (нитрозобензола и трибромнитрозобензола), представленных в работах [382, 396, 449]. В случае применения пространственно-замещенного трибромнитрозобензола коэффициенты полидисперсности на глубоких конверсия идентичны параметрам, полученным в присутствии НД, и составляют значения *D*=1.9. При использовании незамещенного налога – нитрозобензола коэффициенты полидисперсности заметно возрастают по ходу процесса и уже

на 60 % конверсии имеют значения 2.0-2.2, соответствующие ПС, синтезированному без нитрозосоединения. На основании полученных данных можно сделать вывод, что стерические факторы в нитроксильных радикалах оказывают существенное влияние на их стабильность и, как следствие, эффективность регулирования процессов полимеризации.

Методом MALDI-TOF спектрометрии показано (рис. 68), что низкомолекулярный ПС  $(M_n=3300 \text{ Da}, D=1.48)$ , синтезированный с участием 2×10<sup>-1</sup> М ДАК и 2×10<sup>-1</sup> М НД в растворе бензола 50:50, содержит в своем составе НД, либо продукт, образующийся в результате его распада по C-N с элиминированием NO (табл. 45). В присутствии другой матрицы DHB также было зафиксировано образование продуктов, содержащих НД (приложение 12 а). 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 молекулярно-массовых характеристик высокомолекулярного продукта. Данный факт свидетельствует об образовании концевого ВАА. Спектры MALDI-TOF продуктов модификации ВАА на основе НД представлены в приложении 12 б. Продукты модификации в присутствии ДАК и додецилмеркаптана характеризуются идентичными пиками, соответствующими сигналам для исходного ВАА. Интересным является факт, что в спектре BAA, модифицированного В присутствии  $CBr_4$ , отсутствуют структуры 2(ДАК)+20(СТ)+Аg. Данные фрагменты можно отнести как к «мертвым» продуктам рекомбинации, так и к полимерной цепи (продукту фрагментации ВАА), содержащей в своей структуре образующийся при распаде ДАК метакрилонитрил (схема 32). Отсутствие данного пика в спектре с СВг<sub>4</sub> свидетельствует в пользу образования последнего. Кроме того, в продукте, модифицированном CBr<sub>4</sub>, наблюдаются сигналы для фрагментов содержащих Br, что свидетельствует о распаде концевого ВАА с захватом CBr<sub>3</sub>.



**Рис. 68.** Спектр MALDI – ТОF, снятый с использованием DCTB и соли серебра для ПС, синтезированного в присутствии НД.

Пик	Структура	Теоретическая масса (Da)	Экспериментальная
IIIIK	Структура	Теоретическая масса (Da)	масса (Da)
0	2(ДАК)+21(СТ)+Аg	2431.2	2434.1
	ДАК+22(CT)+Ag	2467.3	2470.8
•	2ДАК+20(СТ)+НД+Ад	2490.3	2490.1
•	$20(CT)+C_{20}H_{26}NO+Ag$	2486.9	2490.1
	2(ДАК)+MAH+20(CT)+Ag	2499.1	2500.0

**Таблица 45.** Структуры, соответствующие пикам, приведенным на спектре MALDI- TOF (рис. 68) для ПС, полученного с участием  $2 \times 10^{-1}$  М ДАК и  $2 \times 10^{-1}$  М НД.  $M_n$ =3300 Da, D=1.48.

Кинетические особенности полимеризации ММА, СТ и БА в присутствии НД и анализ молекулярно-массовых характеристик и структуры синтезированных полимеров подтверждает непосредственное участие нитрозосоединения в элементарных стадиях акцептирования радикалов роста, а также обрыва активных радикалов роста на образующихся ВАА.

В целом некоторое отклонение процессов полимеризации в присутствии алифатического и ароматического нитрозосоединений от идеальных условий контроля молекулярно-массовых характеристик, в частности, относительно высокие коэффициенты полидисперсности и даже их увеличение, на наш взгляд обусловлены рядом причин:

*во-первых*, существенным вкладом вторичного каталитического ингибирования при полимеризации метакриловых мономеров и обычной неконтролируемой радикальной полимеризации, приводящей к образованию «мертвого» полимера в случае СТ;

*во-вторых*, подчеркнем, что акцептирующей способностью по отношению к короткоживущим макрорадикалам обладает только мономерная форма нитрозосоединения. В твердом состоянии нитрозосоединения являются димерами и время установления равновесия «димер-мономер» составляет до суток в зависимости от растворителя [424]. Диссоциация может «не успевать подавить» активные мономерные молекулы, и в результате в системе может практически исчезнуть мономерная форма нитрозосоединения, что существенно скажется на кинетике процесса полимеризации, а также на ММ характеристиках синтезируемых полимеров Повышение температуры до 65-70°С приводит к ускорению установления равновесия между димерной и мономерной формы нитрозосоединения;

*в-третьих*, при полимеризации в присутствии нитрозосоединений могут протекать другие процессы, приводящие к гибели самого нитрозосоедиения или стабильного нитроксильного радикала, образующегося на его основе. Например, реакции распада нитрозосоединений при действии УФ-облучения и температуры. Однако данные процессы приводят к выбросу оксида атота (II), который является акцептором свободных радикалов. В присутствии NO также возможно образование ВАА, схожего строения независимо от исходной структуры нитрозосоединения. Еще одна побочная реакция, которую нельзя исключать – передача цепи на нитрозосоединения с участием метильных групп НД и МНП.

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

С практической точки зрения наибольший интерес представляет разработка эффективных методов контролируемого синтеза сополимеров в условиях радикального инициирования, поскольку именно сополимеризации принадлежит ключевая роль в производстве полимерных материалов с заданным комплексом свойств. Основополагающая концепция сополимеризации в присутствии низкомолекулярных нитроксильных радикалов была развита авторским коллективом МГУ им. М.В. Ломоносова [25, 346-348], она позволила предсказать возможность синтеза сополимеров различной структуры (статистических, градиентных и блок-сополимеров).

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

### 2.3.3.1. Контролируемый синтез сополимеров стирола с (мет)акриловыми мономерами в присутствии нитрозодурола

Исследование влияния НД на закономерности сополимеризации стирола 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. Использование указанных концентраций позволило не принимать во внимание влияние возможного изменения составов мономерных смесей на кинетические параметры сополимеризации и молекулярно-массовые характеристики синтезированных образцов. Отметим, что реакционная способность СТ, БА, ММА и АН и образующихся радикалов роста существенно отличаются между собой. В этой связи исследование закономерностей сополимеризации указанных мономеров, несомненно, представляет как теоретический, так и практический интерес.

Установлено, что введение 0.2 мол. % или 0.25 мол.% НД приводит к полному вырождению гель-эффекта при сополимеризации стирола с указанными мономерами. При этом происходит лишь незначительное увеличение общего времени процесса. Данные закономерности демонстрируют дифференциальные кривые и интегральные кривые, приведенные на рис.69.

Анализ начальных участков кинетических кривых сополимеризации по данным дилатометрического метода исследования показал, что при введении в полимеризационную систему НД в различных концентрациях наблюдается период индукции (табл. 46), возникновение которого обусловлено взаимодействием НД с радикалами инициатора и макрорадикалами с образованием стабильного спин-аддукта. В случае сополимеризации СТ с ММА добавки НД не оказывают существенного влияния на начальную скорость процесса, и она остается соизмеримой со скоростью сополимеризации на ДАК (табл. 46). Следует отметить, что в соответствии с полученными данными начальная скорость сополимеризации СТ с ММА стадией присоединения 43). лимитируется стирола к макрорадикалу (табл. При сополимеризации СТ с БА или АН введение НД приводит к возникновению значительно больших периодов индукции, чем в случае сополимеризации СТ с ММА. При этом начальная скорость сополимеризации данных мономерных пар в присутствии НД снижается более существенно (табл. 46).



Рис. 69. Дифференциальные кинетические кривые сополимеризации СТ-ММА (*a*) и СТ-АН (*б*) в присутствии НД. Инициатор ДАК – 0.8 мол. %. Т=70°С. Концентрация НД, мол.%: *a*) 1 – 0; 2 – 0.2. *б*) 1 – 0, 2 – 0.05, 3 – 0.1, 4 – 0.2, 5 – 0.25 *b*) Зависимость ln([M]o/[M]) от времени при сополимеризации различных мономерных

систем, в присутствии спиновых ловушек. *1* – СТ-ММА, 0.8 мол.% ДАК, 0.2 мол.% НД, 70°С; *2* – СТ-БА, 0.8 мол.% ДАК, 0.2 мол.% НД, 70°С; *3* – СТ-АН, 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.

Система	Спиновая ловушка (СЛ)	Инициатор (I) (мол.%)	T/°C	[I]/[СЛ]	Период индукции/ мин	Начальная скорость ×10 <sup>4</sup> / моль×(л×с) <sup>-1</sup>
CT-MMA	НД	ДАК (0.8)	60	1:0	-	1.7
				1:0.25	~40	1.6
СТ-БА	НД	ДАК (0.8)	60	1:0	-	2.0
				1:0.25	~230	1.2
CT-AH	НД	ДАК (0.8)	70	1:0	-	17.0
				1:0.31	~75	8.0
ВП-ММА	ФБН	ДАК (0.8)	60	1:0	-	11.0
				1:0.125	-	10.0
				1:0.25	-	9.9
ВП-СТ	ФБН	ДАК (0.8)	60	1:0	-	0.7
				1:0.125	-	0.6
				1:0.25	-	0.6

Таблица 46. Начальная скорость сополимеризации виниловых мономеров в присутствии спиновых ловушек.

Изучение молекулярно-массовых характеристик некоторых синтезируемых сополимеров показало, что введение в систему НД приводит к линейному росту характеристической вязкости образцов с увеличением степени превращения мономеров (рис. 70). В то же время, для сополимеров, полученных в присутствии ДАК без добавки НД, характерен спонтанный неконтролируемый рост характеристической вязкости с конверсией. Среднечисленные значения ММ сополимеров, рассчитанные на основании данных ГПХ-анализа, также линейно возрастают с увеличением степени превращения мономеров во всем интервале конверсий в случае использования НД (рис. 66 г). Зависимости ММР сополимеров, полученных на системе НД–ДАК при фиксированной концентрации нитрозосоединения, от степени конверсии представлены на рис. 71. Как видно из рисунков, с увеличением конверсии мода последовательно сдвигается в область более высоких значений ММ. Однако полидисперсность с возрастанием степени конверсии несколько увеличивается, хотя и остается значительно меньше коэффициентов полидисперсности сополимеров, синтезируемых на ДАК без НД (табл. 47).

Поскольку состав сополимера является одной из важных его характеристик, оказывающих влияние на физико-химические, технологические и эксплуатационные свойства сополимеров, нами методами ИК- и УФ-спектроскопии был изучен состав полученных статистических сополимеров ПС-*со*-ПММА и ПС-*со*-ПБА при различных степенях превращения. Установлено, что при мольном соотношении мономеров СТ : ММА 53 : 47 и СТ : БА 77 : 23 в исследуемых условиях состав сополимера близок составу исходной смеси (табл. 48). Таким образом, НД как источник стабильных нитроксильных радикалов – регуляторов молекулярно-массовых характеристик, не оказывает влияния на состав сополимеров СТ с (мет)акриловыми мономерами. При введении в полимеризационную систему



НД азеотропные условия сохраняются до глубоких степеней превращения сомономеров.

- Рис. 70. Зависимость характеристической вязкости сополимеров ПС-*со*-ПММА (*a*), ПС-*со*-ПБА (*б*) и ПС-*со*-ПАН (*в*) от конверсии, синтезированных при 70°С, в присутствии 0.8 мол.% ДАК и НД.
  - *a*) Концентрация НД, мол. %: *l* 0; *2* 0.2;
  - **б**) Концентрация НД, мол. %: *I* 0; *2* 0.2;
  - *в*) Концентрация НД, мол. %: *1* 0; *2* 0.25.



**Рис. 71.** Кривые ММР образцов сополимеров различной конверсии. Инициатор – ДАК (0.8 мол.%). Температура синтеза образцов – 70°С. Концентрация НД – 0.2 мол.%. *a*) ПС-*co*-ПММА. Конверсия (%): *I* – 10.1; *2* – 26.2; 3 – 48.5; *4* – 65.3; 5 – 81.8. *б*) ПС-*co*-ПБА. Конверсия (%): *I* – 7.9; *2* – 38.9; *3* – 61.0; *4* – 82.7.

<b>№</b> пп	Сополимер	Спиновая ловушка (СЛ)	T/ °C	Инициатор (концентрация)	Инициатор /СЛ	Конверсия/ %	Ð
1	ПС-со-ПММА	-	70	ДАК (0.8 мол.%)	-	78	2.0
2						10	1.4
3	$\Pi C$ -co- $\Pi MMA$	нл	70	ДАК	1.025	26	1.5
4		пд	70	(0.8 мол.%)	1. 0.25	39	1.6
5						65	1.7
6	ПС-со-ПБА	-	70	ДАК (0.8 мол.%)	-	81	2.6
7						8	1.5
8		ил	70	ДАК	1.0.25	39	1.6
9	IIC-co-IIDA	пд	70	(0.8 мол.%)	1. 0.23	61	1.6
10						83	1.8
11	ПС-со-ПАН	НД	70	ДАК (0.8 мол.%)	-	85	3.9
12						6	1.6
13		ил	70	ДАК	1.0.21	19	1.6
14	IIC-co-IIAII	пд	70	(0.8 мол.%)	1. 0.31	43	1.6
15						70	1.8
16	ПВП-со-ПММА	-	60	ДАК (0.8 мол.%)	-	80	4.3
17				ПАИ		3	1.8
18	ПВП-со-ПММА	ФБН	60	(0.8  MOR %)	1: 0.01	25	1.7
19				(0.8 MOJI.70)		80	1.8
20	$\Pi B \Pi co \Pi M M \Lambda$	ጠር በ	60	ДАК	1.0.25	3	1.8
21		ΨDΠ	00	(0.8 мол.%)	1. 0.25	74	2.0
22	$\Pi B \Pi_{-co} \Pi M M A$	ወይዘ	60	ДАК	1.1	7	1.7
23		ΨDΠ	00	(0.8 мол.%)	1.1	75	2.0
24	ПВП-со-ПС	-	80	ДАК (0.8 мол.%)	-	91	2.9
25						7	1.6
26		ተገሙ	80	ДАК	1.0.06	33	1.7
27	11D11-00-11C	ΨΔΠ	80	(0.8 мол.%)	1. 0.00	52	1.8
28						76	2.1
29				ПАК		8	1.6
30	ПВП-со-ПС	ФБН	80	(0.8 мол %)	1: 0.25	33	1.6
31				(0.0 MOJI./0)		47	1.7
32	ПС-со-ПАН	ФБН	70	ДАК (0.5 мол.%)	-	92	>3.5
33		ФГЦ	70	ДАК	1.1	65	1.7
34	ПС-со-ПАН	ΨЬН	/0	(0.5 мол.%)	1:1	92	1.8

**Таблица 47.** Основные характеристики процессов сополимеризации и сополимеров, получаемых в присутствии НД и ФБН.

С целью глубокого исследования влияния НД на состав сополимера были оценены значения относительных активностей сомономерной пары СТ-ММА. Для определения эффективных значений относительных активностей при сополимеризации СТ с ММА применялся метод Келена - Тюдеша. Сополимеризация осуществлялась в широком диапазоне составов мономерных смесей: от 10 до 90 мольных процентов СТ, сополимер выделяли и анализировали на начальных конверсиях (до 5 %). Для переосажденных образцов сополимера методом ИК-спектроскопии определяли содержание стирольных фрагментов. Кривая состава сополимера СТ-ММА, полученного в присутствии НД, приведена в **приложении 13**. Как видно из представленных данных, ход зависимости состава сополимера от состава мономерной смеси для образцов, полученных с добавками НД, практически идеально совпадает с кривой сополимеризации мономерной пары СТ-ММА для макромолекул, синтезированных в отсутствие нитрозосоединения. Численные значения констант сополимеризации пары СТ-ММА в присутствии НД соответственно равны  $r_1$ =0.53,  $r_2$ =0.46 и практически идеально совпадают со значениями констант обычной радикальной сополимеризации СТ с ММА ( $r_1$ =0.52,  $r_2$ =0.46) [399].

**Таблица 48.** Результаты спектральных исследований зависимости состава сополимеров стирола с метилметакрилатом и бутилакрилатом. Условия синтеза сополимеров – азеотропные составы; инициатор ДАК (0.8 % мол); температура – 70°С.

№ пп	Сополимер	[ДАК]:[НД]	Конверсия/ %	Содержание СТ/ мол. %	
				ИК-спектроскопия	УФ-спектроскопия
1			9.2	54±2	57±4
2		1:0	57.3	52±2	46±4
3	ПС-со-ПММА		93.0	53±2	46±4
4			13.0	54±2	56±4
5			23.8	52±2	54±4
6		1:0.25	47.6	52±2	51±4
7			83.8	49±2	44±4
8			11.0	74±3	85±5
9		1:0	27.2	74±3	83±5
10			53.0	72±3	80±5
11	ПС-со-ПБА		66.2	69±3	77±5
12			13	72±3	79±5
13		1:0.25	39	73±3	73±5
14			61	72±3	71±5
15			83	73±3	69±5

Приведенные экспериментальные факты: вырождение гель-эффекта, линейное возрастание характеристической вязкости и среднечисленной ММ с конверсией, относительно низкие значения коэффициентов полидисперсности образцов синтезируемых сополимеров, свидетельствуют о возможности реализации механизма обратимого ингибирования при сополимеризации СТ с ММА, БА и АН в присутствии НД:



где M<sub>1</sub>, M<sub>2</sub> - соответственно молекулы мономеров CT и MMA, БА или AH и др.; Х• - нитроксильный радикал, формируемый *in situ*; Р• - растущий радикал ;  $k_{d1}$  и  $k_{d2}$  – константы скорости реакций диссоциации аддуктов P<sub>1</sub>X и P<sub>2</sub>X соответственно;  $k_{t1}$  и  $k_{t2}$  – константы скорости реакций рекомбинации нитроксильного радикала X• и макрорадикалов P<sub>1</sub>• и P<sub>2</sub>• соответственно;  $k_{11}$ ,  $k_{22}$ ,  $k_{12}$  и  $k_{21}$  – константы скорости реакций рекомбинации нитроксильного радикала X• и макрорадикалов P<sub>1</sub>• и P<sub>2</sub>• соответственно;  $k_{11}$ ,  $k_{22}$ ,  $k_{12}$  и  $k_{21}$  – константы скорости реакций роста цепи (присоединения мономера к соответствующему макрорадикалу).

Схема 35. Механизм сополимеризации в присутствии нитроксильных радикалов.

Таким образом, НД как источник стабильных нитроксильных радикалов способен принимать непосредственное участие в стадии обрыва полимерной цепи, регулируя кинетические параметры гомо- и сополимеризации СТ с (мет)акриловыми мономерами и молекулярно-массовые характеристики (со)полимеров в сравнительно мягком температурном режиме (70 °C). При этом использование НД в качестве регулятора полимеризации обеспечивает достаточно высокие скорости процесса, что является существенным и практически значимым преимуществом предложенного способа формирования ВАА in situ по сравнению с ранее известными примерами использования низкомолекулярных стабильных радикалов.

# 2.3.3.2. С-фенил-N-трет-бутилнитрон в сополимеризации виниловых мономеров различной природы

Осуществление контролируемой радикальной сополимеризации мономеров различной природы позволяет существенно расширить круг полимерных материалов, используемых в различных областях науки, медицины и промышленности за счет модификации свойств полимеров путем введения второго сомономера. В частности, интерес к синтезу сополимеров на основе ПВП обусловлен тем, что они имеют широкий диапазон и весьма необычное сочетание практических свойств [498, 504]. Замечательной особенностью является отсутствие токсичности, растворимость в большинстве органических растворителях и в воде, хорошие адгезионные свойства, высокая склонность к комплексообразованию. Сополимеры ВП с ММА широко применяются в медицине (например, в качестве перевязочных материалов). В связи с ВΠ обладают ЭТИМ, полимерные продукты на основе исключительно важными физиологическими свойствами и занимают особенное место среди других высокомолекулярных соединений. Следует отметить, что в медицинских целях используют ПВП и сополимеры на его

основе со строго определенной относительно низкой ММ. В этой связи целенаправленное контролирование молекулярно-массовых характеристик ПВП и его сополимеров является важной практически значимой задачей [498, 504]. В связи с высокой эффективностью ФБН как регулятора кинетических параметров полимеризации и молекулярно-массовых характеристик полимеров представилось необходимым изучить процессы сополимеризации с его участием.

Система на основе ФБН позволила реализовать процессы сополимеризации СТ-АН и ВП-АН на примере азеотропных составов (60 мол.% СТ : 40 мол.% АН и 47 мол.% ВП: 53 мол.% АН), а также ВП-СТ-и ВП-ММА и при мольных соотношениях мономеров 80:20, 50:50 соответственно. Установлено, что ФБН как потенциальный источник стабильных способен эффективно регулировать не только кинетические радикалов параметры сополимеризации указанных сомономерных систем (табл. 46, рис. 69 в, и 72), но и сополимеров, синтезированных молекулярно-массовые характеристики в массе в температурном интервале 60 – 80°С (табл. 47). Вследствие плохой растворимости сополимеров ВП-АН, молекулярно-массовые характеристики данных полимеров не изучались.

На примере сополимеризации ВП с ММА и СТ показано, что ФБН не влияет на начальную скорость процесса сополимеризации (табл. 46) в отличие от гомополимеризации ВП в присутствии данного нитрона (табл. 24). Столь большое различие во влиянии ФБН на гомополимеризацию вышеуказанных мономеров и их сополимеризацию может быть обусловлено существенным отличием активностей мономеров, а также различной акцептирующей способностью ФБН по отношению к образующимся вторичным (концевое звено ВП или СТ) и третичным (на конце звено ММА) радикалам роста [424]. Поскольку величины относительных активностей мономерных пар ВП-ММА и ВП-СТ отличаются на несколько порядков, на первом этапе сополимеризации образуются макрорадикалы, обогащенные более активным мономером (ММА и СТ). Соответственно, как и в случае гомополимеризации ММА и СТ (табл. 24), введение в систему ФБН сильно не влияет на начальную скорость сополимеризации (табл. 47). Дифференциальные кинетические кривые сополимеризации различных мономеров демонстрируют эффективное влияние ФБН на общую скорость процессов: происходит существенное снижение скорости сополимеризации на стадии гель-эффекта и при определенных условиях его полное вырождение (рис. 72).

Ведение в полимеризационную систему ФБН приводит к линейному росту средневязкостной ММ и характеристической вязкости сополимеров с увеличением конверсии (рис. 73). В случае сополимеров ВП и ММА, синтезированных в присутствии избытка ФБН (1.0 мол. %), характеристическая вязкость практически не изменяется с конверсией и остается постоянной на протяжении всего процесса (рис. 73). Кривые ММР сополимеров, синтезированных в присутствии ФБН, являются унимодальными в отличие от образцов,

полученных в присутствии ДАК без ФБН. С увеличением продолжительности полимеризации максимумы кривых ММР последовательно сдвигаются в область более высоких значений ММ, как представлено на примере ММР для сополимеров ВП со СТ и ММА, полученных в присутствии низких концентраций ФБН (рис. 74). Коэффициенты полидисперсности сополимеров несколько возрастают с повышением конверсии, но при этом остаются значительно меньше коэффициентов полидисперсности сополимеров, синтезируемых в присутствии ДАК без добавок ФБН (табл. 47).



Рис. 72. Дифференциальные кинетические кривые сополимеризации СТ-АН (а), ВП-СТ (б), ВП-ММА (в) и ВП-АН (г) в присутствии ФБН.
а) ДАК – 0.5 мол. %. Т=70°С. Концентрация ФБН, мол.%: 1 – 0; 2 – 0.1; 3 – 0.3; 4 – 0.5.
б) ДАК – 0.8 мол. %. Т=80°С. Концентрация ФБН, мол.%: 1 – 0; 2 – 0.01.
в) ДАК – 0.8 мол. %. Т=60°С. Концентрация ФБН, мол.%: 1 – 0; 2 – 0.01; 3 – 0.05; 4 – 0.10.
г) ДАК – 0.8 мол. %. Т=60°С. Концентрация ФБН, мол.%: 1 – 0; 2 – 0.01; 3 – 0.05; 4 – 0.10.
г) ДАК – 0.8 мол. %. Т=60°С. Концентрация ФБН, мол.%: 1 – 0; 2 – 0.005; 3 – 0.05; 4 – 0.07; 5 – 0.10.

Исследование состава сополимеров СТ-АН показало, что при протекании реакции в присутствии ФБН, выбранный состав мономерной смеси является строго азеотропным во всем интервале степеней превращения мономеров, т.е. состав сополимера строго соответствует мономерной смеси вне зависимости от достигнутой конверсии. Этот факт свидетельствует о



высокой композиционной однородности сополимера, получаемого в присутствии ФБН (табл. 49).

- Рис. 73. Зависимость средневязкостной ММ сополимеров ПС-*со*-ПАН (*a*) и характеристической вязкости сополимеров ПВП-*со*-ПС (*б*) и ПВП-*со*-ПММА (*в*) от конверсии.
  - *а*) 70°С. ДАК 0.5 мол. %, ФБН 0.3 мол.%. *1* без ФБН; 2 в присутствии ФБН;
  - *б*) 80°С, ДАК 0.8 мол.%, ФБН, мол%: *1* 0.05; *2* 0.1;
  - *в*) 60°С, ДАК 0.8 мол.%, ФБН, мол%: *1* 0; *2* 0.1; *3* 0.2; *2* 1.0.



Рис. 74. Кривые ММР образцов сополимеров различной конверсии, полученные в присутствии 0.8 мол.% ДАК (кривые 1) и ФБН (кривые 2 - 4).
а) ПВП-со- ПС, 80°С, 0.05 мол.% ФБН. Конверсия (%): 1 – 91; 2 – 7; 3 – 52; 4 – 76.

*б*) ПВП-*co*-ПММА. 60°С, 0.1 мол.% ФБН. Конверсия (%): *1* – 95; *2* – 3; *3* – 80.

No		Vсловия синтеза	ФБН/	Конверсия/	Содержание М. в	Содержание Мав
лп	Сополимер	сополимеров	мол %	%	полимере	полимере
		conomicpob		70	мол %	мол %
1				23	58±6	42±4
2		70°C	0	41	58±6	42±4
3		0.5 мол.% ДАК.		87	60±6	40±4
4	ПС-со-ПАН	$CT(\mathbf{M_1})$ : $AH(\mathbf{M_2})$ ,		15	59±6	41±4
5		мол.%	0.2	31	60±6	40±4
6		60:40	0.5	51	60±6	40±4
7				82	59±6	41±4
8				9	30±3	70±7
9			0	29	48±5	52±5
10			0	42	66±7	34±3
11				90	83±8	17±2
12		80°С, 0.8 мол.% ДАК, ВП ( <b>M</b> <sub>1</sub> ) : СТ ( <b>M</b> <sub>2</sub> ) мол.% 80:20	0.05	7	23±2	77±8
13				33	53±5	47±5
14	ПВП-со-ПС			52	75±7	25±3
15				76	$84\pm8$	16±2
16				8	23±2	77±8
17				17	26±3	74±7
18			0.1	26	40±4	$60 \pm 6$
19				33	46±5	54±5
20				47	63±6	37±4
21				4	15±2	85±9
22				19	$18\pm 2$	82±8
23			0	28	$18\pm 2$	82±8
24				51	21±2	79±8
25		60°C		96	44±4	56±6
26		00 С, 08 мол % ПАК		3	16±2	$84 \pm 8$
27	$\Pi B\Pi_{-co} \Pi MMA$	0.0  MOJ. / 0  MAK, BII (M.) · MMA		14	16±2	$84 \pm 8$
28		$(\mathbf{M}_1)$ . WINA $(\mathbf{M}_2)$ MOIL %	0.1	25	16±2	$84 \pm 8$
29		( <b>M</b> <sub>2</sub> ) мол.% 50:50		51	20±2	$80\pm8$
30				80	25±3	75±8
31				15	17±2	83±8
32			1	33	19±2	81±8
33				41	18±2	$82 \pm 8$
34				64	23±2	77±8

Таблица 49. Зависимость состава сополимеров, полученных в присутствии ФБН, от конверсии.

Для определения эффективных значений относительных активностей при сополимеризации ВП-ММА и ВП-СТ в присутствии ФБН применялись методы Келена - Тюдеша [505] и «подогнанной кривой» [506]. Сополимеризация осуществлялась в широком диапазоне составов мономерных смесей: от 5 до 95 мольных процентов ВП. 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. Такая зависимость наблюдается как для образцов, полученных в присутствии ФБН, так и без него. Кривые, отражающие зависимость состава сополимера от состава мономерной смеси, приведены в **приложении 14**.

Как видно из представленных данных, введение ФБН не оказывает влияния на состав сополимеров ВП с ММА. Кривые состава практически идеально совпадают между собой (**приложение 14** *a*). Таким образом, в данном случае координационное взаимодействие радикалов роста с нитроксилами не оказывает существенного влияния на состав сополимера. Обогащение сополимера ММА обусловлено более высокой активностью данного мономера. В отличие от мономерной пары ВП-ММА, кривые состава, полученные при сополимеризации ВП со СТ в присутствии ФБН и без него, несколько отличаются друг от друга (**приложение 14** *b*). В частности, при наличии в системе ФБН наблюдается еще большее обогащение сополимера

Результаты определения относительных активностей мономеров указанными выше методами приведены в **приложении 15**. Относительные активности мономеров, рассчитанные по двум методикам, достаточно хорошо коррелируют друг с другом, а также с известными литературными данными [504, 507, 508]. Некоторые различия в значениях относительных активностей, определенных вышеописанными методами, можно объяснить тем, что в методе Келена-Тюдеша учитывается изменение состава мономерной смеси с увеличением степени превращения, а состав полученного сополимера считается как средний при возрастании конверсии от нуля до конечного значения. В методе подогнанной кривой сополимер рассматривается как полученный исключительно при начальных концентрациях мономера. В целом полученные значения относительных активностей мономеров и зависимости состава сополимера от состава мономерной смеси свидетельствуют о том, что введение ФБН не влияет на активности мономеров при сополимеризации ВП с ММА. В случае сополимеризации ВП со стиролом в присутствии ФБН наблюдается незначительное возрастание активности стирола по сравнению с «холостым» опытом.

Поскольку в случае сополимеризации ВП со СТ и ММА выбранные пары мономеров существенно различаются по активностям, и в конце сополимеризации, когда практически полностью исчерпаются активные мономеры (ММА и СТ), возможно накапливание в системе гомополимера ВП. С целью количественного определения содержания ПВП в сополимерах было проведено выделение ПВП дистиллированной водой и оценены молекулярно-массовые параметры отмытых сополимеров (табл. 50). Как видно из полученных результатов, образцы, синтезированные в присутствии традиционного инициатора ДАК, на глубоких степенях превращения содержат достаточное количество ПВП. Данный факт логично объясняет возникновение второй моды в сополимерах на глубоких степенях превращения (рис. 74), которая не наблюдается у отмытых образцов. Сополимеры, синтезируемые в присутствии ФБН, практически не содержат ПВП. Это свидетельствует о том, что введение в систему ФБН позволяет получать более однородные сополимеры, не содержащие примеси гомополимера ВП.

<b>№</b> п.п.	Сополимер	[ФБН]/ мол. %	Конверсия, %	Доля отмытого ПВП/ масс. %	<i>M</i> <sub>n</sub> ×10 <sup>-3</sup>	Ð
1		-	80	36	138	4.3
2	ΒΠ-ΜΜΑ				184a	3.1a
3	211 111111	0.2	69	5	151	2.0
4		0.2	0)	5	$102^{a}$	$1.8^{a}$
5			68	48	-	-
6		-	01	50	10	2.9
7			91	50	$7^a$	$2.2^{a}$
8	ВП-СТ	0.05	7(	40	10	2.1
9		0.05	/6	49	$8^a$	$1.9^{a}$
10		0.1	47		7	1.7
11		0.1	4 /	отсутствие	$7^a$	$1.7^{a}$

**Таблица 50.** Результаты исследования молекулярно-массовых характеристик образцов сополимеров ВП-ММА и ВП-СТ, синтезируемых при 60°С и 80°С, соответственно, до и после отмывания ПВП.

<sup>а</sup> молекулярно-массовые характеристики отмытых сополимеров.

Методом ИК-спектроскопии был изучен состав сополимеров на различных степенях превращения. Установлено, 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. 49). На основании полученных результатов, можно утверждать, что выбранные пары мономеров ВП-ММА и особенно ВП-СТ являются примерами систем, склонных 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.

Таким образом, в результате проведенных исследований нами установлено, что  $\Phi EH$  как потенциальный источник высокомолекулярных стабильных радикалов принимает непосредственное участие в стадии обрыва макрорадикалов при сополимеризации широкого круга мономеров, оказывая активное влияние как на начальную скорость, так и на общий характер кинетики процессов, уменьшая скорость на стадии автоускорения. При этом введение  $\Phi EH$  позволяет синтезировать сополимеры в мягком температурном режиме (60-80 °C) и регулировать молекулярно-массовые характеристики макромолекул.

#### 2.3.3.3. 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. Незначительное количество примеров реализации блок-сополимеризации с участием низкомолекулярных AA, описанное в литературном обзоре, связано с ограниченными возможностями реализации NMRP для широкого круга мономеров. При этом в большинстве случаев осуществления процессов блок-сополимеризации NMRP-технология не позволяет получать полимерные продукты с низкими значения индексов полидисперсности в отличие от гомополимеризации CT. Несмотря на лимитируемые возможности NMRP фирмой Arkema на основе SG1 были разработаны промышленные способы синтеза триблок-сополимеров (ПММА-6-ПБА-6-ПММА, содержащий блоки твердый-мягкий-твердый) с достаточно высокими индексами полидисперсности (D=2-3). Данные сополимеры с различными молекулярно-массовыми характеристиками, веденными функциональными группами (СООН) и длиной блоков благодаря своей морфологии нашли применение в производстве конструкционных и чувствительных к давлению адгезивов, термопластичных эластомеров, прочных термореактивных смол и наноструктурированных ПММА [79].

На основании серии проведенных исследований по формированию ВАА в присутствии спиновых ловушек различного строения нами было установлено, что наиболее оптимальным акцептирующим агентом с точки зрения формирования ВАА с внутренней лабильной связью С–О является ФБН. Именно такая особенность формирования ВАА в его присутствии уже на второй стадии полимеризации будет позволять синтезировать триблок-сополимеры типа A-B-A. В этой связи нами был проведен ряд исследований по формированию блок-сополимеров на основе ФБН-содержащих ВАА.

Для осуществления блок-сополимеризации на основе ФБН и БМФО-содержащих ВАА в качестве сомономеров были выбраны СТ, ММА, БМА, ОМА, ВХ, ВП, ВА и АН. Блоксополимеры из смеси полимеров выделяли лиофильной экстракцией, после выделения охарактеризовали методами ИК- и ЯМР-спектроскопии и ГПХ (см. экспериментальную часть).

С целью доказательства реализации механизма обратимого ингибирования при сополимеризации ВП со СТ в присутствии ФБН был осуществлен синтез блок-сополимеров на основе ПВП ВАА при 80°С и ПС ВАА при 70°С [441]. В качестве макроинициаторов блок-сополимеризации использовали ПВП, полученный путем контролируемой полимеризации в присутствии 0.2 мол. % ФБН и 0.8 мол. % ДАК при 60°С и ПС, синтезированный при 70°С в присутствии 0.8 мол. % ФБН и 0.8 мол. % ДАК. Исходя из особенностей полимеризации ВП в присутствии ФБН и наличия индукционного периода (раздел 2.3.1.3.), наиболее вероятно формирование ВАА с концевым нитроксильным фрагментом, с другой стороны, в случае

полимеризации СТ в присутствии ФБН образуется ВАА с внутренним нитроксильным фрагментом (раздел 2.3.1.2.). установленные закономерности позволяют предположить следующую структуру амфифильных блок-сополимеров на основе данных ВАА: ПВП-б-ПС и ПС-б-ПВП-б-ПС. Продукты полимеризации с участием ВАА разделяли на три фракции: гомо-ПС, гомо-ПВП и блок-сополимеры путем последовательной селективной экстракции гомополимеров в циклогексане и воде соответственно (табл. 51). Установлено, что кривые ММР продуктов блок-сополимеризации являются унимодальными и последовательно смещаются в область более высоких ММ по сравнению с исходным макроинициатором, что свидетельствует о возможности реинициирования радикалов роста в указанных условиях (рис. 75). Коэффициенты полидисперстности полученных блок-сополимеров достаточно низкие (табл. 51).

**Таблица 51.** Результаты исследования блок-сополимеризации в системах ПВП+ СТ (80°С) и ПС + ВП (70°С).

Marmo	<i>t</i> / ч	Конверсия - /%	Содер полим	ожание в пр иеризации/	Характеристики блок -сополимера		
инициатор			ПС	ПВП	Блок- сополи- мера	$M_n \times 10^{-3}$	Đ
ПВП	25	22	26	45	29	221	2.1
ПС	68	15	32	следы	68	48	1.4



**б**) ПС-б-ПВП-б-ПС, 70°С. Конверсия ВП (%): *1* – 0; *2* – 15.

Известно, что надмолекулярная структура блок-сополимеров и гомо-полимеров сильно отличается. Поэтому наглядным доказательством образования блок-сополимеров могут быть результаты по изучению топографии поверхности пленок образцов выделенного блок-

сополимера и смесей гомополимеров соответствующего состава методом сканирующей зондовой микроскопии. Нами были исследованы блок-сополимер ПС-б-ПВП-б-ПС, содержащий 57 : 43 масс.% ПС и ПВП, а также смесь ПС с ПВП аналогичного состава (рис. 76).



**Рис. 76.** Топография поверхности пленок ПС-б-ПВП-б-ПС (*a*) и смеси гомополимеров ПС-ПВП аналогичного состава (*б*). Размер сканируемой области 12×12 мкм<sup>2</sup>

Для смеси гомополимеров даже небольшая несовместимость компонентов приводит к фазовому расслоению, т.к. энтропия смешения мала. Полимерные макромолекулы редко смешиваются друг с другом, что отражено на рис. 76 б. Для смесевой пленки наблюдается полное микрофазовое разделение. Образуются сферические дискретные частицы (домены) размером около 2-3 мкм для смеси. Для блок-сополимера характерна микрогетерогенная структура с выраженными надмолекулярными образованиями. В случае блок-сополимеров несовместимые блоки стремятся к расслоению, но макроскопическое фазовое расслоение невозможно из-за наличия ковалентных связей между блоками. Вместо макроскопического возникает микрофазное расслоение (формирование структуры на наноуровне). В основе самоорганизации макромолекул блок-сополимера лежит конкуренция короткодействующего отталкивания звеньев блок-сополимера и «дальнодействующих» упругих сил. Как видно из рис. 76 топография смеси (б) резко отличается от изображения для блок-сополимера ПС-б-ПВП-б-ПС (*a*), на котором межфазовые границы имеют диффузный характер, вплоть до взаимного проникновения фаз.

При использовании ВАА на основе стирола, синтезированного в присутствии 0.8 мол.% ДАК и 0.08 мол.% ФБН при 70°С показано, что что основным компонентом продукта его сополимеризации с MMA при этой температуре блок-сополимер же является ПС-б-ПММА-б-ПС [356, 438]. Установлено, что основная масса цепей (~87%), входящих в состав макроиницатора, содержат в себе активные группы, реиницирующие полимеризацию и отвечающие за формирование блок-сополимеров. Состав блок-сополимера в процессе синтеза изменяется незначительно, но при этом содержание звеньев ММА в блок-сополимере закономерно повышается с ростом конверсии, т.е. по мере нарастания длины цепи блока ПММА. Длина цепей блок-сополимера возрастает значительно по сравнению с исходным полимером, и кривые ММР макроинициатора и синтезируемого блок-сополимера имеют непересекающиеся области, при этом ММ блок-сополимера возрастает более чем на два порядка (рис. 77), а *D* блок-сополимеров составляет значения 3 и выше.



**Рис. 77.** Зависимость ММ ПС-б-ПММА-б-ПС от конверсии (*a*) и кривые ММР блок-сополимеров (*б*), синтезированных при 70°С в присутствии ВАА. Инициирующий полистирол (*M<sub>n</sub>*=16800) получен полимеризаций в присутствии 0.8 мол.% ДАК и 0.08 мол.% ФБН в блоке при 70°С. Кривые ММР нормированы на конверсию [356].

В результате проведенных исследований, представленных в вышеописанных главах, нами установлено, что нитроны ФБН и БМФО позволяют получить ВАА с наименьшими значениями полидисперсности при температуре 90°С. Для подтверждения реализации механизма обратимого ингибирования с участием данных ВАА, синтезируемых *in situ*, нами были получены и выделены блок-сополимеры на основе ПС с различными виниловыми мономерами (ММА, ОМА, БА, ВА, ВХ). Основные характеристики и условия синтеза макроинициаторов (**МИ**), используемых для получения триблок-сополимеров представлены в табл. 52.

№ пп	BAA	Нитрон (мол.%)	Введенное название МИ	<i>t</i> / ч	Конверсия, %	$M_n \times 10^{-3}$	$M_{w} \times 10^{-3}$	Ð
1	ПС	ФБН (2)	ФБН 1	88	86	12.0	19.0	1.58
2	ПС	БМФО (2)	БМФО 1	53	65	9.0	18.0	2.00
3	ПС	ФБН (1.5)	ФБН 2	5	39	5.0	7.9	1.57
4	ПС	БМФО (1.5)	БМФО 2	5	54	7.0	11.3	1.62
5 <sup><i>a</i></sup>	ПАН	ФБН (1×10 <sup>-2</sup> М)	ПАН 1	10	47	12.0	20.0	1.75
6 <sup><i>a</i></sup>	ПАН	ФБН (1×10 <sup>-2</sup> М)	ПАН 2	30	76	19.0	33.0	1.74

**Таблица 52.** Молекулярно-массовые характеристики МИ, синтезированных в присутствии нитронов различного строения, инициатор ДАК (1 мол. %), температура синтеза 90°С.

<sup>*а*</sup> Условия синтеза: 110°С, V(АН) : V(ДМСО)=1:2, ДАК (1×10<sup>-2</sup> М).

Анализ ряда продуктов блок-сополимеризации показал (табл. 53), что практически весь изначальный ВАА способен к продолжению полимеризации.

N⁰	Система	T/ °C	<i>t</i> / ч	масс. % отмытого ПС	масс. % отмытого второго гомополимера	масс % блок- сополимера	Доля МИ, вошедшего в блок- сополимер/ масс. %
1	ПС- <u>б-ПММА-б</u> -ПС МИ <b>ФБН1</b>	70	40	10	7	83	78
2	ПС-б-ПММА-б-ПС МИ <b>ФБН1</b>	90	19	14	9	77	66
3	ПС-б-ПОМА-б-ПС МИ <b>ФБН1</b>	90	25	следы	следы	98	98
4	ПС-б-ПБА-б-ПС МИ <b>ФБН1</b>	90	25	следы	следы	98	98
5	ПС-б-ПММА-б-ПС МИ <b>БМФО 1</b>	90	25	8	5	87	86
6	ПС-б-ПОМА-б-ПС МИ <b>БМФО 1</b>	90	25	следы	следы	98	98
7	ПС-б-ПБА-б-ПС МИ <b>БМФО 1</b>	90	25	следы	следы	98	98

Таблица 53. Анализ продуктов блок-сополимеризации на ПС-макроинициаторах.<sup>а</sup>

<sup>*а*</sup> Условия синтеза МИ приведены в табл. 52.

Молекулярно-массовые характеристики образцов изучали с помощью ГПХ-анализа, расчет ММ осуществляли с использованием констант Марка-Куна-Хаувинка для ПС. На хроматограммах (рис. 78) видно, что время удерживания образцов блок-сополимеров сократилось, по сравнению с исходным МИ. Это свидетельствует не только об увеличении ММ, но и о наращивании основной, а не боковой цепи. На ГПХ-кривых образцов ПС-*б*-ПММА-*б*-блок-сополимеров, зарегистрированных с использованием УФ-детектора при 254 нм, хорошо виден интенсивный сигнал ПС, это подтверждает наличии в образцах блок-сополимера

стирольных звеньев во всем диапазоне ММ. При этом данные, полученные с помощью УФдетектора, хорошо коррелируют с данными УФ-хроматограмм.



Рис. 78. ГПХ-кривые исходных МИ и блок-сополимеров, полученных в присутствии ФБН- и БМФО-содержащих ВАА (характеристики представлены в табл. 52). *а*) МИ БМФО 1, T= 110°С; *б*) МИ ФБН 1, T= 90°С; *в*) МИ БМФО 1, T= 90°С; *г*) МИ ФБН 1, T= 90°С; *д*) МИ ФБН 1, T= 90°С;

Аналогичное совпадение RI и УФ- хроматограмм наблюдалось и для всех остальных образцов, приведенных на рис. 78, кроме ПС-б-ПОМА-б-ПС. В случае ПС-б-ПОМА-б-ПС несовпадение хроматограмм, зарегистрированных с помощью RI и УФ-детекторов, связано с неравномерным содержанием ПС в высокомолекулярных и низкомолекулярных фракциях блоксополимера. Доля ПС в низкомолекулярных фракциях ПС-б-ПОМА-б-ПС значительно выше.

Молекулярно-массовые характеристики и состав синтезированных блок-сополимеров представлены в табл. 54. Из данных видно, что ММ блок-сополимера выше, чем у исходных МИ, что свидетельствует об участии ПС-макроинициатора в процессе реинициирования. <sup>1</sup>Н ЯМР спектры блок-сополимеров представлены в **приложении 16.** Установлено, что в случае синтеза блок-сополимеров при 90°С в случае использования ФБН-содержащего МИ в состав конечного продукта входит большее количество звеньев второго сомономера, при этом индексы полидисперсности в большинстве случаев ниже чем для БМФО-содержащего МИ.

Нами также методом АСМ была исследована топография поверхности пленок ряда синтезированных блок-сополимеров и смесей гомомполимеров аналогичного состава. На примере блок-сополимера ПС-б-ПММА-б-ПС (17 масс.%- 83 масс.%) и смеси ПС с ММА (17 масс.%- 83 масс.%) видно, что топографии пленок блок-сополимеров (рис. 79 *a*) и смесей (*б*) различны. Как и в выше описанном случае для смесевых пленок наблюдается полное микрофазовое разделение, при этом образуются сферические дискретные частицы (домены) размером около 0.3-0.4 мкм. На топографии поверхности пленки блок-сополимера наблюдается взаимное проникновение фаз. Обнаруженное различие между топографиями пленок смесей гомополимеров и выделенных блок-сополимеров также подтверждает образование блок-сополимеров. Топографии пленок других образцов представлены в **приложении 17**.

Отметим, что синтезируемые блок-сополимеры на основе СТ с ММА будут иметь структуру А-В-А в случае минимальной реализации процесса вторичного каталитического ингибирования (схема 33) и такие продукты будут способны к дальнейшему реинициированию полимеризации и получению полиблок-сополимеров. Для более детального подтверждения структуры блок сополимеров (А-В-А или А-В) на основе метакриловых и акриловых сомономеров нами последовательным синтезом были получены полиблок-сополимеры на основе исходного блок-сополимера предполагаемой структуры ПС-б-ПММА-б-ПС. Кривые ММР образцов полиблок-сополимеров приведены на рис. 80, на котором четко видно смещение кривых блок-сополимеров относительно прекурсоров – триблок-сополимера ПС-б-ПММА-б-ПС и исходного полистирола. Таким образом, в продуктах реакции блоксополимеризации сохраняются активные группы, благодаря чему возможен каскадный синтез блок-сополимеров: ПС-б-ПММА-б-ПС-*ON*-ПС и ПС-б-ПММА-б-ПБА-б-ПС.

209

№ п.п.	$\mathrm{M}\mathrm{M}^{\mathrm{d}}$	Полимер	T/°C	<i>t/</i> Ч	Конверсия М2/ %	$M_n \times 10^{-3}$	$M_{w} \times 10^{-3}$	Đ	Доля ПС/ мол.%	Доля второго сомономера/ мол.%
1	ФБН 1	ПС-б-ПММА-б-ПС	70	40	83	15	66	4.40	17	83
2	ФБН 1	ПС-б-ПММА-б-ПС	90	19	98	43	128	2.97	15	85
3	ФБН 1	ПС-б-ПММА-б-ПС	110	7	94	37	98	2.65	18	82
4	ФБН 1	ПС-б-ПОМА-б-ПС	90	25	83	-	-	-	34	66
5	ФБН 1	ПС-б-ПБА-б-ПС	90	25	84	38	109	2.87	24	76
6	ФБН 1	ПС-б-ПВХ-б-ПС	90	50	30	12	30	2.50	28	72
7	ФБН 1	ПС-б-ПВА-б-ПС	90	50	7	14	30	2.14	76	24
8	БМФО 1	ПС-б-ПММА-б-ПС	90	25	98	27	449	16.60	19	81
9	БМФО 1	ПС-б-ПОМА-б-ПС	90	25	72	-	-	-	37	73
10	БМФО 1	ПС-б-ПБА-б-ПС	90	25	78	-	-	-	26	74
11	БМФО 1	ПС-б-ПВХ-б-ПС	90	50	4	11	23	2.09	88	12
12	БМФО 1	ПС-б-ПВА-б-ПС	90	50	3	11	27	2.45	87	13
13	ФБН 2	ПС-б-ПАН-б-ПС	110	1	6	11	17	1.55	60	40
14	ФБН 2	ПС-б-ПАН-б-ПС	110	2	17	19	28	1.47	35	65
15	ФБН 2	ПС-б-ПАН-б-ПС	110	4.5	60	28	40	1.43	14	86
16	ФБН 2	ПС-б-ПАН-б-ПС	110	15	89	42	68	1.62	10	90
17	БМФО 2	ПС-б-ПАН-б-ПС	110	1	35	36	68	1.90	24	76
18	БМФО 2	ПС-б-ПАН-б-ПС	110	2	40	39	73	1.88	22	78
19	БМФО 2	ПС-б-ПАН-б-ПС	110	4.5	63	38	73	1.92	15	85
20	БМФО 2	ПС-б-ПАН-б-ПС	110	15	83	39	76	1.95	12	88

Таблица 54. Молекулярно-массовые характеристики и состав полученных блок-сополимеров на основе ПС ВАА.<sup>а</sup>

<sup>*а*</sup> Расчет ММ осуществляли с использованием констант Марка-Куна-Хаувинка для ПС. Состав образцов ПС-б-ПММА-б-ПС определяли методом ИКспектроскопии, остальные блок-сополимеры анализировали ЯМР- спектроскопией.

<sup>6</sup>Характеристики и условия синтеза МИ приведены в табл. 52.



**Рис. 79.** Топография поверхности пленок ПС-б-ПММА-б-ПС (*a*) и смеси гомополимеров ПС-ПММА аналогичного состава (*б*). Размер сканируемой области 12×12 мкм<sup>2</sup>



**Рис. 80.** Кривые ММР исходного ПС (1) и блок-сополимеров (2, 3), полученных в присутствии ФБНсодержащих ВАА при температуре 90°С. В скобочках указана конверсия, на которой выделен полимер. Блок-сополимер 2 получен на основе 1, блок-сополимер 3 получен на основе 2 [356, 438].

*a*) *1* – ПС (10 %), 2 – ПС-б-ПММА-б-ПС (11 %), 3 – ПС-б-ПММА-б-ПС-ОЛ-ПС (5 %). *б*) *1* – ПС (10 %), 2 – ПС-б-ПММА-б-ПС (11 %), 3 – ПС-б-ПММА-б-ПБА-б-ПС (8 %).

ПС-макроинициаторы на основе ФБН и БМФО также детально были исследованы в блок-сополимеризации с АН (табл. 54). Установлено, что процессы полимеризации АН с участием ВАА ФБН 2 и БМФО 2 протекают в контролируемом режиме с постоянной скоростью, с увеличением конверсии сопровождаются возрастанием значений ММ (от 5 до

42 kDa) и доли AH в составе блок-сополимера. При этом следует отметить, что в температурном режиме  $110^{\circ}$ C наиболее ярко данные закономерности реализуются в присутствии ФБH-содержащего ВАА. Полученные триблок-сополимеры ПC-*б*-ПAH-*б*-ПC характеризуются низкими значениями *D* в отличие от вышеописанных блок-сополимеров на основе ранее рассматриваемых акриловых и метакриловых мономеров.

Наиболее полную картину реализации NMRP представляют данные по постполимеризации и блок-сополимеризации с участием ФБН-содержащих ВАА на основе других мономеров, например АН. Молекулярно-массовые характеристики ВАА (ПАН 1 и ПАН 2) и условия их сиинетеза приведены в табл. 52. На основе данных ВАА нами был получен ряд пост - и блок-сополимеров (ПАН-*б*-ПММА-*б*-ПАН, ПАН-*б*-ПС-*б*-ПАН, ПАН-*б*-ПМА-*б*-ПАН, ПАН*б*-ПИК-*б*-ПАН), основные результаты экспериментов представлены в табл. 55.

Из представленных в табл. 55 результатов видно, что в случае использования в качестве макроинициатора  $5 \times 10^{-3}$  моль/л ВАА ПАН-1, АН и ДМСО как растворителя при температуре 110°С за 80 часов удалось получить пост-полимер с выходом ~ 64 %. При этом наблюдаются рост ММ пост-полимера по сравнению с исходным ПАН с 16 kDa до 29 kDa, но несколько увеличивается полидисперсность. Прирост конверсии и молекулярной массы ПАН обусловлен именно возможностью инициирования полимеризации за счет введенного алкоксиамина, а не за счет термической полимеризации АН, т.к. при проведении термической полимеризации за 40 часов синтеза ПАН при температуре 110°С удалось получить полимер с выходом ~ 3 - 4%. При уменьшении концентрации макроинициатора до  $1 \times 10^{-3}$  моль/л процесс протекает аналогично, однако здесь удается получить пост-полимер с более высокой ММ (53 kDa). Коэффициент полидисперсности при этом меняется незначительно. Установлено, что стереорегулярность ПАН, полученного радикальным путем [509]. В данном случае соотношение изотактических: синдиотакических триад равно 24:53:23. Спектр <sup>13</sup>С ЯМР для ПАН представлен в **приложении 18** *a*.

В случае получения блок-сополимеров в присутствии **ПАН 2** наиболее хорошие результаты наблюдались при использовании стирола в качестве второго мономера. Так, удалось синтезировать блок сополимер ПАН-*б*-ПС-*б*-ПАН с выходом 80% и MM ~ 24 тысяч. При использовании мономеров акрилового ряда (МА и ММА) получаются блок-сополимеры с хорошим выходом (77% и 43% соответственно), однако данные блок-сополимеры имеют высокие значения коэффициентов полидисперсности.

<b>№</b> п.п.	$\mathrm{MH}^{\delta}$	Полимер	[МИ]/ мол× <sup>-1</sup>	<i>t/</i> Ч	Конверсия М <sub>2</sub> / %	$M_n \times 10^{-3}$	<i>M</i> <sub>w</sub> ×10 <sup>-3</sup>	Đ	Доля ПАН/ мол.%	Доля второго сомономера/ мол.% <sup>г</sup>
1	ПАН 1	пост-полимер	5×10 <sup>-3</sup>	15	29	22	39	1.76	100	-
2		пост-полимер	5×10 <sup>-3</sup>	40	41	27	53	1.96	100	-
3		пост-полимер	5×10 <sup>-3</sup>	80	64	29	64	2.21	100	-
4		пост-полимер	1×10 <sup>-3</sup>	80	60	53	133	2.50	100	-
5	ПАН 2	ПАН-б-ПММА-б-ПАН	5×10 <sup>-3</sup>	50	20	21	48	2.28	85	15
6	ПАН 2	ПАН-б-ПММА-б-ПАН	5×10 <sup>-3</sup>	80	43	23	73	3.19	$77/73^{\circ}$	$23/27^{\circ}$
7	ПАН 2	ПАН-б-ПС-б-ПАН	5×10 <sup>-3</sup>	25	74	18	42	2.36	45	55
8	ПАН 2	ПАН-б-ПС-б-ПАН	5×10 <sup>-3</sup>	40	80	24	58	2.40	35	65
9 <sup>6</sup>	ПАН 2	ПАН-б-ПМА-б-ПАН	5×10 <sup>-3</sup>	40	45	23	69	2.99	46	54
$10^{e}$	ПАН 2	ПАН-б-ПМА-б-ПАН	5×10 <sup>-3</sup>	80	77	30	107	3.56	$43/44^{2}$	$57/56^{\partial}$
116	ПАН 2	ПАН-б-ПИК-б-ПАН	5×10 <sup>-3</sup>	40	37	18	32	1.77	52	48
12 <sup>e</sup>	ПАН 2	ПАН-б-ПИК-б-ПАН	5×10 <sup>-3</sup>	60	40	19	33	1.76	51	49
13 <sup>e</sup>	ПАН 2	ПАН-б-ПИК-б-ПАН	1×10 <sup>-3</sup>	40	11	16	28	1.76	65	35
14 <sup>e</sup>	ПАН 2	ПАН-б-ПИК-б-ПАН	1×10 <sup>-3</sup>	80	17	14	27	1.90	61	39

Таблица 55. Молекулярно-массовые характеристики и состав полученных блок-сополимеров на основе ПАН ВАА при 110°C, V(M<sub>2</sub>): V(ДМСО) = 1:2.<sup>*a*</sup>

<sup>*а*</sup> Анализ ММ проводили в среде ДМФА. Расчет ММ осуществляли с использованием констант Марка-Куна-Хаувинка для ПАН. <sup>*б*</sup> Характеристики и условия синтеза МИ приведены в табл. 52. <sup>*в*</sup> ПМА – полиметакрилат, ПИК – полиитаконовая кислота. <sup>*г*</sup> Данные определены гравиметрическим методом.

<sup>о</sup>Данные определены методом ЯМР-спектрометрии.

Как можно видеть из табл. 55, не во всех случаях блок-сополимеризации возможно четко увидеть однозначный прирост ММ блок-сополимеров. Данный факт обусловлен тем, что прививаются блоки, существенно различающиеся по своей природе с ПАН. Это приводит к тому, что растворимость ряда блок-сополимеров в полярных растворителях существенно снижается. Таким образом, разная растворимость блок-сополимеров и макроинициаторов, а, следовательно, и различие в гидродинамическом объеме макромолекул приводят к неоднозначной интерпретации результатов молекулярно-массовых характеристик блок-сополимеров, полученных методом гель-проникающей хроматографией и рассчитанных с использованием значений K и  $\alpha$  в уравнении Марка-Куна-Хаувинка для ПАН. Состав и структуру блок-сополимеров определяли на основании гравиметрических данных и ЯМР-спектроскопии (табл. 55). <sup>1</sup>Н ЯМР спектры блок-сополимеров представлены в **приложении 16**.

Хотя процесс блок-сополимеризации протекает несколько сложнее, чем процесс гомополимеризации, очевидно, что ВАА, синтезированные при введении нитронов, остаются активными и способными к инициированию полимеризации различных мономеров с образованием пост- и блок-сополимеров. Предложенные нами подходы *in situ* генерирования стабильных нитроксильных радикалов и алкоксиаминов являются весьма перспективными, в плане осуществления КРП с участием стабильных нитроксильных радикалов в индустриальном масштабе. В первую очередь это обусловлено простотой осуществления процесса, доступностью рассмотренных прекурсоров и их эффективностью. Большинство методов регулирования на основе данных систем, в отличие от индивидуально синтезируемых алкоксиаминов, позволяют за более короткий промежуток времени провести контролируемый процесс полимеризации с хорошими выходами и значительной степенью регулирования молекулярно-массовых характеристик.

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

Рациональное использование нефтяных горюче-смазочных материалов, стремление к улучшению их качества и расширению ресурсов являются важнейшими задачами современной нефтехимической и нефтеперерабатывающей промышленности. Требования к эксплуатационным показателям основных видов продуктов переработки нефти, к которым относятся топлива и масла, сегодня резко возросли, так как именно качество данных продуктов определяет работоспособность двигателей внутреннего сгорания. Усовершенствование технологических характеристик нефтепродуктов и разработка синтетических, в частности, применение присадок на полимерной основе, являются важнейшими направлениями экономии топлив и масел.

Поскольку полимеры занимают важное место среди всего ассортимента вязкостных и депрессорных присадок, в связи с этим особое внимание уделяется изучению свойств полимеров, оказывающих влияние на качество горюче-смазочных материалов. Поэтому разработка новых способов получения полимерных присадок с улучшенными эксплуатационными свойствами является актуальной задачей. И в данном случае разрабатываемые технологии КРП могут быть особо привлекательными в плане синтеза полимеров с заданными молекулярно-массовыми характеристиками.

Депрессорные присадки для дизельного топлива, а также для масел, печного топлива, мазута и др. предназначены для улучшения низкотемпературных свойств (снижение температуры застывания) путем воздействия на процесс кристаллизации н-парафинов при понижении температуры. Депрессорные свойства присадки характеризуются разницей температур застывания нефтепродукта с депрессорной присадкой и без нее. Температура застывания (**T**<sub>3</sub>) - это та температура, при которой масло полностью теряет свою подвижность из-за образования крупных кристаллов н-парафинов, выпадающих из жидкой фазы при понижении температуры окружающей среды [510].

Поскольку полимеры на основе алкилакрилатов используются в качестве депрессорных присадок и вязкостных присадок, представилось интересным изучить данные свойства ПОМА, ПЦМА и полимеров эфиров метакриловой кислоты фракции  $C_{10}$ - $C_{14}$ . Изучено их влияние на  $T_3$  летнего дизельного топлива (ДТ) и базового масла (ГОСТ 20287-91), а также оценены вязкостные-температурные свойства базового компонента нефтяного масла, в соответствии с ГОСТами 33-2016 и 25371-97. Основные результаты приведены в табл. 56 и 57.

<b>№</b> п.п.	Полимер	Соеди- нение (мол.%)	Иници- атор/ мол. %	T/° C	<i>t</i> / ч	Конвер- сия/ %	$M_n \times 10^{-3}$	<i>M</i> <sub>w</sub> × 10 <sup>-3</sup>	Ð	Концен- трация присадки / масс.%	T₃/ °C
				Д	Г						-12
1	ПОМА	ФБН (2)	ПБ (1)	100	2	81	35	74	2.1	2	-14
2	ПОМА	МНП (0.6)	ПБ(1)	100	3	82	20	46	2.3	2	-13
$3^{\delta}$	ПЦМА	ФБН (2)	ПБ (1)	100	3	78	-	-	-	1	-19
4 <sup>6</sup>	ПЦМА	МНП (0.6)	ПБ (1)	100	3	78	-	-	-	1	-17

**Таблица 56.** Характеристики полимеров, используемых в качестве депрессорных присадок, и низкотемпературные свойства ДТ.<sup>*a*</sup>

<sup>*а*</sup> Расчет ММ велся по ПММА стандартам.

<sup>б</sup> Молекулярно-массовые характеристики не определены, вследствие низкой рефрактометрической разности с растворителем.

№ присадки	Полимер	Соединение/ моль×л <sup>-1</sup>	Инициатор/ моль×л <sup>-1</sup>	T/° C	<i>t</i> / ч	Конвер- сия/ %	<i>M</i> <sub>n</sub> ×10 <sup>-3</sup>	<i>M</i> <sub>w</sub> ×10 <sup>-3</sup>	Đ	Концен- трация присадки/ масс.%	T₃/ °C	v <sup>40</sup> / MM <sup>2</sup> ×c <sup>-1</sup>	ν <sup>100</sup> / мм <sup>2</sup> ×c <sup>-1</sup>	ИВ
Базовое масло (для присадок 1-5)											-17	27.96	4.97	97
1 <sup>6</sup>	ПОМА	-	ПБ (1)	100	1.5	85	31	114	3.7	2	-17	35.24	6.27	128
<b>2</b> <sup>6</sup>	ПОМА	ФБН (2)	ПБ (1)	100	2	81	35	74	2.1	2	-17	34.38	6.12	126
<b>3</b> <sup>6</sup>	ПОМА	МНП (0.6)	ПБ (1)	100	3	82	20	46	2.3	2	-17	32.81	5.74	116
<b>4</b> <sup>6, 6</sup>	ПЦМА	ФБН (2)	ПБ (1)	100	2.5	78	-	-	-	1	-19	32.42	5.87	125
5 <sup>6, 6</sup>	ПЦМА	МНП (0.6)	ПБ (1)	100	3	78	-	-	-	1	-17	36.34	6.52	134
										2	-18	41.67	7.44	146
Базовое масло (для присадок 6-14)											-	28.25	5.10	93
<b>6</b> <sup>2</sup>	$C_{10}$ - $C_{14}$	-	ПБ (0.01)	80	9	96	98	369	3.8	2	-	56.12	10.77	186
<b>7</b> <sup>2</sup>	$C_{10}$ - $C_{14}$	БФТ (0.0045)	ПБ (0.01)	80		95	75	248	3.3	2	-	47.78	8.94	170
<b>8</b> <sup>2</sup>	$C_{10}$ - $C_{14}$	МНП (0.0015)	ПБ (0.01)	80		93	70	208	3.0	2	-	40.20	7.38	167
<b>9</b> <sup>2</sup>	$C_{10}$ - $C_{14}$	МНП (0.003)	ПБ (0.01)	80		98	53	138	2.6	2	-	46.28	8.64	151
<b>10</b> <sup>2</sup>	$C_{10}$ - $C_{14}$	ФБН (0.02)	ПБ (0.01)	100		93	47	141	3.0	2	-	40.16	7.29	147
11 <sup>2</sup>	$C_{10}$ - $C_{14}$	ДФТ (0.005)	ДПК (0.01)	80		82	38	103	2.7	2	-	36.45	6.62	138
12 <sup>2</sup>	$C_{10}$ - $C_{14}$	БФТ (0.006)	ДПК (0.01)	80		66	38	90	2.4	2	-	35.55	6.38	132
										4		43.54	8.09	154
										6		58.13	10.72	210
<b>13</b> <sup>2</sup>	$C_{10}$ - $C_{14}$	ФБН (0.09)	ПБ (0.04)	100		66	15	34	2.3	2	-	31.25	5.57	117
										4		38.14	6.79	141
										6		46.29	8.23	167
<b>14</b> <sup>2</sup>	$C_{10}$ - $C_{14}$	БФТ (0.06)	ДПК (0.1)	100		55	4	7	1.6	2	-	29.40	5.18	106
		. ,	,							4		30.66	5.60	113
										6		32.70	5.85	116

**Таблица 57.** Характеристики полимеров, используемых в качестве депрессорных и вязкостных присадок, а также низкотемпературные свойства и вязкостно-температурные характеристики загущенных масел полимерами.<sup>*a*</sup>

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

<sup>6</sup>Процесс проводили в массе мономера. Концентрация инициатора и соединений приведена в мол. %.

<sup>в</sup> Молекулярно-массовые характеристики не определены, вследствие низкой рефрактометрической разности с растворителем.

<sup>2</sup> Процесс проводили в растворе: высшие алкилметакрилаты фракции C<sub>10</sub>-C<sub>14</sub> содержат толуол 28 об. %.
Для исследования низкотемпературных свойств ДТ и базового масла использовались ПОМА и ПЦМА, синтезированные в присутствии 1 мол.% ПБ и 0.2 мол % ФБН, либо 0.6 мол.% МНП в массе мономера, характеристики которых представлены в табл. 56. Следует отметить, что ПОМА, синтезированный на традиционном инициаторе, ограниченно растворим в базовом масле и нерастворим в ДТ, а ПЦМА не растворим ни масле, ни дизельном топливе, следовательно, изучить влияние данных полимеров не представилось возможным.

Как видно из табл. 56, введение ПОМА и ПЦМА, полученных в присутствии ФБН и МНП, приводит к некоторому улучшению депрессорных свойства дизельного топлива, максимальная температура депрессии ДТ в присутствии ПЦМА составляет 5-7°С. Эффективного влияния данных присадок на низкотемпературные свойства масла не было отмечено (табл. 57). Как и ожидалось исходя из литературных данных [511], установлено, что полимеры на основе ЦМА заметнее снижают температуру застывания ДТ в сравнении с образцами на основе ОМА.

Одними из важнейших эксплуатационных характеристик нефтяных масел являются вязкостно-температурные свойства, которые определяются химическим и фракционными составами, а также уровнем развития технологии производства. Для получения масел с хорошими вязкостно-температурными характеристиками необходимо изменить либо структуру углеводородов нефти, либо технологию их производства, что требует значительных капитальных вложений. Более простым, экономичным и надежным способом является введение в состав масел вязкостных присадок на основе полимерных соединений.

При изучении поведения вязкостных присадок основное внимание уделяют оценке реологических свойств смазочных масел, в частности, загущающей способности (повышение вязкости и индекса вязкости – **ИВ**), склонности к деструкции (механической, термо- и термоокислительной), подвижности при низких температурах и другим наиболее типичным характеристикам. ИВ – это расчетная величина, которая характеризует изменение вязкости нефтепродуктов в зависимости от температуры. Вязкость и ИВ являются важнейшими показателями физико-химических и эксплуатационных свойств нефтяных масел. Они определяют надежность режима смазки в условиях гидродинамического трения и существенно влияют на охлаждающую способность масел, их утечку через уплотнения и пусковые свойства.

С этой целью нами оценены указанные параметры на примере базового компонента нефтяного масла. Как видно из табл. 57, введение ПОМА и ПЦМА, полученных в присутствии ФБН и МНП, приводит к увеличению вязкости базового масла и возрастанию ИВ, при этом ПЦМА в большей степени влияет на данные характеристики. Действительно, полимеры на базе ЦМА эффективнее повышают ИВ, значения которого достигают 130-146. Например, ИВ современных моторных масел часто выше 125. Повышение ИВ и вязкости масла при введении

вязкостных присадок обусловлено взаимодействием макромолекул между собой, со временем растет число межмолекулярных контактов и образуются пространственные флуктуационные сетки, такие сетки возникают во всем объеме загущенного масла, и вязкость его сильно возрастает.

Поскольку в промышленном производстве в качестве вязкостных присадок применяются сополимеры на основе фракции алкилметакрилатов  $C_{10}$ - $C_{14}$ , представилось необходимым исследование влияния полимеров с различными молекулярно-массовыми характеристиками на вязкостные свойства базового компонента нефтяного масла НПЗ «Лукойл», характеризующегося ИВ, равным 93 (табл. 57).

Синтез сополимеров на основе высших эфиров метакриловой кислоты проводился в различных температурных режимах при участии таких прекурсоров стабильных радикалов как ФБН, МНП, а также окситриазенов (1-трет-бутил-3-фенил-1-окситриазен – БФТ и 1,3дифенил-1-окситриазен – ДФТ), которые были предложены в работах [379-382]. Как видно из табл. 57, наблюдается четкая зависимость загущающей способности присадки от ее молекулярно-массовых характеристик и концентрации в базовом масле. В данном случае наибольшими вязкостью и ИВ обладают полимерные присадки с высокими значениями ММ и ММР. Следует отметить, что образцы, имеющие одинаковые  $M_n$ , но разный индекс полидисперсности, проявляют различную загущающую способность, которая ниже для полимеров с наименьшим индексом, следовательно, и меньшей M<sub>w</sub>. На примере присадок, обладающих достаточно низкими MM (ниже 40 k), нами было проанализировано влияние их концентраций на вязкостно-температурные характеристики масла (табл. 57). В связи с тем, что данные присадки, введенные в количестве 2 массовых %, дают незначительный прирост вязкости, их массовая доля была повышена до 4 и 6 массовых %, чтобы существенно увеличить вязкость базового нефтяного масла. Для образца с молекулярной массой 4000 Da даже при введении в больших концентрациях наблюдается незначительный прирост вязкости и ИВ масла. Из рис. 81 видно, что при кратном увеличении концентрации присадки с 2 до 6 массовых %, кинематическая вязкость и ИВ загущенного масла возрастают пропорционально концентрации вводимого в масло полимера. Также данные рисунки наглядно демонстрируют зависимость кинематической вязкости и ИВ от ММ полимеров, с увеличением которой возрастают данные вязкостно-температурные характеристики.

В настоящее время к полимерным присадкам последнего поколения предъявляют достаточно жесткие требования по механической деструкции. Для условной оценки склонности масла к снижению вязкости за счет механического разрушения (деструкции) полимерных присадок применяется метод определения стабильности вязкости после озвучивания масла на ультразвуковой установке по ГОСТ 6794-75.



**Рис. 81.** Зависимость кинематической вязкости при 40°С (*a*) и индекса вязкости (*б*) от молекулярной массы введенной присадки в различных концентрациях.

С целью оптимизации проведения эксперимента и уменьшения кавитационных процессов нами были выбраны следующие условия: время воздействия ультразвука (УЗ) 120 минут (интервал, позволяющий добиться максимальной степени деструкции) и мощность 350 Вт. Для достижения той же степени деструкции, что и при высокой мощности, следует увеличивать длительность озвучивания загущенного масла. При использовании высокой мощности основным недостатком является разбрызгивание масла, что в дальнейшем приводит к его потерям.

На ультразвуковой установке ИЛ100-6/1 нами было проведено изучение влияния молекулярно-массовых характеристик полимеров на степень механической деструкции образцов загущенных масел: различное время воздействия, мощность 350 Вт. Основные результаты эксперимента сведены в табл. 58, а также представлены в виде графических зависимостей на рис. 82.

Установлено, что уже при непродолжительном воздействии УЗ в течение 10 мин значительно падают кинематическая вязкость и ИВ масла (табл. 58). Данный факт обусловлен разрушением полимеров под действием УЗ за счет процесса деполимеризации, в результате которого происходит снижение ММ. Следует отметить, что из всех исследуемых образцов наибольшей стабильностью к механической деструкции обладает низкомолекулярная вязкостная присадка, полученная на системе ДПК-БФТ при 80°С (табл. 58, **присадка 12**), а присадки, полученные на системах ПБ-ФБН при 100°С и ДПК-БФТ при 100°С (табл. 58, **присадки 13, 14**), не подвергаются механической деструкции вовсе.

Стабильность загущенного масла к механической деструкции определяется не только молекулярно-массовыми характеристиками введенных полимерных присадок, но продолжительностью воздействия УЗ. Увеличение времени приводит к дальнейшему падению

вязкости и ИВ масла, связанного с приближением ММ полимеров к значению  $M_{\infty}$ , а, следовательно, и возрастанию степени деструкции (рис. 82 *a*).  $M_{\infty}$  – это некоторое критическое значение ММ полимера, ниже которого механическая деструкция не происходит. При этом наибольшие степень деструкции и ухудшение вязкостно-температурных свойств характерны для полимерных присадок с высокими значениями ММ и ММР.

**Таблица 58.** Зависимость механической деструкции от молекулярно-массовых характеристик присадок, введенных в количестве 2 массовых %.<sup>*a*</sup>

	Время воздействия УЗ, мин									
Мо			10					120		
л <u>е</u> присад ки	v <sup>40</sup> / MM <sup>2</sup> ×c <sup>-1</sup>	$v^{100}/MM^2 \times c^{-1}$	ИВ	D (v <sup>40</sup> )/ %	D (v <sup>100</sup> )/ %	$v^{40}/MM^2_1 \times c^{-1}$	ν <sup>100</sup> / мм <sup>2</sup> ×c <sup>-1</sup>	ИВ	D (v <sup>40</sup> )/ %	D (v <sup>100</sup> )/ %
6	47.18	8.71	166	16	19	35.28	6.26	128	37	42
7	41.29	7.66	156	14	14	34.95	6.16	124	27	31
8	42.21	7.82	157	9	9	35.52	6.18	122	23	28
9	38.19	6.92	142	5	6	34.95	6.17	126	13	16
10	38.45	6.99	144	4	4	35.32	6.28	128	12	14
11	35.28	6.34	132	3	4	33.80	6.00	123	7	9
12	35.49	6.38	132	0	0	34.22	6.03	123	4	5
13	31.86	5.70	120	-	-	32.36	5.68	116	-	-
14	29.40	5.18	106	-	-	29.39	5.20	106	-	-

<sup>*а*</sup> Номера образцов соответствуют номерам полимеров, которые охарактеризованы в табл. 57.



**Рис. 82.** Зависимость кинематической вязкости при 40°С (*a*) и деструкции загущенных масел, рассчитанной на основе кинематической вязкости при 40°С (*б*), от времени воздействия УЗ. Номера на графике соответствуют номерам присадок в табл. 57 и 58.

Следует отметить, что увеличение продолжительности воздействия УЗ на загущенные масла с 10 до 120 минут достаточно ярко отражается на уменьшении ММ вязкостных присадок и увеличении процента деструкции для высокомолекулярных полимерных присадок, в отличие

от присадок с более низкими значениями ММ. Так, на примере полимерной присадки, синтезированной в присутствии инициатора ПБ (табл. 58, **присадка 6**), за первые 10 минут происходит деструкция на 16%, а по истечении 120 минут деструкция данного полимера составила 37% (рис. 82 б). В случае образцов, синтезированных на системе БФТ-ДПК и ПБ-ФБН, характеризующихся наименьшими ММ и узкими ММР (4000 и 15000 соответственно), деструкция и ухудшение вязкостно-температурных характеристик практически не наблюдаются по сравнению с высокомолекулярными полимерными присадками (табл. 58, **присадки 13** и **14**).

С целью более детального анализа влияния УЗ на молекулярно-массовые характеристики присадок нами проведен модельный эксперимент по воздействию УЗ на полимеры, полученные на различных системах, в гексане в концентрации 2 массовых % в течение 120 минут. Изменение молекулярно-массовых характеристик полимеров во времени для  $M_w$  и индекса полидисперсности полимеров представлено на рис. 83 *a* и *б*. Была выбрана именно  $M_w$  в связи с тем, что именно влияет на прирост кинематической вязкости и ИВ для загущенных масел. Видно (рис. 83 *a*), что с увеличением времени воздействия УЗ происходит резкое уменьшение  $M_w$  для высокомолекулярных образцов и постоянное значение данного праметра в случае анализа низкомолекулярных присадок. Изменение *D* прямо пропорционально его исходным значениям, чем меньше первоначальное значение полидисперсности (табл. 57), тем меньше степень падения *D* (рис. 83 *б*). Для полимера, обладающего индексом 1.6 (табл. 57, **присадка 14**), кривая деструкции представляется прямой, что свидетельствует о стабильности данного полимера к механическому воздействию.



**Рис. 83.** Зависимость средневесовой молекулярной массы (*a*) и индекса полидисперсности (*δ*), от времени воздействия УЗ. Номера на графике соответствуют номерам присадок в табл. 57.

Об изменении молекулярно-массовых характеристик полимеров также говорят и кривые MMP. На рис. 84 *а* и *б* представлены MMP до и после действия УЗ на высокомолекулярный и низкомолекулярный образцы. Наблюдается разрушение высокомолекулярных фракций

**присадки 6** с высокой MM до более низких значений, о чем говорит сужение и смещение MMP в область низких значений MM. MMP низкомолекулярной **присадки 14** идентичны до и после воздействия УЗ.



**Рис. 84.** Кривые ММР **присадки 6** с M<sub>n</sub> = 98000, синтезированной в присутствии инициатора ПБ (*a*) и **присадки 14** с M<sub>n</sub> = 4000, синтезированной в присутствии системы ДПК-БФТ (*б*) (табл. 57) до и после воздействия УЗ.

Полученные результаты по озвучиванию образцов были использованы для расчета констант скоростей механической деструкции полимеров в начальный момент времени до 20 мин воздействия УЗ. Константы были рассчитаны на основании кинетического уравнения, приведенного в монографии [512]:

$$\mathbf{M}_{t} = (\mathbf{M}_{0} - \mathbf{M}_{\infty}) \mathbf{e}^{-\mathbf{k}t} + \mathbf{M}_{\infty}$$
(5)

В качестве М<sub>∞</sub> были использованы значения ММ, полученные при 120 минутах воздействия УЗ (табл. 59).

№ присадки	6	7	8	9	10	11	12	13	14
Константа скорости механической деструкции/ с <sup>-1</sup>	9×10 <sup>-4</sup>	8×10 <sup>-4</sup>	6×10 <sup>-4</sup>	3×10 <sup>-4</sup>	4×10 <sup>-4</sup>	0	7×10 <sup>-5</sup>	0	0

Таблица 59. Константы скоростей механической деструкции присадок.<sup>а</sup>

<sup>а</sup> Номера образцов соответствуют номерам полимеров, которые охарактеризованы в табл. 57.

Из полученных данных следует вывод, что наиболее быстро механическая деструкция протекает при использовании присадок с высокими значениями MM, а низкомолекулярные образцы более стабильны к действию УЗ, а следовательно и к механическому воздействию. Как

видно из представленных результатов, стабильны к механической деструкции образцы с  $M_w$  менее 100 kDa.

Для изучения термической стабильности полимеров, используемых в качестве загущающих присадок, нами был проведен их термогравиметрический анализ. При этом было установлено, что с увеличением ММ и ММР повышается как начальная температура деструкции полимеров, определённая при 2 %-ной потере массы полимера, так и наиболее отражающая указанную закономерность температура 10 %-ной потери массы полимера (табл. 60). При этом следует отметить и влияние природы регулятора, и молекулярно-массовых характеристик, так введение ФБН (присадки 10, 13) и ДФТ (присадка 11) в меньшей степени влияет на температурные параметры деструкции присадок в сравнении с МНП (присадки 8, 9) и БФТ (присадки 7, 12 и 14).

**Таблица 60.** Температурные параметры деструкции присадок, найденные на основании термогравиметрического анализа.<sup>*a*</sup>

№ присадки	6	7	8	9	10	11	12	13	14
T <sub>⊮</sub> / °C	214	204	210	207	213	216	201	208	182
T <sub>10</sub> / °C	239	222	226	224	229	234	217	226	211
Потеря массы полимеров ло 250°C/ %	15	32	27	36	23	23	36	26	50

<sup>а</sup> Номера образцов соответствуют номерам полимеров, которые охарактеризованы в табл. 57.

Анализ дифференциальных кривых ТГА (рис. 85) указывает на наличие двух четких областей разложения полимеров, синтезированных в присутствии МНП и БФТ: от 180-250 и >250°C.



**Рис. 85.** Дифференциальные кривые ТГА присадок, синтезированных в присутствии ФБН (*a*), МНП ( $\delta$ ) и БФТ (*в*). Номера образцов на графиках соответствуют номерам полимеров, которые охарактеризованы в табл. 57.

Очевидно, что низкотемпературная область распада, как и в случае ПММА, соответствует деструкции полиалкилметакрилатов, содержащих концевые двойные связи. Природа регулятора молекулярно-массовых характеристик играет одну из важных ролей в стадии образования двойных связей (схемы 18 и 33). Как видно из представленного анализа, потеря массы полимера до 250°C в случае использования ФБН и ДФТ, содержащих в своем составе фенильные группы, ниже степени деструкции полимеров, получаемых в присутствии МНП и БФТ с аналогичными ММ (табл. 60). Представленные на рис. 85 дифференциальные кривые ТГА также свидетельствует либо о более эффективном внутримолекулярном распаде АА на базе МНП и БФТ, либо о реализации механизма каталитического ингибирования.

Таким образом, подводя итог раздела полимеризации различных мономеров в присутствии спиновых ловушек, на базе которых формируются высокомолекулярные нитроксильные радикалы, отметим, что в плане синтеза узкодисперсных гомо- и сополимеров высокомолекулярные алкоксиамины, образующиеся in situ, несколько уступают ряду низкомолекулярных аналогов.

Вместе с тем рассмотренные в данном разделе подходы полимеризации с участием нитроксилов и AA, образованных на основе нитронов и нитрозосоединений различной природы, имеют некоторые преимущества по сравнению с аналогичными процессами с участием низкомолекулярных AA:

- в первую очередь это обусловлено тем, что спиновые ловушки являются источниками нитроксильных радикалов в различных методах синтеза низкомолекулярных нитроксилов и АА. Данные соединения – термостабильные коммерческие продукты, и они более устойчивы, чем соответствующие нитроксильные радикалы, что определяет их перспективность в плане практического использования;

- варьируя соотношением [нитрон]/[инициатор]/[мономер], можно регулировать строение высокомолекулярных нитроксилов, синтезируемых in situ. В нитроксил, полученный на основе нитронов, входят два заместителя. Если первый определяется только природой исходного нитрона (например, трет-бутильный в случае ФБН), то природа и пространственное строение второго зависит от способа синтеза нитроксила, а в случае одностадийного метода от того, сколько и каких звеньев мономера «успеет» присоединится к инициирующему радикалу до момента его взаимодействия с нитроном. Изменение строения нитроксильного радикала, в том числе варьирование пространственных факторов и длины полимерного радикала, входящего в его состав, приводит к изменению стабильности связи С-О в ВАА;

- процесс полимеризации in situ в присутствии спиновых ловушек реализуется на

фоне меньших концентраций нитроксильных радикалов, что определяет отсутствие длительного индукционного периода и более высокую скорость процессов в условиях, приближенных к условиям промышленного синтеза полимеров (50-100°C). В целом проведение полимеризации in situ на основе спиновых ловушек в промышленных масштабах будет экономически более выгодным по сравнению с низкомолекулярными нитроксилами и AA;

- введение нитронов и нитрозосоединений позволяет контролировать кинетические параметры полимеризации и молекулярно-массовые характеристики достаточно широкого круга полимеров. За счет осуществления не только гомополимеризации, но и их сополимеризации возможно эффективное модифицирование физико-химических свойств полимерных материалов;

- в случае блок-сополимеризации применение высокомолекулярных нитроксилов на основе нитронов может привести к синтезу триблок-сополимеров (ABA) и полиблоксополимеров, в отличие от низкомолекулярных нитроксилов, при использовании которых на первой стадии образуются диблок-сополимеры типа AB.

Совершенно очевидно, что эффективность высокомолекулярных нитроксилов на основе спиновых ловушек в КРП определяется несколькими факторами: степенью делокализации неспаренного электрона по связям заместителя (термодинамический фактор), и стерическими затруднениями (кинетический фактор), блокирующими основной реакционный центр и тем самым уменьшающими реакционную способность радикала, а также возможными побочными реакциями с затрагиванием структуры и радикального иентра нитроксила. Так, следует отметить, что нитрозосоединения различного строения в процессах КРП несколько уступают по своей эффективности нитронам. В частности, скорость полимеризации в присутствии АА на основе нитрозосоединений в ряде случаев меньше скорости полимеризации в присутствии нитронов, и в противоположность коэффициенты полидисперсности полимеров, синтезируемых на АА, сформированных на основе нитрозосоединений, достаточно высоки и увеличиваются в ходе синтеза макромолекул. Этот факт обусловлен существенным вкладом различных побочных процессов, которые обсуждались выше. Кроме того, нитрозосоединения *уступают* нитронам по термической u фотохимической стабильности, что является одним из существенных ограничений их применения в промышленном плане.

### 2.4. 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 [513-515], проведение метатезисной полимеризации [516] и контролируемой радикальной полимеризации по механизму с переносом атома [46-52]. 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 центрального атома комплекса, так и изменением его лигандного окружения.

Наряду с «классическими» лигандами в последние десятилетия научными кругами мира особое внимание называемым редокс-активным Яркими уделяется так лигандам. представителями лигандов такого типа являются: кетимины. о-бензохиноны, 0иминобензохиноны, 1,4-диаза-1,3-бутадиены, аценафтен-1,2-диимины (bian). Редокс-активные лиганды – это органические лиганды, способные обратимо принимать один или два электрона, находясь в координационной сфере металла и образуя при этом анион-радикальную или дианионную форму лиганда (схема 36).



Схема 36. Возможные формы некоторых редокс-активных лигандов.

Это, в свою очередь, позволяет комплексам с такими лигандами вступать в реакции окислительного присоединения и восстановительного элиминирования, которые во многом являются ключевыми для большинства важных каталитических процессов. Так, комплексы d-элементов с аценафтен-1,2-дииминами проявляют высокую каталитическую активность в органическом синтезе [517] и полимеризации олефинов, часто превосходя по эффективности другие известные в настоящее время катализаторы [518-520]. Кроме того, в работах [521-525]

было установлено, что моно- и бискатехолатные комплексы олова и германия за счет реализации реакций окислительного присоединения радикалов роста и их восстановительного элиминирования в координационной сфере металлов при определенных условиях позволяют проводить безгелевую полимеризацию виниловых мономеров, регулировать молекулярномассовые характеристики макромолекул и модифицировать структуру и свойства полимеров путем проведения блок-сополимеризации.

Поскольку комплексы переходных металлов с редокс-активными лигандами потенциально способны выступать в качестве спиновых ловушек для активных органических радикалов, образуя при этом стабильные радикалы, они являются удобными модельными объектами для изучения закономерностей полимеризации виниловых мономеров. В свете вышеизложенного, представляется целесообразным проведение исследований по изучению реакционной способности *доступных комплексов переходных металлов* с пространственнозатрудненным лигандами, в том числе с редокс-активными, по отношению к радикалам роста в среде мономеров. Останавливаться на особенностях синтеза комплексов металлов с редокс-активными лигандами и их химических свойствах не будем, так как они всесторонне освещены в литературе [526-533].

# 2.4.1. Радикальная полимеризация виниловых мономеров в присутствии комплексов кобальта и марганца с редокс-активными лигандами:

#### реализация различных механизмов

Методы осуществления контролируемого синтеза макромолекул, связанные с использованием металлокомплексов переходных металлов в качестве катализаторов и регуляторов молекулярно-массовых характеристик, привлекают широкий круг исследователей. Данные технологии позволяют осуществлять макромолекулярный дизайн и создавать полимеры с определенной топологией (синтез блок-, разветвленных, гребнеобразных, звездообразных сополимеров, дендримеров и т.п.). Выделяют три основных пути, по которым комплексы переходных металлов могут принимать участие в КРП: ОМRP [39–45], DT [39–45] и ATRP [46–53]. Повышенный интерес уделяется комплексам меди, кобальта и марганца, как наиболее доступным соединениям. Они достаточно широко используются в процессах КРП различных мономеров [39-52]. Важным условием осуществления контролируемого синтеза с участием производных данных металлов является соответствующий выбор лигандного окружения металлокомплекса.

Особое место среди различных комплексов переходных металлов занимают производные с редокс-активными лигандами, содержащие в своем составе *несколько реакционных центров*, а именно *атом металла* и *лиганд*. При этом окислительная способность металлокомплексов, содержащих такие лиганды, значительно повышается. Кроме

того, комплексы с редокс-активными лигандами могут значительно снижать активационный барьер реакции одноэлектронного переноса, а наличие металлоцентра, имеющего свободные d-орбитали, позволяет фиксировать «малые» молекулы [529-532].

Так, бельгийские ученые J.R. Caille, A. Debuigne и R. Jérôme ученые заметили особые свойства редокс-активных лигандов и разработали неординарный подход КРП с участием *бинарных систем* на основе комплексов переходных металлов и хинонов. Данное направление КРП получило название – радикальная полимеризация с переносом хинона [534–537]. В частности, изучено влияние фенантренхинона и его производных в присутствии ацетилацетонатов кобальта, марганца, никеля и алюминия на процесс полимеризации стирола при 100–120°C [534–537]. При этом фенантренхинон служит акцептором активных радикалов, а ацетилацетонаты переходных металлов выполняют функцию своеобразных посредников при образовании в системе «спящего» аддукта, и, кроме того, активируют процесс элиминирования радикалов роста. В результате данные инициирующие системы позволяют осуществлять процесс контролируемой полимеризации стирола и регулировать молекулярно-массовые характеристики образующегося полимера (D=1.3-1.5).

Нижегородскими учеными разработаны методы КРП виниловых мономеров с участием бис-(трифенилфосфино)-3,6-ди-*трет*-бутилбензосемихинона-1,2 меди (I), содержащего в своем составе пространственно-экранированные хиноновые лиганды [538–540]. В данных работах изучена регулирующая способность комплекса меди в процессах радикальной гомо- и сополимеризации широкого круга мономеров в условиях традиционного вещественного и УФ-инициирования. Показано, что указанный комплекс активно влияет на кинетические закономерности полимеризации и молекулярно-массовые характеристики полимеров, синтезированных в его присутствии (для ПС D = 1.7 - 1.8).

Таким образом, благодаря своим специфическим свойствам, в частности, за счет возможности внутрисферного переноса неспаренного электрона между лигандом и центральным атомом переходного металла [527, 528] металлокомплексы с редокс-активными лигандами в последнее время применяются в качестве регуляторов полимеризации.

#### 2.4.1.1. Пространственно-затрудненные о-иминобензосемихиноновые комплексы кобальта и марганца в полимеризации виниловых мономеров в условиях радикального инициирования традиционным инициатором

Как отмечалось в литературном обзоре, особенностью полимеризации в присутствии комплексов кобальта является возможность осуществления контроля по различным механизмам: КПЦ, DT, ATRP и обратимого ингибирования [41, 202, 203, 210 – 226, 541-543]. При этом одним из условий реализации определённого направления КРП в присутствии

комплексов кобальта является необходимость строго учета строения мономера и лигандного окружения. Так, на основании данных, представленных в работах [541, 542], можно полимеризации MMA предположить, что при с участием галогенидов трис-(трифенилфосфин)кобальта либо ацетата кобальта по механизму ATRP вклад КПЦ минимален, о чем свидетельствует хорошее соответствие экспериментально определенных молекулярномассовых характеристик ПММА теоретически ожидаемым значениям, рассчитанным с учетом только протекания процесса полимеризации с переносом атома. Отметим, что в настоящее время имеется пример реализации полимеризации MMA в присутствии биядерных комплексов кобальта по направлению обратимого ингибирования [543]. Таким образом, лигандное окружение атома кобальта играет значимую роль в механизме полимеризации.

В связи с этим, нами была поставлена цель – выявление особенностей полимеризации виниловых мономеров, инициируемой ДАК, в присутствии комплексов переходных металлов с иминобензосемихиноновыми лигандами: бис-[4,6-ди-*mpem*-бутил-N-(2,6-диметилфенил)-*о*иминобензосемихинон]кобальта (II) (**Co(ISQ-Me)**<sub>2</sub>) и [4,6-ди-*mpem*-бутил-N-(2,6диизопропилфенил)-о-иминобензосемихиноно]-[4,6-ди-*mpem*-бутил-N-(2,6диизопропилфенил)-о-амидофенолят] марганца(III) (**Mn(ISQ-Pr<sup>i</sup>)(AP-Pr<sup>i</sup>)**) [544-548]. Структуры данных комплексов приведены на схеме 37.



Схема 37. Структуры комплексов переходных металлов с редокс-активными лигандами, используемых в работе.

Несомненно, что изучение полимеризации виниловых мономеров с участием данных комплексов представляет интерес как в теоретическом плане, так и для разработки новых перспективных регуляторов молекулярно-массовых характеристик.

Полимеризация ММА с участием комплексов кобальта и марганца. В результате проведенных исследований нами показано, что Co(ISQ-Me)<sub>2</sub> и Mn(ISQ-Pr<sup>i</sup>)(AP-Pr<sup>i</sup>) могут оказывать влияние на скорость полимеризации MMA, а также молекулярно-массовые характеристики синтезированных в их присутствии ПММА (табл. 61). На примере Co(ISQ-Me)<sub>2</sub> установлено, что при 70°C в интервале концентрации 0.025–0.20 мол.% металлокомплекс существенного влияния на скорость процесса и степень превращения MMA не оказывает. ММ

полимеров уменьшается по сравнению с ПММА, полученным в отсутствие Co(ISQ-Me)<sub>2</sub>, однако при увеличении концентрации комплекса ММ полимера изменяется незначительно. Анализ данных табл. 61 указывает на то, что наиболее оптимальным для синтеза ПММА с высоким выходом и удовлетворительными молекулярно-массовыми характеристиками является мольное соотношение концентраций комплекса кобальта и инициатора 1 : 4. Это соотношение использовали в последующих экспериментах для более детального исследования полимеризации ММА в присутствии металлокомплексов.

**Таблица 61.** Молекулярно-массовые характеристики ПММА, синтезированного в присутствии комплексов и 0.1 мол% ДАК при 70°С.

№ п.п.	Комплекс (мол.%)	<i>t</i> / ч	Конверсия (%)	$M_n \times 10^{-3}$	Đ
1	$Co(ISQ-Me)_2(0.025)$	1.0	11	79	1.91
2		5.0	57	114	1.99
3		8.3	75	127	2.07
4	$Co(ISQ-Me)_2(0.05)$	7.8	72	122	2.03
5	$Co(ISQ-Me)_2(0.1)$	7.8	78	118	2.14
6	$Co(ISQ-Me)_2(0.2)$	7.8	76	111	2.14
7	$Mn(ISQ-Pr^{i})(AP-Pr^{i})$ (0.025)	2.5	18	56	1.45
8		3.0	51	123	1.52
9		4.5	74	157	2.65
10		12.0	77	168	3.46

Ha рис. 86 приведены кинетические кривые полимеризации MMA В полулогарифмических координатах. 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  $ln[M]_0/[M]$  от времени при 70°С в присутствии Co(ISQ-Me)<sub>2</sub> свидетельствует о том, что скорость реакции имеет первый порядок по мономеру, и концентрация радикалов роста остается постоянной в течение всего процесса в отличие от полимеризации ММА только в присутствии ДАК. При 90°С линейная зависимость ln[M]<sub>0</sub>/[M] от времени соблюдается только до 70 % конверсии (пока в системе есть радикальный инициатор ДАК); на более глубоких конверсиях происходит замедление полимеризации. Аналогичные результаты были получены нами при изучении кинетики полимеризации термографическим методом. Как видно на рис. 87, введение Co(ISQ-Me)<sub>2</sub> приводит к вырождению гель-эффекта в отличие от традиционной радикальной полимеризации ММА на классическом инициаторе ДАК.

В отличие от комплекса кобальта использование комплекса марганца приводит к возникновению периода индукции (рис. 86). По истечении времени индукционного периода скорость полимеризации практически идентична скорости превращения мономера в присутствии ДАК (рис. 86). При этом наличие комплекса марганца, также как и кобальта, приводит к снижению предельной степени превращения мономера в сравнении с полимеризацией ММА на традиционном инициаторе. Полученные данные свидетельствуют, что комплекс марганца, содержащий в своем составе редокс-активный лиганд, в отличие от комплекса кобальта играет роль ингибитора полимеризации.



Рис. 86. а) 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>).
б) Зависимость ln([M]o/[M]) от времени при полимеризации ММА, инициируемой 0.1 мол.% ДАК (кривая 1) при 70°С в присутствии C<sub>12</sub>H<sub>25</sub>SH (кривые 2 и 3) или imQ-Me (кривые 4, 5, 6). Глубина цвета маркеров указывает на увеличение концентрации вводимых соединений. Концентрация (мол.%): 1 - 0, 2 − 0.025, 3 − 0.1, 4 − 0.025, 5 − 0.05, 6 − 0.1.



**Рис. 87.** Дифференциальные кривые полимеризации ММА при 70 (*a*) и 90°С (*б*). Инициатор ДАК (0.1 мол. %). Концентрации Co(ISQ-Me)<sub>2</sub> (мол. %) 0 (*1*) и 0.025 мол. % (*2*).

Наличие комплексов кобальта и марганца отражается и на молекулярно-массовых характеристиках полимеров. Так, их введение приводит к снижению ММ ПММА во всем интервале превращения мономера (табл. 61), что связано с акцептированием комплексами

кобальта и марганца активных радикалов, образующихся в процессе полимеризации. В присутствии Co(ISQ-Me)<sub>2</sub> при полимеризации MMA при 70°C MM ПММА растет линейно с увеличением степени превращения мономера (рис. 88 а). Однако данная зависимость не проходит через начало координат, что может быть связано с медленным образованием на начальной стадии полимеризации пятикоординационного комплекса кобальта (схема 38, комплекс 1), содержащего в своей структуре полимерный радикал и выполняющего основную функцию регулятора при полимеризации ММА. Как следует из данных, представленных в табл. 61, с возрастанием степени превращения в присутствии комплексов переходных металлов образцов. наблюдается полидисперсности полимерных Коэффициенты увеличение полидисперсности образцов ПММА, полученных в присутствии Co(ISQ-Me)<sub>2</sub>, значительно ниже, чем для полимеров, синтезированных без участия комплекса кобальта (приложение 6, строка 12), и независимо от степени превращения мономера равны ~ 2 (табл. 61). Увеличение Д с конверсией наиболее четко прослеживается в случае Mn(ISO-Pr<sup>i</sup>)(AP-Pr<sup>i</sup>), но при этом индекс полидисперсности ПММА на глубоких степенях превращения значительно меньше, чем в случае полимеров, полученных в присутствии ДАК без участия комплексов.

На примере кривых MMP полимеров, полученных в присутствии Co(ISQ-Me)<sub>2</sub> при 70°C, видно, что моды постепенно смещаются в область больших MM с ростом конверсии MMA (рис. 88  $\delta$ ). При проведении синтеза полимеров в присутствии комплекса марганца на начальных степенях превращения MMP имеет также унимодальный вид, однако на глубоких конверсиях в высокомолекулярной области появляется вторая мода, свидетельствующая о реализации процесса в неконтролируемых условиях по исчерпании Mn(ISQ-Pr<sup>i</sup>)(AP-Pr<sup>i</sup>) (рис. 88  $\epsilon$ ).

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 в присутствии бис-[4,6-ди-трет-бутил-N-(2,6-диметилфенил)о-иминобензосемихиноно]кобальта (II). Как известно из литературных данных, механизм полимеризации в присутствии комплексов кобальта зависит от типа используемого мономера [203, 210, 225]. Так, в работе [219] показано, что закономерности полимеризации СТ и ММА в присутствии оксимового комплекса кобальта существенно различаются. Представилось необходимым оценить регулирующую способность Co(ISQ-Me)<sub>2</sub> в полимеризации СТ. На рис. 89 *а* приведены зависимости ln[M]<sub>0</sub>/[M] от времени для полимеризации стирола в присутствии комплекса кобальта при разных температурах.



Схема 38. Реализация возможных механизмов полимеризации с участием Co(ISQ-Me)<sub>2</sub>.



Рис. 88. а) Зависимости M<sub>n</sub> образцов ПММА от конверсии, синтезированных присутствии 0.1% моль ДАК при 70°С: 1 – без добавок; 2 – 0.025 мол.% Co(ISQ-Me)<sub>2</sub>; 3 – 5 в присутствии imQ-Me (Δ - 0.025 мол.%, Δ – 0.05 мол.%, ▲ - 0.1 мол.%). Пунктирные линии – M<sub>n.th</sub>. A – рассчитанные по уравнению 6, Б - определенная по уравнению 7.
б) Кривые ММР ПММА, полученного в присутствии Co(ISQ-Me)<sub>2</sub> (0.025 мол. %) и ДАК (0.1 мол. %). Т=70°С. Конверсия ПММА: 1 – 11%, 2 – 43%, 3 – 57%, 4 – 75%.
в) Кривые ММР ПММА, полученного в присутствии Mn(ISQ-Pri) (0.025 мол. %) и ДАК (0.1 мол. %). при 70°С, конверсия (%): 1 – 18, 2 – 51, 3 – 77.

Установлено, что введение металлокомплекса приводит к незначительному понижению скорости процесса при 70°С (рис. 89 *a*, кривые *1*, *2*). Влияние Co(ISQ-Me)<sub>2</sub> при 90°С (рис. 89 *a*, кривые *3*, *4*) на кинетику полимеризации СТ более выражено. Так, при 90°С на начальной стадии полимеризации влияние комплекса кобальта несущественно, скорость полимеризации соизмерима со скорость полимеризации стирола в присутствии ДАК. На данной стадии происходит быстрое образование полимера вследствие распада ДАК, при этом выход полимера составляет ~40% за 5 ч. В дальнейшем, когда весь ДАК израсходован, полимеризация протекает за счет образовавшегося в системе пятикоординационного комплекса кобальта (схема 38, комплекс **1**) с гораздо более низкой скоростью, что приводит к увеличению общего времени полимеризации.



Рис. 89. 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. Т=70°С. Концентрация Co(ISQ-Me)<sub>2</sub> (мол. %): 1 – 0; 2 – 0.025.

В табл. 62 приведены молекулярно-массовые характеристики образцов ПС, полученных в присутствии 0.025 мол.% комплекса кобальта и ДАК при 70 – 90°С. Как видно из представленных данных, на предельных степенях превращения мономера значительно повышается коэффициент полидисперсности, что, вероятно, связано с одновременной реализацией различных механизмов. При этом ММ ПС при 70°С растет линейно с ростом конверсии в отличие от S-образной зависимости, характерной для полимеризации с участием ДАК (рис. 89 б).

## Системы на основе комплексов переходных металлов с редокс-активными лигандами в полимеризации других виниловых мономеров.

Установленные закономерности полимеризации СТ с участием Co(ISQ-Me)<sub>2</sub> однозначно свидетельствует о том, что природа мономера оказывает непосредственное влияние на особенности радикальной полимеризации в присутствии исследуемого комплекса. В этой связи нами было принято решение о расширении объектов исследования. В табл. 62 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 MMA и СТ с участием комплекса кобальта, синтез ПВА в его присутствии отличается кардинальным образом. При невысоких температурах полимеризации комплекс кобальта в концентрации 0.025 мол.% оказывает сильное ингибирующее влияние, так при температурах до 50°С полимер не образуется даже через 100 часов. При более высоких температурах наблюдается инициирование

полимеризации ВА. Образующийся полимер характеризуется достаточно высокими значениями полидисперсности и низкой ММ (табл. 62).

№ п.п.	Мономер	Комплекс (мол.%)	T/°C	<i>t</i> / ч	Конверсия/ %	$M_n \times 10^{-3}$	Đ
1	СТ	$Co(ISQ-Me)_2$	70	2	17	39	2.07
2		(0.025)		5	33	47	2.07
3				10	49	59	2.25
4				20	88	83	3.59
5	СТ	$Co(ISQ-Me)_2$	90	1	29	27	2.17
6		(0.025)		2	39	32	2.25
7				55	62	48	2.59
8	AH	_	70	10	98	64	3.04
9	AH	$Co(ISQ-Me)_2$	70	0.5	9	47	2.15
10		(1.25×10 <sup>-3</sup> моль/л)		1	18	48	2.16
11				2	34	53	1.90
12				4	64	55	1.90
13				10	89	55	1.95
14	AH	Mn(ISQ-Pr <sup>i</sup> )(AP-Pr <sup>i</sup> )	70	6	2	_	_
15		(1.25×10 <sup>-3</sup> моль/л)		8	9	_	_
16				10	70	24	2.89
17				15	77	43	3.40
18	BA	_	50	12	98	_	_
19		$Co(ISQ-Me)_2(0.025)$		100	полимер	не образуется	I
20	BA	_	70	0.8	94	70	8.43
21		$Co(ISQ-Me)_2(0.025)$		26	84	57	4.33
22		$Co(ISQ-Me)_2(0.05-0.1)$		145	полимер	не образуется	I
23	BA	_	90	0.4	83	70	5.34
24		$Co(ISQ-Me)_2(0.025)$		1	76	49	3.69
25		$Co(ISQ-Me)_2(0.05-0.1)$		100	полимер	не образуется	I

**Таблица 62.** Молекулярно-массовые характеристики полимеров, синтезированных в присутствии 0.1 мол% ДАК и комплексов переходных металлов с редокс-активными лигандами.<sup>*a*</sup>

<sup>*а*</sup> ПАН, синтезирован в присутствии 5×10<sup>-3</sup>моль/л ДАК и 1.25×10<sup>-3</sup> моль/л комплексов переходных металлов. V(АН):V(ДМСО)=1:2.

Следует отметить, что в процессе полимеризации наблюдается изменение окраски системы с темно-синей на насыщенно-зеленую. ЭСП системы, полученной в результате выдерживания системы при 50°С в течение 100 ч, представлен **приложении 19.** Из рисунка видно снижение интенсивностей полос поглощения в области 660-670 и 890-900 нм по сравнению с исходным комплексом кобальта, а также появление новой интенсивной полосы в области 430 нм. Подчеркнем, что в случае модельной системы ДАК+Со(ISQ-Me)<sub>2</sub>+толуол, выдержанной при 70°С в течение 85 часов, спектр ЭСП остается идентичным спектру комплекса кобальта. Наблюдается лишь незначительное снижение интенсивности полос. Этот факт свидетельствует о том, что образовавшиеся в результате распада ДАК радикалы практически не взаимодействуют с иминобензосемихиноновым комплексом кобальта. Отличительные особенности полимеризации ВА в присутствии каталитических количеств

комплекса кобальта, вероятно, связаны с образованием устойчивого комплекса кобальта, содержащего в своей координационной сфере поливинилацетатный радикал. Так, авторами работ [203, 225] показано, что реализация контролируемого механизма полимеризации ВА в присутствии Co(acac)<sub>2</sub> протекает при введении активаторов (вода или амин). Увеличение концентрации Co(ISQ-Me)<sub>2</sub> до соизмеримых значений (0.05 и 0.1 мол.%) с концентрацией ДАК приводит к полному ингибированию полимеризации ВА в температурном интервале 70-90°С. Этот факт свидетельствует о том, что в случае ВА комплекс кобальта играет роль ингибитора полимеризации.

Нами также исследовано влияние комплексов кобальта и марганца с редокс-активными лигандами на процесс полимеризации АН, инициируемой классическим радикальным инициатором – ДАК в средах ДМФА и ДМСО. В среде ДМФА наблюдается лишь незначительное влияние комплексов переходных металлов на выход полимера, а молекулярномассовые характеристики (рис. 90 *a*) и коэффициенты полидисперсности сопоставимы с аналогичными параметрами при полимеризации АН с использованием ДАК. Отсутствие эффективного влияния комплексов кобальта и марганца в выбранных условиях полимеризации может быть связано с их достаточно плохой растворимостью в ДМФА. Дальнейшие исследования проводили в среде ДМСО. Так, введение комплекса кобальта в ДМСО приводит к уменьшению ММ ПАН по сравнению с образцами, синтезированными на традиционном инициаторе (табл. 62). В случае использования иминобензосемихинонового комплекса марганца наблюдается снижение степени превращения мономера и ММ ПАН (табл. 62).

Более корректную оценку влияния указанных комплексов на полимеризацию АН дает детальное исследование полимеризации АН во времени в среде ДМСО. Показано, 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 (рис. 90 б). Линейная зависимость  $\ln[M]_0/[M]$  от времени (кривая 2) свидетельствует о том, что концентрация радикалов роста остается постоянной в течение всего процесса. Отметим, что ММ в данных условиях изменяется незначительно с увеличением степени превращения АН (табл. 62). ММ ПАН независимо от конверсии составляет ~ 47-55 kDa. Полидисперсность имеет некоторую тенденцию к уменьшению с увеличением степени превращения мономера и находятся в пределах 1.9-1.95 (табл. 62).

Таким образом, представленные закономерности полимеризации АН в присутствии традиционного инициатора ДАК и иминобензосемихинонового комплекса кобальта свидетельствуют о том, что образующиеся радикалы роста (•P<sub>n</sub>) акцептируются четырехкоординационным комплексом кобальта с образованием пятикоординационного комплекса (схема 38, комплекс 1).



Рис. 90. а) Кривые ММР ПАН, полученного в присутствии 5×10<sup>-3</sup> моль/л ДАК и 1.25×10<sup>-3</sup> моль/л Со(ISQ-Me)<sub>2</sub> при 70°С, V(АН):V(ДМФА)= 1:2: 1 – в присутствии Co(ISQ-Me)<sub>2</sub>, 2 – в отсутствие Co(ISQ-Me)<sub>2</sub>.
б) Полулогарифмические кинетические зависимости полимеризации АН при 70°С в присутствии 5×10<sup>-3</sup> моль/л ДАК и 1.25×10<sup>-3</sup> моль/л комплексов. Системы: 1 – в отсутствие комплексов, 2 – Co(ISQ-Me)<sub>2</sub>, 3 – Mn(ISQ-Pr<sup>i</sup>). V(АН):V(ДМСО)= 1:2.

Об акцептировании комплексом кобальта растущих радикалов в среде АН свидетельствует снижение скорости полимеризации АН в его присутствии и изменении ММ. Также 0 радикальном механизме реакции полимеризации AH участием с иминобензосемихинонового комплекса кобальта свидетельствуют ланные 0 стереорегулярности ПАН, полученные методом <sup>13</sup>С ЯМР. Типичный спектр <sup>13</sup>С ЯМР для ПАН представлен в приложении 18. По интенсивности сигналов метиновой группы ПАН (27.18-28.33 м.д.) установлено, что соотношение изотактических: гетеротактических: синдиотакических триад равно 26:50:24, что соответствует стереорегулярности ПАН, полученного традиционным радикальным методом (26:51:23).

В отличие комплекса кобальта соединение марганца, содержащее в своем составе иминобензосемихиноновый и амидофенолятный лиганды, влияет на полимеризацию АН как ингибитор. Из данных, приведенных на рис. 90 б, следует, что в первоначальный промежуток времени (порядка до 6 часов) образования полимера практически не происходит. Вероятно, на данном этапе имеет место акцептирование радикалов инициатора, что приводит к возникновению периода индукции. По истечении периода индукции начинается интенсивный процесс полимеризации co скоростью, сопоставимой скорости полимеризации на традиционном радикальном инициаторе ДАК. При этом на более глубоких степенях превращения мономера скорость полимеризации уменьшается, что, вероятно, обусловлено возможностью присоединения радикалов роста к редокс-активному лиганду комплекса [539]. Данные по молекулярно-массовым характеристикам подтверждают вышеизложенные выводы,

поскольку коэффициенты полидисперсности достаточно высокие и возрастают с увеличением степени превращения мономера (табл. 62). Полученные результаты свидетельствуют о том, что комплекс марганца (III), содержащий в своем составе редокс-активный лиганд и способный, как и комплекс кобальта (II), к координации малых молекул [530], существенно отличается по своей реакционной способности по отношению к радикалам роста и инициирующим радикалам от иминобензосемихинонового комплекса кобальта.

Синтез блок-сополимеров в присутствии макроинициаторов, полученных с участием комплекса кобальта. В присутствии Co(ISQ-Me)<sub>2</sub> осуществлен синтез ПММА-блок-ПС на основе макроинициаторов ПММА, синтезированного при 70 и 90°С в течение 6 ч, что соответствует более 10 периодам полураспада инициатора. Полученные результаты, представленные в табл. 63, свидетельствуют о том, что в процессе синтеза блок-сополимеров существенна доля гомополимеров ПС, образование которого свидетельствует о вкладе реакции спонтанного инициирования на стадии синтеза блок-сополимера. При этом не весь макроинициатор входит в состав блок-сополимера, т.е. в МИ присутствуют «мертвые» цепи ПММА. Доля МИ, принимающего участие в синтезе в блок-сополимера при 90°С, возрастает до 75%. Это указывает на то, что практически весь ПММА, синтезированный в присутствии комплекса кобальта и ДАК, при указанной температуре способен к реинициированию.

			Сс блок-	остав прод сополиме	цукта ризации	Доля МИ, в			Доля ПС
МИ	Τ/	<i>t</i> / ч	ПММА/ масс. %	ПС/ масс. %	Блок- сополимер/ масс. %	блок- соп./ масс. %	$M_n \times 10^{-3}, ^{e}$	Đ	в блок- соп./ масс. %
МИ1 <sup><i>a</i></sup>	70	150	35	29	36	30	223	2.10	71
ΜИ2 <sup>6</sup>	70°С + 0.5 мл толуола	85	7	35	58	60	442	2.60	78
МИ1 <sup><i>a</i></sup>	90	100	7	14	79	75	204	2.26	73

Таблица 63. Результаты блок-сополимеризации в системах ПММА – макроинициаторы (МИ) – СТ.

<sup>*а*</sup> МИ1, ПММА – макроинициатор синтезирован в присутствии Co(ISQ-Me)<sub>2</sub> (0.025 мол. %) и инициатора ДАК (0.1 мол. %) при 90°С:  $M_n = 117 \times 10^3$ , D = 2.15.

<sup>6</sup> МИ2, ПММА – макроинициатор синтезирован в присутствии Co(ISQ-Me)<sub>2</sub> (0.025 мол. %) и инициатора ДАК (0.1 мол. %) при 70°С:  $M_n = 114 \times 10^3$ , D = 1.99.

<sup>6</sup> Молекулярно-массовые характеристики блок-сополимеров рассчитаны по ПММА.

Данная закономерность обусловлена тем, что при 90°С возрастает скорость распада пятикоординационного комплекса кобальта (схема 38, комплекс 1) и, следовательно, существенно увеличивается выход блок-сополимера. Независимо от используемых условий синтеза ММ блок-сополимера возрастает по сравнению с ММ исходного ПММА (табл. 63, рис. 91). Важно отметить, что кривые ММР блок-сополимеров, полученные с помощью рефрактометрического и УФ-детекторов, совпадают по форме, что подтверждает однородность

распределения стирола в молекулах разной ММ и смещаются в область больших ММ по сравнению с первоначальным МИ. Однако коэффициенты полидисперсности ПММА-б-ПС значительно выше *D* первоначального МИ, что может быть связано с одновременной реализацией нескольких параллельных механизмов в процессе синтеза блок-сополимеров.



**Рис. 91.** Кривые ММР ПММА-б-ПС (кривая 2), полученного в среде толуола с участием МИ 2 (кривая *1*), синтезированного в присутствии Co(ISQ-Me)<sub>2</sub> (0.025 мол. %) и ДАК (0.1 мол. %) при 70°С.

Таким образом, полученные нами данные свидетельствуют 0 том. что о-иминобензосемихиноновые комплексы переходных металлов оказывают существенное влияние на процесс полимеризации виниловых мономеров. При этом значимую роль в процессе полимеризации играют как состав и строение комплекса с редокс-активными лигандами, так и природа выбранного мономера. В частности, введение о-иминобензосемихинонового комплекса кобальта в меньших количествах, чем инициатора, позволяет осуществлять полимеризацию ММА, СТ и АН без автоускорения. При этом на глубоких конверсиях образуются полимеры с более низкими значениями коэффициента полидисперсности по сравнению с образцами, полученными под действием ДАК. Предложенный подход позволяет проводить синтез блок-сополимеров. Замена указанных мономеров на ВА приводит к изменению влияния комплекса: в данном случае Co(ISQ-Me)<sub>2</sub> играет роль сильного ингибитора. Cдругой стороны, производное марганца, содержащее в своем составе иминобензосемихиноновый и амидофенолятный лиганды, в случае полимеризации ММА и АН выполняет роль ингибитора.

#### 2.4.1.2. Особенности механизма полимеризации метилметакрилата в присутствии бис-[4,6-ди-трет-бутил-N-(2,6-диметилфенил)-о-иминобензосемихиноно] кобальта (II)

В результате исследований полимеризации виниловых мономеров в присутствии комплексов переходных металлов с редокс-активными лигандами в предыдущий главе было установлено, что лучший контроль кинетических параметров и молекулярно-массовых

характеристик достигает при использовании производного кобальта. Данные закономерности обусловлены одной из особенностей комплекса Co(ISQ-Me)2: атом кобальта в указанном комплексе имеет сравнительно редкое для этого металла координационное число 4, т.е. комплекс является координационно ненасыщенным. Ненасыщенность атома металла позволяет дополнительно связывать малые молекулы и атомы с образованием пятикоординационных комплексов [529, 531, 532]. При этом установлено существование пятикоорднационных оиминобензосемихиноновых комплексов кобальта с углеродцентрированными радикалами (с образованием связи Co - C) [549, 550]. Подобные свойства позволили использовать Co(ISQ-Ме)<sub>2</sub> в качестве контролирующего агента полимеризации ММА, СТ и АН, описанные в предыдущей главе. На наш взгляд, в случае использования о-иминобензосемихононового производного кобальта полимеризация ММА может реализовываться по различным направлениям (КПЦ, обратимое ингибирование (SFRP) и механизм вырожденной передачи цепи – DT), которые представлены на схеме 38. Кроме того, в присутствии комплексов с редокс-активными лигандами нельзя исключить взаимодействие радикалов роста по лиганду или распад комплекса в определенных условиях с элиминированием лиганда. В связи с вышесказанным, представилось необходимым более глубокое исследование закономерностей радикальной полимеризации MMA в присутствии Co(ISQ-Me)<sub>2</sub>, и, в частности, оценка вклада вышеперечисленных реакций в процесс полимеризации.

Анализ молекулярно-массовых характеристик ПММА, синтезированного в присутствии о-иминобензосемихинонового комплекса кобальта. На примере радикальной полимеризации ММА в присутствии традиционного инициатора ДАК и комплекса кобальта выявлено, что Co(ISQ-Me)<sub>2</sub> влияет на кинетику полимеризации и молекулярно-массовые характеристики синтезируемых полимеров (рис. 86 a, 87, 88 a, 6, табл. 61). При этом ММ полимера растет линейно с увеличением степени превращения мономера (рис. 98 a, кривая 2). Более детальный анализ ММ и сравнение полученных экспериментальных значений с теоретически рассчитанными данными по уравнениям 6 и 7 позволяют предположить или исключить некоторые механизмы полимеризации:

$$M_{n,th} = \frac{[\mathrm{M}]_0 \times P \times \mathrm{M}_{\mathrm{M}}}{[\mathrm{Co}(\mathrm{ISQ} - \mathrm{Me})_2]_0} + \mathrm{M}_{\mathrm{Co}(\mathrm{ISQ-Me})_2}$$
(6)

$$M_{n,th} = \frac{[M]_0 \times P \times M_M}{[Co(ISQ - Me)_2]_0 + 2 \times f \times [I]_0 \times (1 - e^{-k_d t}) \times \left(1 - \frac{f_c}{2}\right)} + M_{Co(ISQ - Me)_2}$$
(7),

где [M]<sub>0</sub>, [Co(ISQ-Me)<sub>2</sub>]<sub>0</sub>, и [I]<sub>0</sub> исходная концентрация ММА, комплекса кобальта и инициатора соответственно, P – конверсия мономера, М<sub>М</sub> и М<sub>Со(ISQ-Me)<sub>2</sub></sub> – молекулярная масса мономера и комплекса кобальта соответственно, f – эффективность инициатора,  $k_d$  – константа скорости распада инициатора,  $f_c$  – фактор сочетания.

В процессе обратимого ингибирования  $M_{n,th}$  определяется уравнением 6. В случае реализации вырожденной передачи цепи  $M_{n,th}$  рассчитывают с использованием уравнения 7. В этом уравнении множитель «2» означает, что одна молекула азоинициатора дает два первичных радикала при определенной эффективности инициирования f (в расчетах принимали равной 0.5). Выражение  $(1 - f_c / 2)$  указывает на число цепей, участвующих в бимолекулярном обрыве с фактором сочетания  $f_c$  (где  $f_c = 1$  при 100% -ном бимолекулярном обрыве путем рекомбинации, и  $f_c = 0$  при 100%-ном бимолекулярном обрыве путем диспропорционирования). В расчетах значение  $f_c$  нами принималось равным нулю. Константу скорости распада инициатора ( $k_{dAIBN(70^\circ C)} = 4.36 \times 10^{-5} \text{ c}^{-1}$  и  $k_{dAIBN(90^\circ C)} = 5.35 \times 10^{-4} \text{ c}^{-1}$ ) определяли на основании уравнения Аррениуса с учетом энергии активации диссоциации ДАК  $E_a = 130230$  Дж×моль<sup>-1</sup> и предэкспоненциальным множителем (частотным фактором) Аррениуса  $A = 2,89 \times 10^{15} \text{ c}^{-1}$ .

Отметим, что экспериментальные значения существенно отличаются от  $M_{n,th}$ , рассчитанных по уравнению 6, учитывающему реализацию полимеризации по механизму обратимого ингибирования. Данный факт свидетельствует о том, что полимеризация ММА в присутствии Co(ISQ-Me)<sub>2</sub> вероятнее всего протекает по механизму вырожденной передачи цепи или КПЦ. Действительно, экспериментальные значения ММ наиболее близки к  $M_{n,th}$ , определенным по уравнению 7, соответствующему механизму вырожденной передачи цепи. Однако  $M_n$ , определенные методом ГПХ, выше теоретических значений, рассчитанных по уравнению 7. Это указывает на гибель радикалов роста путем диспропорционирования или рекомбинации, что может приводить к уширению ММР ПММА и росту полидисперсности. С другой стороны, увеличение значений D в процессе полимеризации ММА в присутствии Co(ISQ-Me)<sub>2</sub>, на наш взгляд, может быть обусловлено возможностью одновременной реализации нескольких механизмов полимеризации ММА в присутствии комплекса кобальта.

Следует отметить, что на основании только кинетических данных полимеризации и молекулярно-массовых характеристик полимеров достаточно сложно однозначно оценить вклад каждого из механизмов в суммарный процесс. Так, линейные зависимости Ln[M]<sub>0</sub>/[M] от времени при полимеризации MMA в присутствии различных комплексов кобальта наблюдаются по всем трем возможным направлениям протекания процесса, представленным на схеме 38. Характер зависимости MM полимера от конверсии также не дает однозначного ответа на вопрос о механизме полимеризации. Так, в случае процессов OMRP MM полимеров возрастает с увеличением степени превращения мономера [41], а при реализации ССТР молекулярная масса может уменьшаться, оставаться постоянной или даже возрастать с конверсией мономера [551]. Кроме того, не последнюю роль в реализации того или иного механизма полимеризации будет играть и стабильность применяемого комплекса. Нами установлено, что повышение температуры полимеризации MMA до 90°C приводит к

увеличению полидисперсности полимеров (табл. 61). При этом отмечено, что *о*-иминобензосемихононовый комплекс кобальта в течение времени при данной температуре разрушается, о чем косвенно свидетельствует изменение окраски образца на глубоких конверсиях полимеризации с темно-синего до голубого цвета. При высоких температурах комплексы с редокс-активными лигандами могут разрушаться с выбросом исходного иминобензохинона.

Влияние *N-(2,6-диметилфенил)-3,5-ди-трет-бутил-о-бензохиноноимина* на полимеризацию MMA. Примечательно, что такие соединения, как хиноны И иминобензохиноны, способны к редокс-активным переходам, как в свободном состоянии, так и при использовании их в качестве лигандов в комплексах переходных [532, 552]. Следует отметить, что хиноны существенно влияют на радикальные процессы. Их роль в качестве ингибиторов и регуляторов полимеризации детально проанализирована в обзоре [24]. В этой связи с целью исследования механизма влияния комплекса Co(ISQ-Me)<sub>2</sub> и входящего в его состав лиганда – иминобензохина на полимеризацию метилметакрилата представилось N-(2,6-диметилфенил)-3,5-ди-трет-бутил-оцелесообразным изучить влияние бензохинонимина (imQ-Me), представленного на схеме 39, который принципиально может акцептировать растущие радикалы, на синтез ПММА и его молекулярно-массовые характеристики.

На рис.  $86 \, \delta$  приведены полулогарифмические кинетические зависимости полимеризации ПММА в присутствии imQ-Me. Как видно из рисунка, введение в систему в различных концентрациях imQ-Me не оказывает существенного влияния на начальную скорость полимеризации ММА и стадию гель-эффекта. Однако с увеличением концентрации imQ-Me несколько уменьшается предельная степень превращения мономера (рис.  $86 \, \delta$ ).



Схема 39. Схема возможного акцептирования иминобензохином радикалов роста.

Установлено, что imQ-Me не оказывает заметного влияния и на молекулярно-массовые характеристики синтезированных полимеров (табл. 64). В присутствии imQ-Me образуются полимеры с ММ, идентичными ММ ПММА, полученного на ДАК как традиционном радикальном инициаторе (**приложение 6, строки 12 и 13**). Так, при полимеризации ММА при 70°С с концентрацией imQ-Me зависимость ММ ПММА от конверсии имеет S-образный вид, как и в случае радикальной полимеризации без добавок регулятора (рис. 88 *a*). Следует отметить, что увеличение концентрации imQ-Me до 0.1 мол.% приводит к некоторому снижению ММ полимера как на начальных, так и на глубоких степенях конверсии (табл. 64).

N⁰	Концентрация imQ-Me,	<i>t</i> / ч	Конверсия/ %	$M_n \times 10^{-3}$	$M_{w} \times 10^{-3}$	Đ
	мол.%		*			
1		0.25	5	134	269	2.01
2		0.75	17	140	278	1.99
3		1.25	29	167	436	2.61
4	0.025	1.33	36	196	556	2.84
5		1.50	54	244	1068	4.36
6		2.25	78	276	1618	5.86
7		3.00	90	297	1801	6.02
8		0.25	5	135	262	1.93
9		1.00	19	133	260	1.97
10	0.05	1.25	30	163	344	2.11
11	0.03	1.50	46	211	606	2.88
12		1.67	76	260	1221	4.69
13		3.00	86	285	1486	5.81
14		0.25	5	118	214	1.81
15		0.83	16	130	258	1.88
16	0.1	1.50	29	143	309	2.16
17	0.1	1.58	47	201	646	3.21
18		1.83	77	251	1172	4.67
19		2.33	78	258	1411	5.46

**Таблица 64.** Молекулярно-массовые характеристики ПММА, синтезированного в присутствии imQ-Me и инициатора ДАК (0.1 мол. %), температура 70°С.

Однако зависимость MM от конверсии имеет аналогичный вид, что и в случае синтеза полимеров в присутствии традиционного инициатора ДАК (рис. 88 *a*). Отметим, что в присутствии imQ-Me наблюдается существенное увеличение индекса полидисперсности (табл. 64), обусловленное реализацией традиционного бимолекулярного обрыва растущих цепей.

Таким образом, нами установлено, что imQ-Me не оказывает значительного влияния ни на скорость полимеризации MMA, ни на молекулярно-массовые характеристики ПMMA. Вероятно, это связано с тем, что imQ-Me, не способен обратимо акцептировать растущие радикалы (схема 39) и выступать в качестве регулятора полимеризации, а претерпевает необратимые превращения, приводящие к образованию соединений, относящихся к классу феноксазинов [553]. Образовавшийся димер также является нестабильным и легко вступает в дальнейшие превращения. О протекании подобных реакций в среде MMA в выбранных нами условиях свидетельствует обесцвечивание реакционной среды в процессе полимеризации MMA.

В целом несущественное влияние imQ-Me на полимеризацию MMA позволяет исключить его влияние как лиганда при исследовании закономерностей данного процесса в присутствии комплекса кобальта Co(ISQ-Me)<sub>2</sub>, содержащего в своем составе imQ-Me. Сопоставление закономерностей полимеризации MMA в идентичных условиях в присутствии imQ-Me и Co(ISQ-Me)<sub>2</sub> свидетельствует об определяющем влиянии атома металла на процесс полимеризации.

*Роль иминобензосемихинонового комплекса кобальта при полимеризации ММА в реакции β-гидридного переноса.* Поскольку при полимеризации метакриловых мономеров в присутствии комплексов кобальта в основном реализуется механизм КПЦ [210-213], представилось необходимых оценить вклад β-гидридного переноса между исследуемым комплексом кобальта и образующимися радикалами в процессе полимеризации ММА, который играет ключевую роль в КПЦ.

В работе [547] нами была определена эффективная константа передачи цепи на  $Co(ISQ-Me)_2$  двумя различными методами: методом Майо и методом линеризации распределения макромолекул по длине цепи. Определенные нами значения константы передачи цепи на *о*-иминобензосемихиноновый комплекс кобальта при полимеризации ММА при температуре 70°C по данным методам имеют одинаковый порядок и сопоставимы в пределах ошибки эксперимента (табл. 65). Следует отметить, что полученное значение константы передачи цепи на Co(ISQ-Me)<sub>2</sub> при полимеризации ММА существенно отличается от значений констант передачи цепи на порфириновые и оксимовые комплексы кобальта [554-555], но сопоставимо со значением передачи цепи на меркаптаны (табл. 65).

Соединение	C <sub>T</sub>	ссылка
Мономер	1×10 <sup>-5</sup>	[359]
CBr <sub>4</sub>	0.27	[359]
COBF	$38 \times 10^{3}$	[554]
Порфириновый комплекс кобальта (CoP)	3.6×10 <sup>3</sup>	[554]
C <sub>12</sub> H <sub>25</sub> SH	0.7	[555]
Co(ISQ-Me) <sub>2</sub>	0.5-0.6	[547]

Таблица 65. Константы передачи цепи при полимеризации метилметакрилата.

Таким образом, полученное значение константы передачи цепи на комплекс кобальта существенно, т.е. нельзя исключить передачу на комплекс кобальта и за счет лигандного окружения. Следует отметить известный факт влияния ряда передатчиков цепи на скорость полимеризации, в частности, в случае использования высоких концентраций меркаптанов наблюдается частичное вырождение гель-эффекта и смещение его в область более высоких конверсий [556]. Данный факт обусловлен снижением ММ полимеров, которое отражается на

стадии автоускорения. В связи с этим, нам представилось необходимым исследовать влияние  $C_{12}H_{25}SH$ , имеющего практически равную константу передачи цепи с Co(ISQ-Me)<sub>2</sub> (табл. 65), в идентичных условиях. Анализ закономерностей полимеризации MMA в присутствии таких регулирующих агентов как  $C_{12}H_{25}SH$  и Co(ISQ-Me)<sub>2</sub> свидетельствует о значимом влиянии атома металла и лигандного окружения комплекса кобальта на механизм реакции. Так, введение додецилмеркаптана в процесс полимеризации MMA в количествах, соизмеримых с количествами комплекса кобальта, в отличие от последнего не оказывает влияния на скорость полимеризации MMA (рис. 86  $\delta$ ). Четырехкратное увеличение количества додецилмеркаптана, т.е. до концентрации, сопоставимой с концентрацией инициатора, также не приводит к уменьшению скорости на стадии автоускорения (рис. 86  $\delta$ ).

Различно и влияние додецилмеркаптана и комплекса кобальта на молекулярно-массовые характеристики ПММА (рис. 92, табл. 66). Меркаптаны являются классическими передатчиками цепи и участвуют в процессе полимеризации по схеме 40:

 $\dots P^{\bullet} + HS - R \longrightarrow \dots P - H + R - S^{\bullet}$   $R - S^{\bullet} + M \longrightarrow R - S - M^{\bullet}$ 

Схема 40. Схема передачи цепи на меркаптаны.

При введении додецилмеркаптана в низких концентрациях наблюдается существенное снижение ММ ПММА по сравнению с полимером, синтезируемым на классическом инициаторе ДАК (ММ ПММА = 465 000 Da, конверсия 92%). При этом ММ остается постоянной в области конверсий до 25%, а на более высоких степенях превращения мономера проявляется рост ММ (рис. 92, кривая 2) в отличие от полимеризации с участием комплекса кобальта. Увеличение концентрации C<sub>12</sub>H<sub>25</sub>SH приводит к большему влиянию агента на молекулярно-массовые характеристики ПММА. Так, использование додецилмеркаптана в высоких концентрациях позволяет получать полимер с более низкой и постоянной ММ независимо от степени превращения мономера (рис. 92, кривая 3). Аналогично различно влияние C<sub>12</sub>H<sub>25</sub>SH и Co(ISQ-Me)<sub>2</sub> на коэффициенты полидисперсности. В случае синтеза полимеров в концентрации меркаптана, сопоставимой с концентрацией комплекса кобальта, полидисперсности синтезированных образцов на глубоких коэффициенты степенях превращения мономера имеют высокие значения (табл. 66). Лишь четырехкратное увеличение концентрации додецилмеркаптана по сравнению с комплексом кобальта позволяет достичь аналогичного влияния на молекулярно-массовые характеристики ПММА (табл. 66).

**Таблица 66.** Полидисперсность ПММА, синтезированного в присутствии 0.1 мол.% ДАК и C<sub>12</sub>H<sub>25</sub>SH. Температура синтеза полимера 70°C

№ п.п.	Концентрация С <sub>12</sub> Н <sub>25</sub> SH/ мол.%	Конверсия/ %	Đ
1		13	2.08
2	0.025	47	2.65
3	0.023	58	2.91
4		91	3.10
5		10	2.22
6	0.1	47	1.95
7	0.1	63	2.03
8		91	2.04



Рис. 92. Зависимость среднечисленной ММ ПММА, полученного в присутствии 0.1 мол.% ДАК, от конверсии. T=70°C.  $I - \text{Co}(\text{ISQ-Me})_2 (0.025 \text{ мол.}\%); 2 - \text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{SH} (0.025 \text{ мол.}\%); 3 - \text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{SH} (0.1 \text{ мол.}\%).$ 

Таким образом, сравнение кинетических данных полимеризации ММА в присутствии Co(ISQ-Me)<sub>2</sub> и C<sub>12</sub>H<sub>25</sub>SH и молекулярно-массовых характеристик полимеров показало, что влияние комплекса кобальта вероятнее всего обусловлено не передачей цепи, а его взаимодействием с радикалом роста с образованием пятикоординационного комплекса **1** (схема 38).

С другой стороны, наиболее четким критерием отсутствия каталитической передачи цепи в присутствии иминобензосемихинонового комплекса кобальта будет отсутствие β-Н переноса атома водорода между образующимся в результате распада ДАК цианизопропильным радикалом, либо радикалом роста (схема 38, направление КПЦ и образование аминофенолята 3). С целью наиболее однозначного установления механизма полимеризации ММА в присутствии Co(ISQ-Me)<sub>2</sub> нами проведен ряд экспериментов.

Взаимодействие металлцентрированного радикала с цианизопропильным радикалом может происходить с образованием на начальном этапе радикальной пары  $[(L)_2Co \bullet C(CN)Me_2]$  в клетке растворителя. В дальнейшем эта радикальная пара может: 1) обратимо распасться с образованием первоначального комплекса кобальта и цианизопропильного радикала; 2) прореагировать с образованием пятикоординационного комплекса кобальта, содержащего углеродцентрированный радикалв своем составе (образование связи Co – C); 3) претерпеть распад с отрывом атома водорода (H) от цианизопропильного радикала с образованием гидрида кобальта и олефина:

 $(L)_2Co++C(CN)Me_2 \longrightarrow [(L)_2Co+C(CN)Me_2] \longrightarrow (L)_2Co+C(CN)Me_2$ (L)\_2Co++CH<sub>2</sub>=C(CN)Me Схема 41. Возможные пути взаимодействия комплексов кобальта с цианизопропильным радикалом. Нами проведён модельный эксперимент по возможности образования гидридного или алкилсодержащего пятикоординационных комплексов кобальта при реакции Co(ISQ-Me)<sub>2</sub> с ДАК при соотношении 1 : 1 в среде бензола. Реагенты выдерживались в течение более десяти периодов полураспада инициатора при 70°C (85 часов соответственно). Выделенные продукты были охарактеризованы различными методами (ИК-спектроскопии, ЭСП, РФА и MALDI-TOF).

Так, исходный Со(ISQ-Me)<sub>2</sub> и продукт взаимодействия с ДАК в среде бензола имеют практически идентичные ИК-спектры (**приложение 20**). Наличие *о*-иминобензохиноновых лигандов в комплексах определяется по характерному набору полос в интервале 700 – 1600 см<sup>-1</sup>. Присутствуют полосы 1595 и 1540 см<sup>-1</sup>, соответствующие валентным колебаниям С=С (аром.); 1400 и 1365 см<sup>-1</sup> – деформационным колебаниям метильных групп (в том числе и CH<sub>3</sub>-фрагмента *трет*-бутильной группы); полоса 1265 см<sup>-1</sup> скелетных колебаний *трет*-бутильной группы; полосы 912 и 765 см<sup>-1</sup> внеплоскостных деформационных колебаний С—Н изолированных ароматических атомов водорода и трех смежных атомов водорода соответственно. Особенностью ИК-спектров Co(ISQ-Me)<sub>2</sub> является наличие полосы валентных колебаний полуторных одинарных связей С—О и С—N при 1450-1500 см<sup>-1</sup> и интенсивных полос колебаний при 1140-1150 и 1100-1110 см<sup>-1</sup>. По данным ИК-спектроскопии никаких доказательств образования пятикоординационного комплекса кобальта не обнаружено.

Аналогичные данные получены на основании анализа электронных спектров поглощения (ЭСП) исходного Co(ISQ-Me)<sub>2</sub> и продукта реакции Co(ISQ-Me)<sub>2</sub> с ДАК, которые содержат практически идентичные серии полос поглощения: 660-670 нм и 890-900 нм (**приложение 19**). Рентгенодифракционные спектры Co(ISQ-Me)<sub>2</sub> и продукта реакции комплекса с ДАК представлены в **приложении 21**. По практически полному совпадению углов дифракционных максимумов на двух рентгенограммах можно сделать вывод, что взаимодействия комплекса кобальта с ДАК не происходит. Дифракционная картина продукта реакции свидетельствует об одновременном наличии комплекса кобальта и продуктов распада исходных соединений, характеризующихся следующими значениями углов дифракционных максимумов:  $2\theta = 14.26^\circ$ ,  $16.80^\circ$ ,  $17.30^\circ$ ,  $28.88^\circ$ . Анализ методом MALDI-TOF продуктов взаимодействия Co(ISQ-Me)<sub>2</sub> с ДАК как в среде бензола, так и при полимеризации, выделенного по окончании процесса в результате неоднократного переосаждения полимера, свидетельствует об их идентичности исходному комплексу кобальта (**приложение 22**).

Четырехкоординационный комплекс кобальта является парамагнитным. Спиновое состояние кобальта *S*=1/2, при этом спин каждого *о*-иминобензосемихинолятного лиганда равен 1/2. Магнитные свойства Co(ISQ-Me)<sub>2</sub> определяются обменным взаимодействием металл–ISQ и антиферромагнитным обменом лиганд–лиганд. Анизотропный спектр ЭПР, зафиксированный

для 0.025 мол.% раствора комплекса кобальта в толуоле при 180 К, имеет следующие параметры:  $g_{II} = 3.026$  и  $g_{\perp} = 2.015$ . При регистрации спектров ЭПР для системы [0.025 мол.% Co(ISQ-Me)<sub>2</sub> – 0.1 мол.% ДАК – толуол] наблюдали сигнал идентичной интенсивности. Данный факт свидетельствует об отсутствии взаимодействия комплекса кобальта и ДАК с образованием диамагнитного пятикоординационного комплекса.

Таким образом, результаты проведенных выше исследований взаимодействия ДАК и Co(ISQ-Me)<sub>2</sub> методами ИК-спектроскопии, ЭСП, ЭПР, РФА и MALDI-TOF свидетельствуют о том, что образования гидридного или алкилсодержащего пятикоординационных комплексов кобальта с цианизопропильным радикалом не происходит.

Данные о полимеризации MMA в присутствии продуктов взаимодействия Co(ISQ-Me)<sub>2</sub> и ЛАК В косвенно подтверждают вывод. случае образования этот в системе пятикоординационного комплекса кобальта с цианизопропильным радикалом или гидридного комплекса кобальта возможно инициирование полимеризации ММА в результате распада пятикоординационного комплекса, либо в результате взаимодействия гидридного комплекса кобальта с молекулой мономера. Однако при выдерживании ММА в присутствии продукта реакции Co(ISQ-Me)<sub>2</sub> с ДАК в течение 82 часов при 70°С полимер не образуется.

Наиболее четкую картину о механизме полимеризации ММА в присутствии комплекса кобальта могут дать результаты исследования системы  $Co(ISQ-Me)_2 - ДАК$  в среде ММА методом ЭПР. При анализе системы 0.025 мол.%  $Co(ISQ-Me)_2 - 0.1$  мол.% ДАК в растворе толуола и ММА (объемное отношение 1 : 1) нами установлено, что интенсивность первоначального сигнала  $Co(ISQ-Me)_2$  в спектре ЭПР резко уменьшается после прогрева системы в течение часа при температуре 70°С (рис. 93 *a*). Данный факт свидетельствует об акцептировании четырехкоординационным комплексом кобальта радикалов роста с образованием диамагнитного пятикоординационного комплекса 1 (схема 38). 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 38).

Реализация механизма КПЦ с участием указанного пятикоординационного комплекса (схема 38, структура 1), на наш взгляд, является маловероятным в связи с нестабильностью гидридного комплекса кобальта с редокс-активными лигандами. Так, в среде протонных растворителей цвет комплекса Co(ISQ-Me)<sub>2</sub> изменяется с темно-синего на красно-малиновый, свидетельствующий об образовании аминофенолята. Исходя из реакционной способности Co(ISQ-Me)<sub>2</sub> в среде протонных растворителей и в мономерной среде следует ожидать перегруппировку гидридного комплекса кобальта в аминофенолят (схема 38, структура 3),



Рис. 93. а) ЭПР спектры системы Co(ISQ-Me)<sub>2</sub>+ 0.1 М ДАК+50 об.% толуол+50 об.% ММА: *1* – без прогрева; *2* – прогрев в течение часа при 70°С.
б) Спектр <sup>1</sup>Н ЯМР ПММА (*M<sub>n</sub>*=20000 *D*=1.89), синтезированного в присутствии Co(ISQ-Me)<sub>2</sub> = 0.2 мол.% и [ДАК]= 0.2 мол.% в бензоле (50:50) при T=70°С.

Подобная перегруппировка будет наблюдаться и при образовании гидрида кобальта в среде ММА. Об образовании данного комплекса будет свидетельствовать наличие характерных полос валентных колебаний связи >N-H в ИК спектре в области 3000-3200 см<sup>-1</sup>. Однако из анализа ИК-спектров в области 3000-3200 см<sup>-1</sup> на примере продукта, выделенного по окончании полимеризации ММА в присутствии Co(ISQ-Me)<sub>2</sub> (**приложение 23**), и продукта взаимодействия комплекса кобальта с ДАК, нами установлено, что полосы валентных колебаний связи >N-H в спектре не наблюдаются, что подтверждает отсутствие  $\beta$ -гидридного переноса атома водорода на комплекс кобальта, а следовательно и реализацию направления КПЩ.

Вторым критерием КПЦ при полимеризации метакриловых мономеров является наличие полимеров с ω-концевой двойной связью и атома водорода в начале цепи, как это показано на схеме 42.

$$\begin{array}{c} H-CH_{2}-CH_{3}\\ \alpha -end \end{array} \begin{bmatrix} CH_{3}\\ CH_{2}-C\\ CH_{2}-C\\ CH_{2}-C\\ CH_{3}\\ OCH_{3}\\ OCH_{3}\\ OCH_{3}\\ M-1 \end{array} \begin{bmatrix} CH_{2}\\ 0\\ CH_{2}-C\\ CH_{2}-C\\$$

Схема 42. Структура макромолекул ПММА, образованных по механизму КПЦ.

В этой связи нами методом <sup>1</sup>Н ЯМР спектроскопии и MALDI-TOF проанализированы полимеры, синтезированные с участием комплекса кобальта с редокс-активными лигандами, с различной ММ. В случае ПММА с ММ 90 000 Da не выявлено сигналов олефиновых протонов концевой винилиденовой группы (схема 38, полимер 2), проявляющихся в области 5.5 и 6.2 ppm при реализации гидридного переноса на комплекс кобальта (**приложение 24**). Подчеркнем, что именно наличие интенсивных сигналов данных протонов в ПММА, синтезированном в

присутствии порфириновых, кобалоксимовых и тиолатных комплексов кобальта, является одним из основных доказательств КПЦ [557, 558].

Однако при анализе полимера с низкой молекулярной массой (20000 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 (рис.93 б) были обнаружены концевые двойные связи. Отметим, что в этом случае использовалась концентрация комплекса кобальта, значительно превышающая концентрацию Co(ISQ-Me)<sub>2</sub>, используемую при полимеризации MMA, а также порфириновых и кабалоксимовых комплексов кобальта, выступающих в качестве передатчиков цепи. Наличие незначительного количества винилиденовых групп на конце низкомолекулярного ПММА может быть обусловлено как протеканием β-гидридного переноса на комплекс кобальта, так и реализацией бимолекулярного обрыва двух растущих цепей ПММА в выбранных условиях по направлению диспропорционирования. Как известно [210-213], данное направление обрыва наиболее специфично для метакриловых мономеров. С этой целью нами был получен ПММА с молекулярной массой 18100 Da в присутствии 2.0 мол.% ДАК в бензоле (соотношение растворителя к мономеру 50:50) при Т=70°С. Установлено, что и в случае ПММА, полученного на классическом инициаторе, также присутствуют двойные связи на конце цепи макромолекулы (приложение 9). Следует отметить, что при использовании таких известных передатчиков цепи как порфирины и кобалоксимы кобальта, низкомолекулярные полимеры получаются при гораздо меньшем содержании данных комплексов и с более высоким содержанием двойных связей на конце ПММА, о чем свидетельствует большая интенсивность сигналов в области 5.0 - 6.5 ppm [557, 558].

Методом ЯМР-спектроскопии нами исследована структура ПММА, синтезированного в присутствии Co(ISQ-Me)<sub>2</sub>. Тактичность образца ПММА в данном случае (отношение синдиотактичных, гетеротактичных и изотактичных звеньев соответственно 53:34:13) аналогична тактичности образца ПММА, полученного на классическом инициаторе ДАК (соотношение 54:32:14). ПММА, полученный в присутствии инициирующей системы с участием Co(ISQ-Me)<sub>2</sub>, имеет атактическое строение.

Низкомолекулярная область спектра и общий спектр MALDI-TOF полимера, полученного с использованием системы на основе Co(ISQ-Me)<sub>2</sub>, представлены на рис. 94. Как видно, на спектрах наблюдается набор однотипных сигналов, свидетельствующих об одинаковых концевых группах полимерной цепочки. Спектр MALDI-TOF низкомолекулярной области полимера состоит из серии единичных пиков, соответствующих полимеру со структурой, отраженной на рис. рис. 94. Это аддукт Na<sup>+</sup> с полимерным радикалом, состоящим из определенного количества звеньев мономера (n) и цианизопропильного радикала [n(100.12)+68+23].



**Рис. 94.** Спектры MALDI-TOF ПММА (*M<sub>n</sub>*=20000 *Đ*=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°C.

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 (схема 43):

Схема 43. Схема инициирования по механизму КПЦ.

В нашем случае из анализа MALDI-TOF-спектра ПММА следует, что все цепи полимера содержат цианизопропильный радикал. Этот факт, как данные ИК-спектроскопии, свидетельствует о том, что осуществление β-гидридного переноса от радикала инициатора к комплексу кобальта не является превалирующим направлением. Продукты сочетания растущих радикалов с Co(ISQ-Me)<sub>2</sub>, 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 [559]. Результаты анализа продукта, выделенного по окончании процесса полимеризации в присутствии Co(ISQ-Me)<sub>2</sub> в результате
неоднократного переосаждения полимера, свидетельствуют об его идентичности исходному комплексу кобальта (**приложение 22**), что также косвенно указывает на лабильность связи С– Со и распаде аддукта с образованием исходного комплекса.

Кроме того, нами проведен ТГ анализ образцов ПММА, синтезированных в присутствии  $2 \times 10^{-3}$  М Co(ISQ-Me)<sub>2</sub> и  $2 \times 10^{-2}$  М ДАК в среде бензола и сравнен с деструкцией ПММА, полученного традиционным методом радикальной полимеризации на ДАК. Дифференциальные кривые ТГА представлены на рис. 95.



**Рис. 95.** Дифференциальные кривые ТГА образцов ПММА, синтезированного при T=70°С, ДАК  $2 \times 10^{-2}$  М в среде бензола 50:50 объм. %. *I* – в отсутствие комплекса кобальта  $M_n = 50300$  Da, D=1.82, *2* - в присутствии  $0.2 \times 10^{-3}$  M Co(ISQ-Me)<sub>2</sub>  $M_n=44100$  Da, D=1.84, *3* – ПММА-*б*-ПС, синтезированный при 70°С на МИ1,  $M_n = 223000$  Da, D=2.10.

Установлено, что ПММА, синтезированный в присутствии ДАК, имеет две области разложения: от 250-320 и >320°С. Первая область распада, соответствующая ~ 40 % потери массы полимера, характеризуется разрушением полимеров за счет наличия в цепи концевых двойных связей. ТГ-кривые образца, полученного в присутствии Co(ISQ-Me)<sub>2</sub>, указывают на то, что также наблюдается двустадийное разложение полимера, однако, наблюдается лишь 10% распад полимера за счет наличия концевых двойных связей в молекуле. Данный факт свидетельствует о том, 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. Температура начала разложения полимера (определяли при 2%-ной степени разложения), для образца ПММА, синтезированный с участием Co(ISQ-Me)<sub>2</sub>, начинает разлагаться при более высокой температуре – 281°С. Нами показано, что наличие в полимера остаточных количеств катализатора приводит к снижению температуры начала разложения образца до

263°С, но в целом деструкция ППМА протекает аналогично очищенному образцу. Анализ ТГкривой блок-сополимера свидетельствует, что введение звеньев СТ в полимер приводит к возрастанию термической устойчивости образца. Температура начала разложения ПММА-*6*-ПС составляет 320°С.

Анализ деструкции ПММА, полученного с участием комплекса кобальта с редоксактивным лигандом, свидетельствует о том, что в данных полимерах содержится меньше концевых двойных связей, чем в случае традиционного радикального синтеза полимеров. Данные ТГА подтверждают предыдущие результаты, свидетельствующие о минимальном вкладе  $\beta$  - гидридного переноса с участием комплекса кобальта с редокс-активными лигандами, т.е. реализации КПЩ механизма. Подчеркнем, что в случае синтеза ПММА в присутствии агентов КПЩ, например, порфириновых комплексов кобальта образуются только полимеры с концевыми двойными связями, термодеструкция макромолекул начинается при 255°C и протекает на 100% до 300°C [560].

В целом проведенные исследования демонстрируют, что в случае использования иминобензосемихинонового комплекса кобальта при полимеризации ММА в отличие от известных порфириновых и кобалоксимовых комплексов, процессы  $\beta$ -гидридного переноса атома на инициирующий и растущий радикалы минимизированы. Учитывая полученные данные и реакционную способность о-иминобензосемихинонового комплекса кобальта, реализация механизма КПЦ с участием образующегося в полимеризационной среде гидридного пятикоординационного комплекса представляется маловероятной. Так, в случае образования гидридного комплекса кобальта в данных условиях должна протекать его перегруппировка в аминофенолят 3 (схема 38). Линейный рост ММ полимера с конверсией и достаточно низкие значения коэффициентов полидисперсности синтезированных образцов могут быть обусловлены протеканием процессов обратимого ингибирования или вырожденной передачи цепи.

Соотношение процессов обратимого взаимодействия и вырожденной передачи цепи при полимеризации MMA в присутствии иминобензосемихинонового комплекса кобальта. В работах [203, 223, 224] на примере полимеризации ВА показано, что введение в полимеризационную систему наряду с комплексом кобальта доноров электронной плотности приводит к изменению механизма с вырожденной передачи цепи (DT) на обратимое ингибирование. С целью выявления роли вырожденной передачи цепи при полимеризации MMA в присутствии иминобензосемихинонового комплекса кобальта нами была детально проанализирована кинетика полимеризации MMA при различных концентрациях ДАК при температурах 70°C и 90°C, а также исследовано влияние на кинетику полимеризации и

254

молекулярно-массовые характеристики полимеров добавок аминов пиридина (**Py**) и *трет*бутиламина (<sup>t</sup>**BuNH**<sub>2</sub>) как электронодоноров.

В случае протекания полимеризации по механизму обратимого ингибирования эффективная константа скорости полимеризации будет описываться уравнением (8) и не будет зависеть от концентрации инициирующих радикалов. С другой стороны, при реализации механизма DT эффективная константа скорости полимеризации, как и в случае традиционной радикальной полимеризации, будет определяться по уравнению (9).

$$k_{p}^{app} = k_{p} \frac{k_{a} [P - Co^{II}]}{k_{d} [Co^{II}]}$$
(8)

$$k_p^{app} = k_p \left(\frac{fk_i[I]}{2k_t}\right)^{0.5} \tag{9},$$

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.

В табл. 67 и 68 приведены результаты синтеза ПММА при различных концентрациях ДАК в отсутствие и присутствии аминов, различной температуре и неизменном содержании бис-(*о*-иминосемихинолятного) комплекса кобальта. Введение аминов не оказывает значительного влияния на молекулярно-массовые характеристики ПММА, несмотря на установленное взаимодействие комплекса кобальта с пиридином в инертных растворителях. Значения ММ в большей степени определяются наличием в системе Co(ISQ-Me)<sub>2</sub> и концентрацией ДАК. При этом наблюдается незначительная тенденция к уменьшению коэффициента полидисперсности полимеров, синтезированных в присутствии аминов, особенно пиридина (табл. 67 и 68).

Как видно из представленных полулогарифмических кинетических зависимостей полимеризации MMA (рис. 96 *a*), введение в систему Co(ISQ-Me)<sub>2</sub> приводит к ингибированию процесса и увеличению общего времени полимеризации. При этом с ростом концентрации инициатора значительно повышается скорость и уменьшается время достижения предельных конверсий. Для систем с комплексом кобальта при 70°C наблюдается линейная зависимость Ln[M]<sub>0</sub>/[M] от времени. Следует отметить, что введение аминов не оказывает существенного влияния на кинетические закономерности полимеризации при различных температурах (табл. 67, 68, рис. 96  $\delta$ ). За приблизительно равные промежутки времени конверсия MMA практически одинакова, независимо от природы введенного амина. В случае увеличения концентрации инициатора наблюдаются аналогичные закономерности, что и при наличии лишь комплекса кобальта в системе.

N⁰	Концентрация ДАК/ мол. %	Амин	<i>t</i> / ч	Конверсия/ %	$M_n \times 10^{-3}$	Đ
1			2.2	9	134	1.91
2	0.025	-	5.0	20	142	1.84
3			40.0	50	172	1.96
4			2.0	8	137	1.86
5	0.025	<sup>t</sup> BuNH <sub>2</sub>	5.0	21	138	1.90
6			8.0	26	143	1.89
7			20.0	42	160	1.84
8			5.0	23	143	1.83
9	0.025	Dy	8.0	27	155	1.79
10		Гу	14.0	41	183	1.74
11			20.0	48	194	1.69
12			1.1	9	114	1.83
13	0.05		2.0	16	129	2.02
14		-	7.0	39	139	1.90
15			10.0	55	140	1.86
16			3.0	21	106	1.80
17	0.05	<sup>t</sup> BuNH <sub>2</sub>	5.0	30	113	1.84
18			7.0	40	140	1.88
19			10.2	57	147	1.83
20			2.0	19	119	1.84
21	0.05	р	3.0	23	135	1.81
22		Ру	5.0	33	138	1.77
23			10.0	53	147	1.79

**Таблица 67.** Молекулярно-массовые характеристики ПММА, синтезированного в присутствии 0.025 мол. % Со(ISQ-Me)<sub>2</sub> и 0.5 мол. % аминов. Температура 70°С.

**Таблица 68.** Молекулярно-массовые характеристики ПММА, синтезированного в присутствии 0.025 мол. % Со(ISQ-Me)<sub>2</sub> и 0.5 мол. % аминов. Температура 90°С.

	Концентрация					
N⁰	ДАЌ/	Амин	t/ ч	Конверсия/ %	$M_{n} \times 10^{-3}$	Đ
	мол.%					
1			0.3	10	89	1.93
2	0.025		0.5	17	99	1.82
3		-	2.5	36	100	1.99
4			20.0	36	105	1.95
5			0.3	10	91	1.88
6			0.5	17	93	1.88
7	0.025	<sup>t</sup> BuNH <sub>2</sub>	1.0	24	96	1.86
8			5.0	31	103	1.99
9			20.0	34	108	1.99
10			0.3	18	74	2.11
11			0.5	29	76	2.23
12	0.05	-	1.0	45	83	2.11
13			2.0	55	94	2.01
14			5.0	68	112	2.15
15			0.3	18	74	1.97
16			0.5	27	75	1.87
17	0.05	<sup>t</sup> BuNH <sub>2</sub>	1.0	41	86	2.04
18			2.0	51	92	1.99
19			5.0	66	126	2.10



Рис. 96. а) Полулогарифмические кинетические зависимости полимеризации ПММА при 70°С в массе мономера. Концентрация: в отсутствие Co(ISQ-Me)<sub>2</sub> (1); Co(ISQ-Me)<sub>2</sub>= 0.025 мол.%, (2, 3, 4), ДАК=0.1мол.% (1, 2), 0.05 мол.% (3), 0.025мол.% (4).
б) Полулогарифмические кинетические зависимости полимеризации ПММА при 70°С в присутствии 0.025 мол.% ДАК, 0.025 мол.% Co(ISQ-Me)<sub>2</sub> (0) и 0.5мол.% <sup>t</sup>BuNH<sub>2</sub> (•), 0.5мол.% C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>N (▲).

В присутствии Co(ISQ-Me)<sub>2</sub> скорость реакции имеет первый порядок по мономеру, а концентрация радикалов роста остается постоянной в течение всего процесса. По тангенсу угла наклона были рассчитаны значения эффективных констант скоростей полимеризации и найдены их отношения при различных концентрациях ДАК (табл. 69).

№ пп	Условия	[ДАК] <sub>1</sub> / [ДАК] <sub>2</sub> , моль/л	$\frac{k_1^{app}}{k_2^{app}}$ meopem.	$rac{k_1^{app}}{k_2^{app}}$ эксперим.	$rac{k_1^{app}}{k_2^{app}}$ эксперим.
			1.2	T=70°C	T=90°C
1	$C_{\alpha}(ISO_{M_{\alpha}})$	$1 \times 10^{-2} / 5 \times 10^{-3}$		2.0	2.0
2	$CO(1SQ-IVIE)_2$	5×10 <sup>-3</sup> /2.5×10 <sup>-3</sup>		2.0	2.1
3	$Co(ISQ-Me)_2 +$	$1 \times 10^{-2} / 5 \times 10^{-3}$	- 1 /1	2.2	2.0
4	<sup>t</sup> BuNH <sub>2</sub>	5×10 <sup>-3</sup> /2.5×10 <sup>-3</sup>	1.41	2.2	2.1
5	Co(ISQ-Me) <sub>2</sub> +	1×10 <sup>-2</sup> / 5×10 <sup>-3</sup>	-	2.0	-
6	C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> N	5×10 <sup>-3</sup> /2.5×10 <sup>-3</sup>		2.0	-

Таблица 69. Значения отношений эффективных констант скоростей при различных концентрациях ДАК.

Например, найденные значения эффективных констант скоростей полимеризации ММА в присутствии 0.025 мол. % Co(ISQ-Me)<sub>2</sub> и концентрациях ДАК 0.1 мол. % и 0.05 мол. % относятся друг к другу как  $0.4 \times 10^{-4} c^{-1}/0.2 \times 10^{-4} c^{-1}=2$ . Рассчитанное значение близко к теоретическому отношению эффективных констант скоростей полимеризации при допущении, что процесс протекает по механизму 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 (уравнения 8 и 9). Подчеркнем, что процесс полимеризации ММА в присутствии Co(ISQ-Me)<sub>2</sub> при различных концентрациях ДАК как в присутствии аминов, так и без них протекает до различных предельных конверсий. При этом увеличение концентрации ДАК приводит к увеличению предельной степени конверсии. Данный факт также свидетельствует в пользу реализации механизма DT.

В целом полученные данные свидетельствуют о том, что в случае комплексов кобальта, содержащих о-иминобензосемихиноновый лиганд, полимеризация ММА в основном реализуется по механизму DT. Следует отметить, что нельзя полностью исключить возможность реализации обратимого ингибирования и β-гидридного переноса атома водорода к комплексу кобальта, приводящего к необратимому обрыву растущих цепей. То есть реализация данных Именно возможна частичная направлений. наличие о-иминобензосемихинолятных лигандов в металлокомплексе, способных к одноэлектронным редокс-переходам, обуславливают 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. Такое изменение механизма при замене лиганда в комплексе кобальта имеет важное значение при выборе регуляторов полимеризации ММА и, следовательно, для повышения селективности процессов функционализации полимеров.

## 2.4.1.3. Комплексы кобальта и марганца с пространственно-затрудненным редоксактивными лигандами в качестве катализаторов полимеризации метилметакрилата и акрилонитрила с переносом атома

Комплекс кобальта в полимеризации метилметакрилата с переносом атома. Нами впервые предложены инициирующие системы на основе Co(ISQ-Me)<sub>2</sub> для полимеризации MMA в условиях ATRP. Осуществление подобных реакций в мономерных средах основывается на возможности формирования пятикоординационного хлорсодержащего комплекса кобальта из четырехкоординационного Co(ISQ-Me)<sub>2</sub> в присутствии хлористого метилена под действием УФ [529]. По данным циклической вольтамперометрии [561] комплекс характеризуется двумя последовательными обратимыми одноэлектронными стадиями восстановления и двумя последовательными стадиями окисления. Авторами отмечается, что электрохимические потенциалы данного комплекса близки к аналогичным параметрам трис[4,6-ди-*трет*-бутил-Nфенил-о-иминобензо-семихиноно]кобальта(III), для которого также характерно наличие обратимых стадий одноэлектронного переноса. Данный факт указывает на незначительное влияние валентного состояния металла и косвенно свидетельствует в пользу вовлечения лигандного окружения комплексов в редокс-процессы.

В качестве инициаторов полимеризации по механизму с переносом атома были выбраны галогенпроизводные углеводородов различного строения: хлористый амил – amylCl, бромистый изоамил – amyl<sup>i</sup>Br, йодистый изоамил – amyl<sup>i</sup>I, хлористый метилен - CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, четыреххлористый углерод - CCl<sub>4</sub> и этил-2-бромоизобутират - ЭБИБ. Влияние природы инициатора и условий полимеризации на выход ПММА и его молекулярно-массовые характеристики приведено в табл. 70. Как следует из представленных данных, системы на основе амильных галогенпроизводных, а также хлористого метилена практически не 50-90°C. инициируют полимеризацию MMA в температурном интервале Процесс полимеризации в присутствии предложенных систем реализуется лишь под воздействием УФоблучения, приводящего к разрыву связи C-Hal, однако даже в этих условиях эффективность инициирования невысокая (f=0.08-0.13).

В рассматриваемом ряду галогенпроизводных углеводородов наиболее активными оказались CCl<sub>4</sub> и ЭБИБ (табл. 70). При этом процесс полимеризации протекает медленно и прекращается на определенной степени превращения мономера. Очевидно, что в отличие от классических систем ATRP на основе комплексов меди, рутения, железа, никеля [46-52] взаимодействие галогенпроизводных с иминобензосемихиноновым комплексом кобальта протекает необратимо (схема 44, направление 1).



Схема 44. Взаимодействие комплекса кобальта с галогенуглеводородами.

Результаты исследования спектрофотометрическим методом подтверждают вышеописанную специфику полимеризации ММА в присутствии указанных систем (**приложение 25**). Так, Co(ISQ-Me)<sub>2</sub> имеет плоскоквадратное строение, а между анионрадикальными лигандами достигается сильное внутримолекулярное антиферромагнитное взаимодействие. Отличительной особенностью четырехкоординационного комплекса кобальта

№ п.п	Комплекс	Инициатор	Амин	Условия	<i>t</i> /ч	Конверсия/ %	$M_n \times 10^{-3}$	$M_{n th} \times 10^{-3}$	ſª	Đ
1	Co(ISQ-Me) <sub>2</sub>	amylCl	-	30℃, УФ	200	84	263	34	0.13	2.27
2			-	70°C	200	1	-	-	-	-
3	Co(ISQ-Me) <sub>2</sub>	amyl <sup>i</sup> Br	-	30℃, УФ	200	85	280	34	0.12	2.34
4			-	70°C	200	1	-	-	-	-
5	Co(ISQ-Me) <sub>2</sub>	amyl <sup>i</sup> I	-	30℃, УФ	200	46	242	19	0.08	2.30
6			-	50 - 70°C	200	пол	имер н	не обрат	зуется	
7			-	90°C	200	3	-	-	-	-
8	Co(ISQ-Me) <sub>2</sub>	$CH_2Cl_2$	-	30℃, УФ	200	56	224	23	0.10	2.03
9			-	50 - 90°C	200	ПОЛ	имер н	не обрат	зуется	
10	Co(ISQ-Me) <sub>2</sub>	$CCl_4$	-	30℃, УФ	200	20	135	8	0.06	1.87
11			-	50°C	200	42	24	17	0.71	1.88
12			-	70°C	200	33	19	13	0.68	1.68
13			-	90°C	200	35	15	14	0.93	1.87
14			$\mathrm{Bu}^{\mathrm{t}}\mathrm{NH}_{2}$	30℃, УФ	130	81	42	32	0.76	3.67
15			$\mathrm{Bu}^{\mathrm{t}}\mathrm{NH}_{2}$	50°C	80	73	40	29	0.73	1.78
16			$\mathrm{Bu}^{\mathrm{t}}\mathrm{NH}_{2}$	70°C	30	94	46	38	0.83	1.50
17			$\mathrm{Bu}^{\mathrm{t}}\mathrm{NH}_{2}$	90°C	20	97	47	39	0.83	1.55
18			Ру	50°C	100	57	30	23	0.77	1.80
19			Ру	70°C	80	76	40	31	0.78	2.43
20			Ру	90°C	50	63	44	25	0.55	5.07
21	Co(ISQ-Me) <sub>2</sub>	ЭБИБ	-	30℃, УФ	160	62	58	25	0.43	1.67
22			-	50°C	50	16	46	7	0.15	1.57
23			-	70°C	200	29	31	12	0.34	1.65
24			-	90°C	200	23	21	9	0.43	1.95
25			$\mathrm{Bu}^{\mathrm{t}}\mathrm{NH}_{2}$	30℃, УФ	110	77	67	31	0.46	1.55
26			$\operatorname{Bu}^t\!\operatorname{NH}_2$	50°C	36	91	62	37	0.57	1.56
27			$\mathrm{Bu}^{\mathrm{t}}\mathrm{NH}_{2}$	70°C	24	95	51	38	0.75	1.47
28			$\operatorname{Bu}^t\!\operatorname{NH}_2$	90°C	12	98	47	39	0.83	1.57
29			Ру	50°C	100	43	43	17	0.40	1.56
30			Ру	70°C	100	47	38	19	0.50	2.55
31			Ру	90°C	100	43	39	17	0.45	4.82
32	Mn(ISQ-Pr <sup>i</sup> )	CCl <sub>4</sub>	-	70°C	12	17	165	7	0.04	2.04
33	(AP-Pr <sup>i</sup> )		-	70°C	60	26	189	11	0.06	2.94
34			-	90°C	28	30	236	12	0.05	4.32
35			Bu <sup>t</sup> NH <sub>2</sub>	70°C	12	46	142	19	0.13	3.36
36			Et <sub>2</sub> NH	70°C	12	84	100	34	0.34	1.65
37			Et <sub>3</sub> N	70°C	12	33	196	13	0.07	3.92
38			Ру	70°C	12	31	177	13	0.07	3.92

**Таблица 70.** Влияние комплексов переходных металлов с редокс-активными лигандами и условий полимеризации ММА на общую скорость образования полимеров и их молекулярно-массовые характеристики. Концентрация комплексов 0.025 мол.%, инициаторов 0.25 мол.% и аминов 0.5 мол.%.

 ${}^{a}f$  - эффективность инициирования, рассчитанная по формуле:  $f = M_{n th}/M_{n}$ .

Co(ISQ-Me)<sub>2</sub> является наличие в видимой области спектра максимумов поглощения, отвечающих спин-разрешенному переносу заряда между парамагнитным лигандом и металлом (LMCT) при 670 нм, а также спин- и диполь-разрешенным переходам между двумя лигандами (LLCT) при 900 нм. Согласно данным РСА [529] пятикоординационный комплекс CoCl(ISQ-Me)<sub>2</sub> имеет геометрию искаженной квадратной пирамиды. Хелатно-связанные с центральным атомом металла о-иминобензосемихиноновые лиганды образуют основание пирамиды, а атом галогена занимает апикальное положение. Для комплекса кобальта CoCl(ISQ-Me)<sub>2</sub> в спектрах наблюдается очень интенсивная полоса поглощения с максимумом при 660 – 670 нм, соответствующая переносу заряда между лигандом и металлом (LMCT) и поглощение в диапазоне 750-870 нм, но при этом нет никаких полос поглощения выше 870 нм [529]. Как видно из данных, приведенных в приложении 25, в случае CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> пятикоординационный комплекс кобальта формируется в незначительном количестве, на что указывает малое отличие спектра продукта реакции  $CH_2Cl_2 c Co(ISQ-Me)_2$  от спектра исходного комплекса кобальта. В случае систем с амильными галогенпроизводными наблюдаются аналогичные результаты. Напротив, CCl<sub>4</sub> и ЭБИБ взаимодействуют с Co(ISQ-Me)<sub>2</sub> с образованием пятикоординационных комплексов - CoCl(ISQ-Me)<sub>2</sub> и CoBr(ISQ-Me)<sub>2</sub> (приложении 25).

Следует отметить, что процесс ATRP на различных кобальтовых катализаторах достаточно долгое время был неосуществим из-за необратимого перехода комплексов кобальта из низшей степени окисления в высшую. Известно, что окислительно-восстановительный потенциал соединений кобальта сильно зависит от лигандного окружения. Так, при отсутствии лигандов у кобальта высокий окислительно-восстановительный потенциал ( $E_{Co+3/Co+2}=1.82$  V). Например, после комплексообразования с аммиаком окислительно-восстановительный потенциал комплекса Co(NH<sub>3</sub>)<sub>6</sub><sup>3+</sup> значительно уменьшается с 1.82 до 0.10 V [562]. С целью изменения окислительно-восстановительного потенциала соединений кобальта и увеличения его эффективности как контролирующего агента при полимеризации MMA авторами [541, 542] вводился трис-[2-(диметиламино)этил]амин. В данной работе в качестве активирующих добавок для проведения полимеризации MMA с участием Co(ISQ-Me)<sub>2</sub> нами предложено использовать Bu<sup>t</sup>NH<sub>2</sub> и Py.

Как следует из полученных данных (табл. 70), введение Bu<sup>t</sup>NH<sub>2</sub> в системы Co(ISQ-Me)<sub>2</sub> с CCl<sub>4</sub>, либо с ЭБИБ значительно повышает общую скорость полимеризации MMA и уменьшает время достижения глубоких конверсий. Аналогичное влияние на полимеризацию MMA оказывает и Ру. Однако скорость полимеризации MMA в его присутствии существенно ниже, а в случае ЭБИБ вообще не удается достичь глубоких конверсий. Спектрофотометрическим методом для систем CCl<sub>4</sub> и ЭБИБ в присутствии изучаемых аминов подтверждено образование

пятикоординационных комплексов кобальта, как и в случае указанных инициаторов без участия аминов (**приложении 25**).

Поскольку из приведенных выше данных следует, что наиболее эффективны системы на основе комплекса кобальта с CCl<sub>4</sub> либо ЭБИБ в присутствии Bu<sup>t</sup>NH<sub>2</sub> и Ру (табл. 70), нами в дальнейшем детально проанализирована возможность реализации ATRP механизма с их участием при температуре 70°C.

Как видно из кинетических зависимостей, представленных на рис. 97, при введении Bu<sup>t</sup>NH<sub>2</sub> полимеризация на бромном инициаторе протекает с более высокой скоростью по сравнению с CCl<sub>4</sub>. Линейная зависимость ln([M]<sub>0</sub>/[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. В случае Ру наблюдается иная тенденция: в присутствии ЭБИБ скорость гораздо ниже, чем в присутствии CCl<sub>4</sub>, глубоких степеней превращения ММА достигнуть не удается. Зависимость концентрации мономера от времени для систем с участием Ру, выраженная в полулогарифмических координатах, нелинейная.



Рис. 97. Зависимость  $ln([M]_0/[M])$  от времени при полимеризации ММА в присутствии 0.025 мол.% комплексов кобальта и марганца, 0.25 мол.% галогенуглеводородов и 0.5 мол.% аминов при 70°С. Системы:  $l - Co(ISQ-Me)_2+CCl_4+Bu'NH_2$ ,  $2 - Co(ISQ-Me)_2+ЭБИБ+ Bu'NH_2$ ,  $3 - Co(ISQ-Me)_2+ CCl_4+Py$ ,  $4 - Co(ISQ-Me)_2+ЭБИБ+Py$ ,  $5 - Mn(ISQ-Pri)(AP-Pri)+CCl_4+ Et_2NH$ .

В табл. 71 представлены данные по полимеризации ММА от времени в присутствии  $Co(ISQ-Me)_2$  с  $CCl_4$  или ЭБИБ с добавлением  $Bu^tNH_2$  и Ру. Из представленных результатов следует, что в присутствии  $Bu^tNH_2$  с увеличением конверсии мономера происходит возрастание эффективности инициирования, ММ полимера и снижение коэффициента полидисперсности. Экспериментально определенные значения  $M_n$  несколько выше теоретически рассчитанных  $M_n$ , но при этом относительная разница между данными значениями сокращается с увеличением конверсии мономера (рис. 98 *a*). Кривые ММР при введении  $Bu^tNH_2$  и обоих инициаторов

имеют унимодальный вид и четко смещаются в область более высоких молекулярных масс с увеличением степени превращения MMA (рис. 99 *a*).

N⁰	Комплекс		Ununator	<i>t</i> /11	Конверсия/	$M_n \times$	$M_{n meop}$	f	Ð
П.П	KOMIIJIEKC	Амин	инициатор	1/4	%	10 <sup>-3</sup>	×10 <sup>-3</sup>	J	D
1	Co(ISQ-Me) <sub>2</sub>	Bu <sup>t</sup> NH <sub>2</sub>	$CCl_4$	1	21	19	9	0.47	2.30
2			$CCl_4$	2	25	21	10	0.48	1.91
3			$CCl_4$	6	38	28	15	0.55	1.83
4			$CCl_4$	10	63	33	25	0.76	1.72
5			$CCl_4$	14	79	37	32	0.86	1.55
6			$CCl_4$	30	94	46	38	0.83	1.50
7			ЭБИБ	1	18	28	7	0.25	1.68
8			ЭБИБ	2	28	35	11	0.31	1.57
9			ЭБИБ	4	46	38	18	0.47	1.56
10			ЭБИБ	6	56	42	22	0.52	1.52
11			ЭБИБ	8	68	42	27	0.64	1.51
12			ЭБИБ	24	95	51	38	0.75	1.47
13	Co(ISQ-Me) <sub>2</sub>	Ру	$CCl_4$	2	21	18	9	0.50	2.01
14			$CCl_4$	10	40	23	16	0.70	2.01
15			$CCl_4$	23	52	27	21	0.78	1.94
16			$CCl_4$	80	76	40	31	0.78	2.43
17			ЭБИБ	1	12	30	5	0.17	1.69
18			ЭБИБ	2	22	33	9	0.27	1.63
19			ЭБИБ	10	34	33	14	0.42	1.67
20			ЭБИБ	50	42	34	17	0.50	1.67
21			ЭБИБ	100	47	38	19	0.50	2.55
22	Mn(ISQ-Pr <sup>i</sup> )	Et <sub>2</sub> NH	CCl <sub>4</sub>	3	20	66	8	0.12	1.41
23	(AP-Pr <sup>i</sup> )		$CCl_4$	9	51	94	21	0.22	1.58
24			$CCl_4$	12	84	100	34	0.34	1.65
25			$CCl_4$	15	95	103	38	0.37	1.65

**Таблица 71.** Молекулярно-массовые характеристики ПММА, синтезированного в присутствии комплексов кобальта и марганца (0.025 мол. %), инициаторов (0.25 мол.%), и аминов (0.5 мол. %) при 70°С.



Рис. 98. Зависимость среднечисленной ММ и коэффициентов полидисперсности ПММА, синтезированных при 70°С в присутствии 0.025 мол.% Co(ISQ-Me)<sub>2</sub>, 0.5 мол.% Bu<sup>t</sup>NH<sub>2</sub> (*a*) или 0.5 мол.% Ру (*b*) и 0.25 мол.% галогенуглеводородов, от конверсии. Пунктиром обозначена  $M_{n th}$ . 1, 3 - CCl<sub>4</sub>, 2, 4 - ЭБИБ.

В случае систем на основе Ру наблюдается существенное различие в молекулярномассовых характеристиках синтезированных полимеров в зависимости от выбранного инициатора. Так, при использовании в качестве инициатора CCl<sub>4</sub>, хотя зависимость концентрации мономера от времени (рис. 97) нелинейная, наблюдается постоянный рост MM с конверсией (рис. 98  $\delta$ ) и смещение кривых молекулярно-массового распределения в область высоких молекулярных масс с увеличением степени превращения мономера (рис. 99  $\delta$ ). При этом, как и при использовании алифатического амина, эффективность инициирования возрастает (табл. 71). Однако полидисперсность ПММА в данном случае достаточно высокая и увеличивается с конверсией ( $D \approx 2.0-2.4$ ).



- **Рис. 99.** Кривые ММР ПММА, полученного при 70°С в присутствии 0.025 мол.% Со(ISQ-Me)<sub>2</sub>, 0.25 мол.% галогенуглеводородов и 0.5 мол.% аминов. Системы:
  - *a*) Co(ISQ-Me)<sub>2</sub>+ЭБИБ+Ви<sup>t</sup>NH<sub>2</sub>, конверсия (%): *1* -18, *2* 46, *3* 68, *4* 95;
  - *б*) Co(ISQ-Me)<sub>2</sub>+CCl<sub>4</sub>+Ру, конверсия (%): *1* 21, *2* 40, *3* 52, *4* 76;
  - *в*) Co(ISQ-Me)<sub>2</sub>+ЭБИБ+Ру, конверсия (%): *1* -12, *2* 34, *3* 42, *4* 47.
  - г) Кривые ММР ПММА-б-ПС, полученного при 70°С. 1 ПММА (МИ 1), синтезированный в присутствии 0.025 мол. % Co(ISQ-Me)<sub>2</sub>, 0.25 мол. % CCl<sub>4</sub> и 0.5 мол. % Bu<sup>t</sup>NH<sub>2</sub>; 2 ПММА-б-ПС, синтезированный на основании МИ 1; 3 ПММА-б-ПС, синтезированный на основании МИ 1, в присутствии дополнительного количества Bu<sup>t</sup>NH<sub>2</sub> (0.5 мол. %); 4 ПММА (МИ 2), синтезированный в присутствии 0.025 мол. % Co(ISQ-Me)<sub>2</sub>, 0.25 мол. % ЭБИБ и 0.5 мол. % Bu<sup>t</sup>NH<sub>2</sub>; 5 ПММА-б-ПС, синтезированный на основании МИ 2, в присутствии МИ 2; 6 ПММА-б-ПС, синтезированный на основании МИ 2, в присутствии дополнительного количества Bu<sup>t</sup>NH<sub>2</sub> (0.5 мол. %).

При использовании в качестве инициатора ЭБИБ введение Ру не приводит к повышению степени контроля над процессом. Эффективность инициирования данной системы на первоначальном этапе полимеризации низкая, как и в случае Co(ISQ-Me)<sub>2</sub> + ЭБИБ + Bu<sup>t</sup>NH<sub>2</sub> (табл. 71). В дальнейшем она несколько возрастает, но остается на уровне 0.5 на предельной степени превращения ММА, это свидетельствует о том, что только половина молекул инициатора дает растущие полимерные цепи.

Как следует из данных, приведенных на рис. 98 б, в присутствии системы [комплекс кобальта + ЭБИБ + Ру] линейного нарастания ММ с конверсией не происходит, более того, на предельных степенях превращения мономера наблюдается резкое возрастание полидисперсности. При этом кривые ММР на низкой конверсии имеют унимодальный вид, а на предельных степенях превращения ММА (47%) кривая имеет ярко выраженный бимодальный характер (рис. 99 в). Данный характер кривых свидетельствует о том, что при использовании указанной системы реализуется несколько механизмов полимеризации. Кроме того, перечисленные особенности полимеризации указывают на существенный вклад, побочных процессов: бимолекулярного обрыва цепей и перехода Co(ISQ-Me)<sub>2</sub> при введении Ру в координационную сферу металла В малоактивное состояние, не позволяющее взаимодействовать с более объемным инициатором ЭБИБ.

Достаточно высокая полидисперсность при применении вышеперечисленных систем на основе комплекса кобальта с редокс-активными лигандами, возможно, обусловлена протеканием реакций аминов не только с комплексом кобальта, но и с инициаторами. Следует отметить известный факт взаимодействия аминов с различными алкилгалогенидами с образованием комплекса с переносом заряда, который в дальнейшем распадается, генерируя радикалы, способные инициировать полимеризацию виниловых мономеров [563-565]. Нами была проведена «холостая» полимеризация ММА на системах CCl<sub>4</sub> и ЭБИБ в присутствии Bu<sup>t</sup>NH<sub>2</sub> и Ру (концентрация галогенуглеводородов 0.25 мол.% и аминов 0.5 мол. %, температура 70°С). Установлено, что данные системы позволяют инициировать полимеризацию ММА, но при этом образуется высокомолекулярный ПММА (M<sub>n</sub>≈3400000-3700000 в зависимости от используемой системы). При применении систем на основе Bu<sup>t</sup>NH<sub>2</sub> и различных галогенпроизводных углеводородов в отсутствие комплекса кобальта степень превращения мономера за 15 ч составляет 6-12%, что существенно ниже по сравнению с полимеризацией MMA с Co(ISQ-Me)<sub>2</sub> (табл. 71). Аналогичные данные наблюдаются и на системе с Ру и CCl<sub>4</sub> (конверсия ММА 17% за 80 ч). Однако при использовании Ру и ЭБИБ процесс полимеризации реализуется до более глубокой конверсии 36% за 80 ч, это практически соизмеримо с конверсией ММА с участием комплекса кобальта (табл. 71). Установленный факт свидетельствует о том, что побочные реакции аминов с R-X могут вносить определённый вклад в инициирование полимеризации ММА при использовании изучаемых систем.

Метолом ЯМР-спектроскопии исследована структура образнов ПММА. синтезированных в присутствии систем на основе Co(ISQ-Me)<sub>2</sub> и CCl<sub>4</sub> (соотношение синдиотактических, гетеротактических и изотактических звеньев соответственно 63:33:4),  $CCl_4+Bu^tNH_2$  (coothometue 61:34:5) и  $CCl_4+$  Ру (соотношение 60:35:5). Установлено, что ПММА, полученный в присутствии данных инициирующих систем с участием Co(ISQ-Me)<sub>2</sub>, имеет атактическое строение. Тактичность образцов ПММА в указанных случаях аналогична тактичности образца ПММА, полученного на классическом инициаторе AIBN (соотношение 60:35:5) [566]. По данным спектров <sup>1</sup>Н ЯМР анализируемых образцов ПММА установлено наличие атома хлора на конце полимерной цепи. Так, на примере спектра <sup>1</sup>Н ЯМР ПММА, синтезированного в присутствии  $Co(ISQ-Me)_2$  и  $CCl_4$  (приложение 26), отчетливо видны сдвиги протонов, находящихся при концевом хлорсодержащем звене MMA: метильной ( $a_{0}$ ), метиленовой (б<sub>ω</sub>) и метоксильной (в<sub>ω</sub>) групп.

Одной из важнейших особенностей полимеризации по механизму ATRP является способность выделенных продуктов (полимеров, содержащих концевые атомы галогена) выступать в качестве МИ. При этом введение новой порции мономера приводит к продолжению процесса, а добавление другого мономера (например, CT) позволяет получать блок-сополимеры. С целью доказательства протекания процесса полимеризации в присутствии Co(ISQ-Me)<sub>2</sub> по контролируемому механизму представилось необходимым синтезировать блок-сополимеры. Синтез сополимеров проводился при оптимальной температуре 70°C на основе МИ ПММА, полученных полимеризацией ММА при 70°C в присутствии комплекса кобальта, CCl<sub>4</sub> либо ЭБИБ с добавлением Bu<sup>t</sup>NH<sub>2</sub>.

Для количественного определения доли молекул ПММА-инициаторов, способных продолжать процесс полимеризации, методом последовательной селективной экстракции отделяли блок-сополимеры от гомополимеров: ПС экстрагировали циклогексаном, а ПММА ацетонитрилом. Как видно из данных, представленных в табл. 72, в случае синтеза ПММА-б-ПС в присутствии того количества комплекса кобальта, которое осталось после стадии получения МИ, доля блок-сополимера не превышает 30-40%, но это подтверждает возможность обратимого перехода кобальта в исследуемых условиях из степени окисления +2 в +3 и наоборот. При этом в случае инициатора ЭБИБ процент синтезированного блок-сополимера несколько выше по сравнению с CCl<sub>4</sub>, хотя, как и в случае с CCl<sub>4</sub>, при использовании ЭБИБ не весь ПММА. синтезированный В присутствии комплекса кобальта, способен к реинициированию (табл. 72). Кроме того, в процессе получения блок-сополимеров велика доля гомополимеров ПС, что свидетельствует о вкладе реакции спонтанного инициирования на стадии синтеза блок-сополимера.

Нами показано, что обратимый механизм ATRP в присутствии Co(ISQ-Me)<sub>2</sub> реализуется именно при введении аминов. С этой целью на стадии синтеза блок-сополимеров вводилось дополнительное количество Bu<sup>t</sup>NH<sub>2</sub> (табл. 72). Это позволило увеличить как процент выделенного блок-сополимера, так и долю вошедшего в него МИ, что указывает на непосредственное участие амина в механизме полимеризации.

Таблица 7	7 <b>2.</b> Рез	ультаты	блок-сополиме	ризации пр	и 70°С и	в системах	ПММА-мак	роинициато	оы — СТ."
		J · · ·							

	Иници	Иници		Со блок-	остав прод сополимер	укта ризации	Доля МИ, вошедше-	Mv		Доля ПС в блок-	
МИ <sup>δ</sup>	-атор	<i>t</i> /ч	Гомо-	Гомо-	Блок-	го в блок-	$M_n \times 10^{-3}$	Đ	соп./		
			Macc %	Macc %	масс %	Macc. %			масс. %		
МИ1	CCl <sub>4</sub>	98	36	32	32	23	189	2.34	80		
МИ2	ЭБИБ	150	23	36	41	26	127	2.15	72		
МИ1"	$CCl_4$	180	27	19	54	39	145	2.72	80		
МИ2	ЭБИБ	100	9	2	89	95	74	2.03	28		

<sup>*а*</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°С.

<sup>6</sup> Молекулярно-массовые характеристики МИ приведены в табл. 71: МИ1 – строка 6, МИ2 – строка 12.

<sup>в</sup> Синтез блок-сополимеров проводился при прибавлении дополнительного количества Bu<sup>t</sup>NH<sub>2</sub> (0.5 мол. %).

Кривые ММР блок-сополимеров унимодальные и смещаются в область больших ММ по сравнению с первоначальными МИ (рис. 99 *г*). Данный факт свидетельствует об участии МИ в стадии реинициирования и об образовании блок-сополимеров. Следует отметить, что рефрактометрические и фотометрические кривые ММР блок-сополимеров совпадают по форме, это свидетельствует об однородности распределения СТ в молекулах разной ММ. Однако коэффициенты полидисперсности ПММА-б-ПС значительно выше *D* первоначальных МИ во всех случаях независимо от выбранных систем (табл. 71 и 72).

На основании результатов проведенных исследований и имеющихся литературных данных [529, 531] можно предположить, что полимеризация ММА в присутствии систем [Co(ISQ-Me)<sub>2</sub> + R-X + амин] осуществляется по схеме 44, направление 2. Таким образом, введение аминов приводит к значительному возрастанию скорости полимеризации ММА, позволяет получать блок-сополимеры и гомополимеры с относительно узким ММР (*D*~1.5). Однако данные значения *D* существенно превышают индексы полидисперсности наиболее эффективных систем на основе меди, рутения и железа. Указанный недостаток предлагаемых систем обусловлен участием компонентов в побочных процессах полимеризации, в частности, возможностью одновременной реализации различных механизмов полимеризации в присутствии иминобензосемихинонового комплекса кобальта.

Полимеризация метилметакрилата с переносом атома в присутствии 4,6-ди-третбутил-N-(2,6-диизопропилфенил)-о-иминобензосемихиноно]-[4,6-ди-трет-бутил-N-(2,6диизопропил-фенил)-о-амидофенолята] марганца (III). Установлено, что бинарная система, состоящая из комплекса марганца и CCl<sub>4</sub>, как и на основе комплекса кобальта, способна инициировать полимеризацию MMA, но при этом степень превращения мономера невысокая (табл. 70) [567]. Как видно из данной таблицы, конверсия мономера за 60 часов при 70°С

составляет порядка 26%. Увеличение температурного режима полимеризации не приводит к желаемому увеличению степени превращения мономера. В данном случае образуется полимер с достаточно высокими значениями полидисперсности. Показано, что введение различных аминов (Bu<sup>t</sup>NH<sub>2</sub>, диэтиламин –  $Et_2NH$ , триэтиламин –  $Et_3N$  и Py), как активирующих компонентов, значительно увеличивает их инициирующую способность (табл. 70). В серии исследуемых аминов наиболее эффективным является диэтиламин. Так, в его присутствии процесс реализуется до глубоких степеней превращения, при этом получается ПММА с относительно узким молекулярно-массовым распределением (D=1.65).

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 более глубоких степенях превращения мономера наблюдается возрастание скорости полимеризации в отличие от полимеризации на основе  $[Co(ISQ-Me)_2+CCl_4+Bu^tNH_2]$  (рис. 97, кривая 5). В целом полимеризация на многокомпонентной системе с участием комплекса Mn(ISQ-Pr<sup>i</sup>)(AP-Pr<sup>i</sup>) на начальных степенях превращения мономера (до 60 %) реализуется с несколько более низкой скоростью, чем в случае комплекса кобальта, но глубокая конверсия мономера в данном случае достигается за более короткий промежуток времени (рис. 97). При этом с увеличением степени превращения возрастает и молекулярная масса ПММА, а полидисперсность практически не изменяется и остается на уровне 1.65 на глубоких степенях превращения (табл. 71). Следует отметить, что экспериментальные значения M<sub>n</sub> полимеров существенно выше теоретически рассчитанных полимеризации Указанные закономерности на основе комплекса марганца  $M_{n th}$ . свидетельствует о медленном инициировании.

Таким образом, сравнение экспериментальных данных по полимеризации ММА в присутствии комплексов кобальта и марганца свидетельствует, что ключевую роль в механизме полимеризации играет не только природа переходного металла, но лигандов. Так, включение в структуру комплексов кобальта и марганца редокс-активных лигандов позволяет осуществить синтез ММА с определенными значениями ММ и полидисперсности. Подчеркнем, что процесс ATRP из-за необратимого перехода комплексов кобальта из низшей степени окисления в высшую достаточно долгое время были неосуществимы. Известно, что окислительно-

восстановительные потенциалы комплексов кобальта сильно зависят от лигандного окружения. С целью осуществления ATRP с участием соединений кобальта и увеличения их эффективности как контролирующих агентов при полимеризации MMA авторами [541, 542] вводился трис-[2-(диметиламино)этил]амин. Однако до настоящего времени не имеется примеров реализации ATRP с участием комплексов марганца. Действительно, комплексы марганца могут инициировать радикальную полимеризацию широкого круга мономеров [568, 569], они также в последнее десятилетие нашли широкое применение в процессах контролируемой радикальной полимеризации, но, в связи с тем, что связь марганец-галоген достаточно прочная, процесс полимеризации протекает не по механизму ATRP, а по схеме вырожденной передачи цепи – DTP [570, 571].

Комплексы переходных металлов с редокс-активными лигандами в полимеризации акрилонитрила. Проведено исследование влияния комплексов кобальта и марганца в растворителях различной природы (бензол, ДМФА и ДМСО) на процесс полимеризации АН в присутствии инициатора четыреххлористого углерода (CCl<sub>4</sub>) и различных аминов (*трет*бутиламин, диэтиламин, пиридин и триэтиламин), выступающих в качестве активаторов инициирующей системы (табл. 73). Как следует из представленных данных, системы на основе CCl<sub>4</sub> и иминобензосемихиновых комплексов кобальта и марганца практически не инициируют полимеризацию АН при температуре 90°С (табл. 73).

**Таблица 73.** Влияние условий на общую скорость полимеризации АН и молекулярно-массовые характеристики ПАН, синтезированного в присутствии  $1.25 \times 10^{-2}$  моль/л CCl<sub>4</sub>,  $5 \times 10^{-2}$  моль/л активаторов и Co(ISQ-Me)<sub>2</sub> и Mn(ISQ-Pr<sup>i</sup>)(AP-Pr<sup>i</sup>) при 90°C. V(AH):V(растворитель) = 1:2.

№ п.п.	Комплекс	[Комплекс] ×10 <sup>3</sup> , моль/л	Растворите ль	Активатор	<i>t</i> /ч	Конвер- сия/ %	$M_{\rm n} \times 10^{-3}$	Đ
1	Co(ISQ-Me) <sub>2</sub>	1.25	$C_6H_6$	_	70	3	17.4	2.55
2		2.50	$C_6H_6$	_	50	6	10.8	2.47
3		1.25	$C_6H_6$	$Bu^tNH_2$	70	5	_	_
4		1.25	$C_6H_6$	Ру	60	2	_	_
5		2.50	ДМФА	_	50	10	10.3	2.53
6		2.50	ДМФА	$Bu^tNH_2$	20	38	13.1	2.02
7		2.50	ДМСО	$Bu^tNH_2$	20	71	29.9	1.84
8	Mn(ISQ-Pr <sup>i</sup> )	1.25	ДМСО	_	70	_	_	_
9	(AP-Pr <sup>i</sup> )	1.25	ДМСО	$Bu^tNH_2$	70	17	34.8	2.09
10		1.25	ДМСО	Et <sub>2</sub> NH	70	18	22.5	2.33
11		1.25	ДМСО	Et <sub>3</sub> N	70	12	16.3	2.14
12		1.25	ДМСО	Ру	70	10	_	_

В случае проведения полимеризации АН в присутствии комплекса кобальта в среде бензола, введение в систему аминов либо увеличение концентрации указанных комплексов не приводит к положительному результату, в отличие от полимеризации ММА. Замена растворителя на ДМФА при наличии *трет*-бутиламина позволила существенно повысить выход ПАН. В данном случае получается полимер с MM ~ 13000 Da и нехарактерным для контролируемых процессов широким MMP. Наилучшие результаты были получены при проведении полимеризации АН в ДМСО в присутствии *трет*-бутиламина, при использовании которого достигается наибольший выход полимера по сравнению со всеми изучаемыми системами в присутствии Co(ISQ-Me)<sub>2</sub>. При этом получается полимер с наиболее высокой MM~30 kDa и достаточно узким MMP (табл. 73).

Анализ процесса полимеризации АН в присутствии комплекса марганца в среде ДМСО свидетельствует о том, что активность данных систем еще ниже, чем в случае кобальта. Так, даже введение активаторов наряду с комплексом марганца не позволило существенно повысить выход полимера (табл. 73). Полидисперсность образцов, полученных в присутствии комплекса марганца, достаточно высокая, что нехарактерно для процессов, протекающих по механизму КРП. Очевидно, что в отличие от классических систем ATRP на основе комплексов таких рутений. взаимодействие галогенпроизводных металлов как медь И с иминобензосемихиноновыми комплексами кобальта и марганца протекает необратимо даже в присутствии активаторов (схема 45):



где R – Ме или  $Pr^i$ , L – иминобензосемихиноновый или амидофенолятный лиганд, М – мономер,  $k_p$  – константа скорости реакции роста цепи.

## Схема 45. Взаимодействие комплексов переходных металлов с галогенуглеводородами в среде акрилонитрила.

Другим фактором, оказывающим побочное действие на условия реализации полимеризации, является возможность протекания параллельного акцептирования радикалов роста иминобензосемихиноновыми комплексами металлов.

Таким образом, в результате исследования процессов полимеризации АН и ММА в присутствии комплексов кобальта и марганца, содержащих в своем составе редокс-активные лиганды, нами показано, что в случае полимеризации указанных мономеров с применением систем на основе комплекса марганца и галогеналкилов роль мономера существенна. Комплекс кобальта и марганца позволяет регулировать как кинетические закономерности полимеризации, так и молекулярно-массовые характеристики полимеров, синтезированных на основе ММА. Так, полимеризация ММА протекает с постоянной скоростью, при этом наблюдаются рост ММ с увеличением степени превращения мономера и достаточно низкие

значения коэффициентов полидисперсности (1.4-1.9). В отличие от ММА полимеризация АН с участием комплекса марганца протекает в неконтролируемом режиме.

## 2.4.2. 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 различных степенях окисления и с различными лигандами, представляют несомненный интерес. Они могут инициировать радикальную полимеризацию широкого круга мономеров (ММА, СТ, АН, олефинов) [568, 569], и в том числе в последнее десятилетие нашли применение в процессах [570, 571]. контролируемой радикальной полимеризации Использование декакарбонилдимарганца Mn<sub>2</sub>(CO)<sub>10</sub> и галогенсодержащих соединений позволяет осуществлять контролируемую полимеризацию как несопряженных мономеров винилацетата, фторолефинов, так и сопряженных мономеров (СТ и различных акрилатов) [570-573]. Однако в связи с тем, что СВЯЗЬ марганец-галоген достаточно прочная, процесс контролируемой полимеризации протекает не по механизму с переносом атома (ATRP), а по схеме вырожденной передачи цепи (DT). Системы на основе Mn<sub>2</sub>(CO)<sub>10</sub> и галогенсодержащих соединений позволяют не только получать полимеры с определенными молекулярно-массовыми характеристиками и достаточно низкими значения коэффициентов полидисперсности (*D*=1.4-2.0), но и дают возможность осуществлять синтез блок-, графт- и сверхразветвленных полимеров [143, 570, 573]. Декакарбонилдимарганец нашел применение в качестве активатора в процессах ATRP и индуцирующего агента в радикальной полимеризации, протекающей по механизму обратимой передачи цепи (RAFT) [144, 574].

В ряде работ была исследована инициирующая способность бинарных композиций на основе производных цимантрена при полимеризации ММА и СТ [575, 576]. В присутствии четыреххлористого углерода цимантреновые производные позволяют синтезировать высокомолекулярный ПММА с относительно высокими скоростями и конверсией, близкой к предельной. Кроме того, они дают возможность синтезировать полистирол с относительно узким для классической радикальной полимеризации ММР (*D*~ 1.72).

В плане расширения объектов нами исследовалась активность алкеновых и кумуленилиденовых комплексов марганца **33–37** (схема 46) в процессах радикальной полимеризации ММА и СТ, в том числе проведен анализ влияния лигандного окружения в циклопентадиенилкарбонильных производных марганца на процесс формирования макромолекул [577, 578].



Схема 46. Структуры алкеновых и кумуленилиденовых комплексов марганца, исследованных в работе.

Указанные выше комплексы характеризуются различным лигандным окружением: соединение **33** содержит  $\eta^2$ -координированный ( $\pi$ -олефиновый) ММА-лиганд, комплексы **34**, **35**, **36** –  $\eta^1$ -( $\sigma$ ,  $\pi$ )-винилиденовые, а **37** –  $\eta^1$ -( $\sigma$ ,  $\pi$ ) -алленилиденовый лиганды, способные к реакциям окислительно-восстановительного типа [533].

Особенности полимеризации метилметакрилата в присутствии винилиденовых комплексов марганца и их аналогов. Исследование полимеризации ММА с участием различных комплексов марганца (33–37) и CCl<sub>4</sub> выявило, что бинарные системы на основе данных комплексов и CCl<sub>4</sub> способны инициировать полимеризацию ММА в широком температурном интервале 25–100°C (табл. 74). Из представленных данных следует, что наиболее эффективными инициирующими системами являются композиции на основе комплексов марганца, содержащих  $\pi$ -олефиновый (33), фенилвинилиденовый (34) и  $\mu_2$ -дифенилдивинилиденовый (36) лиганды. В отличие от использования системы на основе циклопентадиенилтрикарбонилмарганца (ЦТМ) и CCl<sub>4</sub> (табл. 74) полимеризация ММА с данными комплексами протекает за более короткий промежуток времени. Следует отметить, что системы на основе комплексов марганца 35 и 37 при температуре 80°C проявляют более низкую инициирующую способность по сравнению с ЦТМ. Наиболее активным комплексом в ряду исследуемых является мономерсодержащий комплекс марганца 33, полимеризация с участием которого в присутствии CCl<sub>4</sub> протекает уже при комнатной температуре (табл. 74),

при этом образуется высокомолекулярный полимер со средневязкостной MM около 4000000 Da.

Комплекс	<i>T</i> /°C	<i>t</i> /ч	Конверсия/ %	$M_{\rm n} \times 10^{-3}$	Đ
33	25	50	13	-	-
33	60	10	99	428	3.0
_a	80	100	9	-	-
ЦТМ	80	21	95	860	4.2
33	80	3	98	244	2.3
35	80	50	16	187	2.9
36	80	23	91	486	2.8
37	80	50	61	218	2.0
a	100	25	8	-	-
33	100	0.7	96	117	2.2
34	100	5.3	96	217	2.6
35	100	100	54	199	2.5
36	100	6	99	307	2.6
37	100	40	96	155	2.4

**Таблица** 74. Молекулярно-массовые характеристики ПММА, синтезированного в присутствии комплексов марганца (0.125 мол. %), инициатор CCl<sub>4</sub> (0.25 мол. %) при различных температурах.

<sup>*а*</sup> Термическая полимеризация (без введения комплексов марганца).

Анализ молекулярно-массовых характеристик продуктов полимеризации показал, что ПММА, полученный в присутствии биядерного µ-дивинилиденового комплекса **36**, имеет приблизительно в два раза большую ММ по сравнению с полимерами, синтезируемыми с участием моноядерных комплексов марганца **33**, **34**, **35** и **37**. Полидисперсность синтезированных образцов лежит в интервале 2.0 - 2.9.

Влияние данных комплексов марганца на кинетику полимеризации ММА и молекулярно-массовые характеристики синтезируемых полимеров было изучено более детально при температуре 100°С. На рис. 100 представлены интегральные кинетические кривые полимеризации ММА с участием различных комплексов марганца в присутствии CCl<sub>4</sub>. В случае проведения полимеризации с участием комплекса **33** процесс протекает до глубокой конверсии меньше чем за час. Скорость полимеризации ММА с участием систем на основе комплексов **34** и **36** также высокая, но предельные степени превращения достигаются за несколько больший промежуток времени по сравнению с комплексом **33**, при этом процесс протекает с выраженным автоускорением (рис. 100 *a*). Менее эффективны системы на основе комплексов марганца, содержащих трифенилфосфиновый и алленилиденовый лиганды (**35** и **37**), в случае которых глубокие конверсии достигаются только по истечении 40 и 100 часов соответственно.



Интересно, что процесс полимеризации в присутствии комплексов марганца 35 и 37 реализуется практически с постоянной скоростью.

Рис. 100. Интегральные кинетические кривые полимеризации ММА в присутствии 0.125 мол.% комплексов марганца и 0.25 мол.% CCl<sub>4</sub> (*a*), в отсутствие CCl<sub>4</sub> (*б*) при 100°С. (Номера комплексов марганца указаны около кривых).

Время, ч

Следует отметить, что изученные в настоящей работе комплексы марганца способны инициировать полимеризацию в отсутствие галогенуглеводородов в отличие от ЦТМ, который при термической полимеризации ММА действует как ингибитор [579]. Из графиков зависимости конверсии от времени (рис.  $100 \, \delta$ ) следует, что присутствие в системе наряду с комплексами марганца **33**, **34** и **36** CCl<sub>4</sub> проводит к повышению скорости полимеризации MMA (рис.  $100 \, a$ ,  $\delta$ ). Однако в случае использования комплексов **35** и **37** такой эффект от введения CCl<sub>4</sub> не наблюдается. В данном случае скорость полимеризации определяется исключительно структурой комплексов марганца.

В табл. 75 представлены молекулярно-массовые характеристики синтезированных полимеров. Как и следовало ожидать, при проведении полимеризации в присутствии CCl<sub>4</sub> – известного передатчика цепи [502] наблюдается снижение MM полимеров по сравнению с образцами, полученными в присутствии только комплексов марганца. При использовании бинарных систем наблюдаются лишь незначительные изменения MM с конверсией и даже некоторое ее снижение с возрастанием степени превращения мономера, что обусловлено как активностью CCl<sub>4</sub> в качестве передатчика цепи, так и более высокой инициирующей способностью данных систем. Исключение составляет бинарная система на основе комплекса **37**, в случае которой наблюдается увеличение MM ПММА на глубоких степенях конверсии в 1.5 раза (табл. 75).

При применении комплексов **33**, **34**, **36** и **37** в отсутствие CCl<sub>4</sub> MM синтезируемых полимеров более высокие, и возрастают с конверсией. Однако система на основе менее активного комплекса **35** выпадает из данных закономерностей. В данном случае, как и в присутствии галогенуглеводорода, наблюдается снижение MM с конверсией (табл. 75).

Комплекс	CCl <sub>4</sub> (мол. %)	<i>t</i> /ч	Конверсия/%	<i>M</i> <sub>n</sub> ×10 <sup>-3</sup>	Ð
33	0.25	0.2	24	112	2.0
33	0.25	0.5	38	113	2.2
33	0.25	0.7	96	117	2.2
33	-	0.5	6	308	2.4
33	-	2	25	382	2.5
33	-	3	93	498	2.4
34	0.25	0.7	10	277	2.1
34	0.25	2	45	225	2.3
34	0.25	5.3	96	217	2.6
34	-	1.5	16	282	2.5
34	-	2	24	294	2.5
34	-	5	99	489	2.1
35	0.25	10	6	233	2.7
35	0.25	50	33	183	2.8
35	0.25	100	54	199	2.5
35	-	11	6	282	2.5
35	-	40	15	267	2.5
35	-	100	40	206	2.4
36	0.25	1	5	239	3.2
36	0.25	4	42	273	2.8
36	0.25	6	99	307	2.6
36	-	2	13	436	2.5
36	-	4	38	494	2.4
36	-	8	98	529	2.6
37	0.25	4	23	94	2.3
37	0.25	15	70	149	2.3
37	0.25	40	96	155	2.4
37	-	3	14	121	2.2
37	-	15	57	172	2.4
37	-	30	94	225	2.4

**Таблица** 75. Молекулярно-массовые характеристики ПММА, синтезированного в присутствии различных комплексов марганца (0.125 мол. %) при 100°С.

Интересным является тот факт, что ММ полимеров, полученных на самых неэффективных системах (35 и 37), ниже по сравнению с полимерами, синтезируемыми в присутствии более эффективных комплексов 34 и 36. Подобный факт образования низкомолекулярных полимеров в процессах, протекающих с низкими скоростями, свидетельствует о возможной реализации передачи либо обрыва цепи на винилиденовом и алленилиденовом лигандах. Коэффициенты полидисперсности ПММА, полученные 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.

Таким образом, по способности к инициированию полимеризации ММА комплексы марганца можно расположить в ряд: 33 > 34 > 36 > 37 > 35.

Влияние винилиденовых и алленилиденовых комплексов марганца на полимеризацию стирола. В отличие от полимеризации ММА, в случае СТ при высоких температурах в процесс инициирования существенный вклад вносит автополимеризация СТ. Данная реакция тримолекулярная, протекает через первоначальное образование аддукта Дильса-Альдера из двух молекул СТ с последующим гомолизом на радикалы при взаимодействии с третьей молекулой СТ [580]. Несомненно, что при рассмотрении результатов полимеризации СТ с предложенными нами системами на основе комплексов марганца необходимо учитывать вклад термического инициирования.

При детальном рассмотрении результатов эксперимента выявлено, что полимеризация СТ протекает до глубоких конверсий с достаточно высокой скоростью в присутствии комплексов марганца **33** и **34** в сочетании с CCl<sub>4</sub>. Композиции на основе этих комплексов оказываются более эффективными в плане инициирования полимеризации СТ в сравнении с достаточно хорошо изученным системами на основе цимантрена (табл. 76). Показано, что при использовании комплексов **33** и **34** без CCl<sub>4</sub> скорость полимеризации СТ также выше по сравнению с его автополимеризацией (табл. 76). Из рис. 101 a и 101  $\delta$  видно, что полимеризация СТ на метилметакрилатном комплексе **33** в присутствии CCl<sub>4</sub> протекает до глубокой конверсии за 8 часов, а при его отсутствии за 20 часов.



**Рис. 101.** Интегральные кинетические кривые полимеризации СТ в присутствии 0.125 мол. % комплексов марганца и 0.25 мол. % CCl<sub>4</sub> (*a*), в отсутствие CCl<sub>4</sub> (*б*) при 100°С. (Номера комплексов марганца указаны около кривых).

Такая же закономерность наблюдается и для полимеризации СТ в присутствии комплекса марганца **34**. То есть введение CCl<sub>4</sub> значительно ускоряет полимеризацию СТ с участием данных комплексов. Аналогичные результаты были получены при использовании систем на основе биядерного комплекса **36**, однако скорость процесса в его присутствии существенно ниже, чем при применении комплексов **33** и **34** (табл. 76, рис. 101 *a*,  $\delta$ ), при этом введение галогенсодержащего соединения не сказывается на общей скорости полимеризации.

	Комплекс	CCl <sub>4</sub> (мол. %)	<i>t /</i> ч	Конверсия/ %	$M_{\rm n} \times 10^{-3}$	Đ	
_	-	0.25	50	67	194	1.9	
	-	-	24	52	-	-	
	-	-	36	76	245	2.0	
	ЦТМ	0.25	20	66	125	3.2	
	33	0.25	2	22	105	1.7	
	33	0.25	6	69	142	2.3	
	33	0.25	8	93	159	2.2	
	33	-	2	15	221	1.9	
	33	-	12	30	257	2.0	
	33	-	20	81	301	2.1	
	34	0.25	2.5	20	110	1.7	
	34	0.25	11	66	112	1.8	
	34	0.25	17	81	129	1.8	
	34	-	2.5	20	120	1.8	
	34	-	17	55	151	1.9	
	34	-	25	66	160	2.0	
	35	0.25	15	22	176	2.0	
	35	0.25	36	43	189	1.9	
	35	0.25	50	69	167	2.8	
	35	-	15	26	192	2.2	
	35	-	36	49	209	2.0	
	35	-	50	73	194	2.9	
	36	0.25	6	17	160	2.0	
	36	0.25	22	68	161	2.0	
	36	0.25	40	99	151	2.4	
	36	-	5	19	171	2.0	
	36	-	24	57	180	2.2	
	36	-	45	85	174	2.2	
	37	0.25	15	36	75	2.2	
	37	0.25	36	62	122	2.0	
	37	0.25	50	72	126	2.2	
	37	-	15	21	68	2.4	
	37	-	36	46	133	2.0	
	37	-	50	63	124	2.3	

**Таблица** 76. Молекулярно-массовые характеристики ПС, синтезированного в присутствии различных комплексов марганца (0.125 мол. %) при T=100°C.

В случае системы на основе комплекса **35** – структурного аналога **34**, в котором один карбонильный лиганд замещен на трифенилфосфиновый, в присутствии CCl<sub>4</sub> скорость полимеризации CT существенно ниже и сопоставима со скоростью его автополимеризации при

данной температуре (табл. 76, рис. 101 *a*,  $\delta$ ). Этот факт, вероятно, связан с пространственными затруднениями, создаваемыми трифенилфосфиновым лигандом. Аналогичные закономерности наблюдаются и в случае алленилиденового комплекса марганца **37**. Следует отметить, что данные комплексы в отсутствие CCl<sub>4</sub> оказывают ингибирующее влияние на полимеризацию CT, так степень превращения CT в их присутствии ниже, чем в случае его автополимеризации (табл. 76).

Анализ молекулярно-массовых характеристик показал, что ММ ПС, полученного с участием комплексов марганца и CCl<sub>4</sub>, во всех случаях ниже ММ ПС, синтезированного за счет термического инициирования в присутствии CCl<sub>4</sub> (табл. 76). Данный факт, вероятно, обусловлен взаимодействием полимерных радикалов с непредельными  $\pi$ -олефиновым и карбеновыми лигандами, входящими в структуру указанных комплексов. При этом ММ ПС, синтезированного на основе бинарных систем: комплекс марганца – CCl<sub>4</sub>, не зависят от конверсии и несколько ниже, чем ММ ПС, полученного без галогенорганического соединения (табл. 76). Это связано с более высокой инициирующей способностью данных бинарных систем и передачей цепи на CCl<sub>4</sub> [502]. Полидисперсность ПС, синтезированного в присутствии всех указанных комплексов, не превышает 1.8-2.9, что несколько выше значений для полимеров, полученных путем термической полимеризации СТ. Кривые ММР являются унимодальными для всех предложенных систем, что является свидетельством реализации одного механизма полимеризации.

В целом процесс полимеризации СТ в присутствии как самих комплексов марганца, так и бинарных систем на их основе реализуется аналогично полимеризации ММА. Однако за счет существенного вклада автополимеризации СТ различие предложенных систем в инициирующей способности и их влиянии на молекулярно-массовые характеристики полимеров менее выражено по сравнению с ММА.

Особенности инициирования и механизма полимеризации виниловых мономеров с участием производных марганца, содержащих  $\pi$ -олефиновый и непредельные карбеновые лиганды. Показано, что комплексы марганца, содержащие  $\pi$ -олефиновый и карбеновые лиганды, способны инициировать полимеризацию виниловых мономеров как в присутствии CCl<sub>4</sub>, так и без него. В связи с этим, с целью исследования инициирующей способности систем на основе указанных комплексов было изучено их поведение при нагревании в толуоле при 80°С. Показано, что при термолизе комплекса **33** как в присутствии CCl<sub>4</sub>, так и без него от комплекса отщепляется олефиновый лиганд. При этом характеристические полосы поглощения валентных колебаний карбонильных лигандов комплекса **33** (приложение **27**) после прогрева системы смещаются в более высокочастотную область и совпадают с характеристическими полосами поглощения карбонильных групп цимантрена. Соответственно, полоса поглощения карбонильной группы ММА смещается до 1725 см<sup>-1</sup>, т.е. до значения, характерного для свободного, а не координированного ММА. Таким образом, полученные данные свидетельствует о том, что при нагревании комплекса **33**, содержащего  $\pi$ -координированный лиганд, образуется цимантрен и ММА. Этот факт установлен как для системы с CCl<sub>4</sub>, так и в его отсутствии. При этом разложение комплекса марганца **33** в присутствии CCl<sub>4</sub> происходит с более высокой скоростью.

С другой стороны, согласно литературным данным [581] олефиновые комплексы переходных металлов при нагревании способны переходить в возбужденное состояние, при этом наблюдается перегруппировка  $\pi$ -связанного олефинового лиганда из  $\eta^2$ - в  $\eta^1$ -координированное состояние:



Схема 47. Перегруппировка π-связанного олефинового лиганда.

На основании анализа литературных и экспериментальных данных механизм инициирования полимеризации виниловых мономеров под действием комплекса **33** может быть представлен схемой 48:



Схема 48. Инициирование полимеризации виниловых мономеров под действием олефинового комплекса марганца.

При термическом воздействии на комплекс **33** возможно протекание параллельных процессов, связанных с его диссоциацией и выделением молекулы мономера, а также с переходом олефинового лиганда из η<sup>2</sup>- в η<sup>1</sup>-координированное состояние. Комплекс марганца в возбужденном триплетном состоянии способен инициировать полимеризацию.

Следует отметить, что о радикальном характере полимеризации с участием комплекса **33** свидетельствуют данные о полном ингибировании процесса полимеризации в присутствии радикального ингибитора ТЕМПО. С другой стороны, ацетонитрил как ингибитор анионной

полимеризации, не влияет ни на выход полимера, ни на его молекулярно-массовые характеристики. Кроме того, на основании данных протонно-магнитного резонанса для ПММА, синтезированного в присутствии мономерсодержащего комплекса марганца **33**, нами определено соотношение синдиотактических, гетеротактических и изотактических триад (54:36:10). Т.е., ПММА имеет атактическое строение, характерное для полимеров, получаемых путем традиционной радикальной полимеризации.

В случае винилиденовых комплексов марганца и их аналогов возможна перегруппировка винилиденового фрагмента до ацетиленового и последующая замена ацетиленового лиганда на мономер [533]:



где L – CO или PPh<sub>3</sub>, М – мономер.

Схема 49. Схема возможной перегруппировки винилиденовых комплексов марганца.

По-видимому, в стадии инициирования полимеризации ММА и СТ принимают участие образующиеся мономерсодержащие комплексы. Именно скорость образования этих комплексов в среде мономера из винилиденовых аналогов будет определять скорость полимеризации в целом. Это косвенно подтверждается тем фактом, что скорость полимеризации ММА и СТ в присутствии некоторых винилиденовых комплексов марганца в меньшей степени зависит от введения в систему CCl<sub>4</sub> (табл. 75 и 76, рис. 100 и 101).

Кроме того, винилиденовые комплексы марганца и их аналоги способны к акцептированию радикалов роста с последующей перегруппировкой:



где L – СО или PPh3.

Схема 50. Схема акцептирования радикалов роста винилиденовыми комплексами марганца.

На возможность протекания таких реакций указывает меньшая активность некоторых винилиденовых комплексов в инициировании полимеризации и более низкие значения ММ полимеров, а также уширение ММР образцов, синтезируемых в их присутствии. Следует отметить, что кроме указанных выше реакций, при температуре 100°С протекает разложение **34-37** до цимантрена (аналогично комплексу **33**). Подобный факт был установлен для всех исследуемых комплексов. При этом термическая стабильность данных комплексов прямо пропорциональна их инициирующей активности.

Так, в электронном спектре поглощения комплекса **37** при нагревании в толуоле наблюдается гипохромный эффект (уменьшение интенсивности поглощения) в области 500 нм и 850-950 нм (**приложение 28**). Разложение данного комплекса в области высоких температур (100°C) подтверждается и наличием в ИК-спектре характеристических полос колебания карбонильных лигандов цимантрена после прогрева комплекса **37** в среде толуола (**приложение 29**). Аналогичные факты были установлены и для других комплексов.

Как нами показано, в случае использования бинарных систем на основе различных комплексов марганца и CCl<sub>4</sub> скорость полимеризации резко возрастает. Очевидно, в присутствии галогенпроизводных углеводородов нельзя исключать их прямое взаимодействие с комплексами марганца. Учитывая результаты проведенных экспериментов, а также литературные сведения [582] о реакционной способности карбонильных комплексов марганца по отношению к галогенсодержащим органическим соединениям, логично предложить, что CCl<sub>4</sub> способен взаимодействовать как с координационно-ненасыщенным продуктом термолиза металлокомплекса, так и с триплетной формой  $\pi$ -олефинового комплекса марганца, приводя к образованию трихлорметильных радикалов, инициирующих полимеризацию:



где М – мономер, L – CO или PPh<sub>3</sub>.

Схема 51. Схема инициирования в присутствии бинарной системы на основе олефинового комплекса марганца четыреххлористого углерода.

Таким образом, результаты исследований свидетельствуют о том, что как бинарные системы на основе комплексов марганца 33 – 37 и галогенуглеводородов, так и сами винилиденовые комплексы марганца и их аналоги способны инициировать полимеризацию ММА

281

и СТ в широком температурном интервале. Выявлено, что природа непредельных лигандов оказывает существенное воздействие на скорость полимеризации виниловых мономеров, но в меньшей степени влияет на молекулярно-массовые характеристики синтезированных образцов. Комплексы марганца в зависимости от строения и образующихся промежуточных продуктов одновременно могут инициировать полимеризацию, выступать в качестве передатчиков цепи или слабых ингибиторов. Учитывая ряд параллельных процессов, протекающих с участием комплексов марганца, содержащих в своем составе непредельные лиганды, по эффективности влияния на скорость полимеризации и молекулярно-массовые характеристики синтезируемых полимеров их можно расположить в следующей последовательности:  $33 > 34 > 36 > 37 \ge 35$ . Отметим, что предложенные циклопентадиенилкарбонильные комплексы марганца с кумуленилиденовыми лигандами в отличие от известных систем на базе цимантрена и  $Mn_2(CO)_{10}$  способны самопроизвольно инициировать полимеров [569, 570]. При этом процесс полимеризации протекает до высоких конверсий, а полученные полимеры характеризуются высокими значениями молекулярной массы.

## 2.4.3. Биядерный комплекс меди с 1,2-бис[(2,6-диизопропилфенил)иминоаценафтеновым лигандом в полимеризации метилметакрилата и акрилонитрила

Комплексы меди широко используются для проведения контролируемого синтеза полимеров по механизму ATRP [46 –52]. Как нами ранее отмечалось, металлокомплексы с редокс-активными лигандами характеризуются наличием нескольких реакционных центров, в частности они содержат в своем составе лиганд и атом металла, потенциально способны к окислительно-восстановительным превращениям. В этой связи представилось интересным изучить влияние редокс-активных лигандов на активность комплекса меди – ди-{1,2-бис[(2,6диизопропилфенил)иминоаценафтен хлорид] меди (dpp-BIANCuCl)<sub>2</sub>, представленного на схеме 37 [583]. Комплекс (dpp-BIANCuCl)<sub>2</sub> был исследован нами методом циклической вольтамперометрии (ЦВА) в среде 1,2-дихлорэтана. Потенциалы окисления определяли относительно пары  $Ag/Ag^+$  (0.01 M раствор  $AgNO_3$  в ацетонитриле). Установлено, что для комплекса меди с редокс-активным биановым лигандом на вольтамперограмме наблюдается необратимый анодный пик окисления (приложение 30). Полученные данные свидетельствуют о том, что (dpp-BIANCuCl)<sub>2</sub> способен к окислительному присоединению атомов или радикалов, однако данный процесс необратим. Окислительное акцептирование радикалов и атомов к (dpp-BIANCuCl)<sub>2</sub> может реализоваться по двум направлениям: за счет взаимодействия радикалов с атомом меди или в результате присоединения к редокс-активному лиганду. С целью более глубокого исследования окислительно-восстановительных свойств биядерного

комплекса меди нами изучено его влияние на полимеризацию ММА и АН в условиях классического радикального инициирования (инициатор ДАК), а также инициирования системой на основе (dpp-BIANCuCl)<sub>2</sub> и галогенпроизводных углеводородов, в том числе в присутствии активаторов (аминов различного строения или аскорбиновой кислоты).

Радикальная полимеризация метилметакрилата в присутствии дииминного комплекса меди. Установлено, что введение (dpp-BIANCuCl)<sub>2</sub> не оказывает заметного влияния на полимеризацию ММА в присутствии ДАК как инициатора. Как следует из полученных данных (табл. 77), конверсия мономера как при 70°С, так и при 90°С при введении металлокомплекса в полимеризационную систему практически не изменяется. Молекулярно-массовые характеристики полимеров, полученных в присутствии комплекса меди и без него, также достаточно близки. Эти результаты косвенно свидетельствуют об индифферентности (dpp-BIANCuCl)<sub>2</sub> к полиметилметакрилатным радикалам роста, т.е. пространственно-затрудненные третичные углеродцентрированные радикалы не взаимодействуют ни с атомом металла, ни с редокс-активным лигандом.

**Таблица** 77. Влияние условий на полимеризацию ММА и АН в присутствии (dpp-BIANCuCl)<sub>2</sub> и молекулярно-массовые характеристики синтезированных полимеров.

№ пп	Мономер <sup>а</sup>	T,°C	Раство- ритель <sup>6</sup>	<i>t</i> /ч	[(dppBIANCuCl) <sub>2</sub> ] ×10 <sup>3</sup> , моль/л	Конверсия/ %	$M_n \times 10^{-3}$	Đ
1	MMA	70	_	2	-	94	435	7.57
2	MMA	70	_	2	2.5 (0.025 мол. %)	92	370	6.80
3	MMA	90	_	0.75	-	95	119	4.99
4	MMA	90	_	1.25	2.5 (0.025 мол. %)	95	116	4.65
5	AH	90	ДМФА	10	-	71	16	2.24
6	AH	90	ДМФА	10	1.25	54	14	2.19
7	AH	90	ДМСО	10	-	90	36	2.28
8	AH	90	ЛМСО	10	1.25	67	26	2.18

<sup>*а*</sup> Концентрация инициатора ДАК при полимеризации ММА в блоке – 1×10<sup>-2</sup> моль/л (0.1 мол.%); при полимеризации АН в растворе – 5×10<sup>-3</sup> моль/л;

<sup> $\delta$ </sup>Соотношение V(AH):V(растворитель) = 1:2.

Проведение полимеризации ММА в присутствии (dpp-BIANCuCl)<sub>2</sub> и четыреххлористого углерода, а также активаторов свидетельствует о том, что данные композиции эффективно инициируют полимеризацию ММА в широком температурном интервале 25-110°C (табл. 78). Следует отметить, что в отсутствие активаторов комплекс меди с редокс-активным лигандом обладает низкой эффективностью инициирования, причем даже повышение температуры полимеризации до 100°C не приводит к возрастанию степени превращения мономера. Введение в систему [комплекс меди - четыреххлористый углерод] таких активаторов как алифатические амины (t-BuNH<sub>2</sub>, Et<sub>2</sub>NH, Et<sub>3</sub>N) позволяет повысить скорость полимеризации MMA. При этом эффективность инициирования возрастает в ряду используемых активаторов: t-BuNH<sub>2</sub> < Et<sub>2</sub>NH < Et<sub>3</sub>N. Синтезируемый ПММА характеризуется полидисперсностью на уровне 1.3-2.5 и

широким диапазоном MM (табл. 78). Наиболее узкодисперсные образцы ПММА получены в присутствии диэтиламина. Полимерам, синтезированным с участием алифатических аминов, присуще унимодальное MMP, что свидетельствует об участии в полимеризации реакционных центров одного типа (рис. 102 *a*, кривые *3-4*). Отметим, что с ростом температуры в ряду рассматриваемых аминов в большинстве случаев эффективность инициирования систем повышается, однако при этом наблюдается некоторое увеличение полидисперсности образцов (табл. 78). В целом эффективность инициирования данных систем возрастает с увеличением констант основности алифатических аминов.

Пиридин (Ру) оказывает гораздо меньшее влияние на процесс полимеризации ММА в присутствии исследуемого комплекса меди. При этом увеличение температуры полимеризации с 70 до 90°С при наличии Ру в системе приводит к резкому падению скорости полимеризации в отличие от алифатических аминов. Данный эффект, вероятно, обусловлен, тем, что Ру обладает более высокой координирующей способностью и способен замещать редокс-активные лиганды в комплексе меди.

**Таблица 78.** Данные о полимеризации ММА в присутствии 0.025 мол.% ( $2.5 \times 10^{-3}$  моль/л) (dpp-BIANCuCl)<sub>2</sub> и молекулярно-массовых характеристиках синтезированного ПММА. Концентрации инициатора CCl<sub>4</sub> – 0.25 мол.% ( $2.5 \times 10^{-2}$  моль/л), активаторов – 0.5 мол.% ( $5 \times 10^{-2}$  моль/л).

N⁰	Τ/	Autunoton	<b>t</b> / <b>x</b>	Конверсия/	$M \times 10^{-3}$	Л
П.П.	°C	Активатор	l/ 4	%	$M_n \times 10$	D
1	25	_	70	6	144	5.89
2	25	Et <sub>2</sub> NH	70	3	2	1.27
3	25	Et <sub>3</sub> N	70	20	16	3.47
4	25	$C_6H_8O_6$	70	30	346	3.44
5	70	-	100	14	10	2.20
6	70	t-BuNH <sub>2</sub>	100	34	16	1.94
7	70	Et <sub>2</sub> NH	26	9	4	1.37
8	70	Et <sub>2</sub> NH	100	26	11	1.36
9	70	Et <sub>2</sub> NH	200	43	13	1.37
10	70	Et <sub>3</sub> N	2	14	71	2.13
11	70	Et <sub>3</sub> N	9	38	55	1.96
12	70	Et <sub>3</sub> N	18	99	56	2.18
13	70	$C_6H_8O_6$	12	34	86	2.57
14	70	$C_6H_8O_6$	30	60	75	2.70
15	70	Ру	100	32	38.6	35.5
16	90	_	100	17	18	2.21
17	90	t-BuNH <sub>2</sub>	100	99	43	2.40
18	90	Et <sub>2</sub> NH	11	2	2	1.42
19	90	Et <sub>2</sub> NH	35	29	11	1.77
20	90	Et <sub>2</sub> NH	100	96	37	1.60
21	90	Et <sub>3</sub> N	19	99	43	2.09
22	90	$C_6H_8O_6$	55	62	29	2.78
23	90	Py	100	6	3	1.58
24	110	Et <sub>2</sub> NH	7.5	72	29	1.49
25	110	Et <sub>2</sub> NH	16	90	36	3.13

С<sub>6</sub>Н<sub>8</sub>О<sub>6</sub> – аскорбиновая кислота.



Рис. 102. а) Кривые ММР ПММА, синтезированного в присутствии 0.025 мол.% (dpp-BIANCuCl)<sub>2</sub>, 0.25 мол.% CCl<sub>4</sub> и 0.5 мол.% активатора. T=70<sup>0</sup>C. Активатор: *1* – нет; 2 – 'BuNH<sub>2</sub>; 3 – Et<sub>2</sub>NH; 4 – Et<sub>3</sub>N; 5 – C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>O<sub>6</sub>; 6 – Ру.
б) Полулогарифмические кинетические зависимости полимеризации ММА в присутствии 0.025 мол.% (dpp-BIANCuCl)<sub>2</sub>, 0.25 мол.% CCl<sub>4</sub>, 0.5 мол.% активатора при 70°C (кривые *1* и *2*) и 90°C (кривая *3*). Активатор: *1* – Et<sub>3</sub>N; 2 – C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>O<sub>6</sub>; 3 – Et<sub>2</sub>NH.

Действительно, введение пиридина в реакционную среду приводит к прекращению изменения цвета во время приготовления образца в цикле замораживания-оттаиваниязамораживания в отличие от исходного комплекса (dpp-BIANCuCl)<sub>2</sub>. Характерной особенностью последнего является изменение цвета раствора при замерзании вследствие межмолекулярного переноса электрона между металлом и лигандом (приложение 31). Таким образом, отсутствие изменения цвета подтверждает замену dpp-BIAN-лиганда на пиридин, что отражается на особенностях полимеризации. Как следствие, в процессе полимеризации концентрация (dpp-BIANCuCl)<sub>2</sub> будет уменьшаться, в системе будут образовываться комплексы меди иного строения, менее активные в процессе полимеризации. Неслучайно, в случае синтеза ПММА в присутствии Ру образцы характеризуются высокой полидисперсностью (табл. 78) и широким MMP (рис. 102 a, кривая 6). Причем образующийся полимер имеет бимодальный характер распределения по молекулярным массам (рис. 102 а, кривая 6), что может быть вызвано образованием новых реакционных центров во время полимеризации. Полученные данные согласуются с ранее опубликованными результатами, свидетельствующими о том, что комплексы пиридина меди характеризуются низкой каталитической активностью в процессе ATRP [65].

Несомненно, что при анализе особенностей полимеризации в присутствии аминов следует учитывать известный факт взаимодействия аминов с галогенпроизводными углеводородов с образованием комплекса с переносом заряда, который в дальнейшем может распадаться, генерируя радикалы, способные инициировать полимеризацию [565]. Для

выяснения роли аминов в предложенных системах нами была проведена полимеризация ММА на системах CCl<sub>4</sub> (0.25 мо.%)) в присутствии исследуемых аминов (0.5 мол.%). Установлено, что при использовании систем на основе CCl<sub>4</sub> в отсутствие комплекса меди при 70°C степень превращения мономера составляет порядка 10-20% за 100 часов, что существенно ниже по сравнению с полимеризацией MMA с участием композиций [(dpp-BIANCuCl)<sub>2</sub>-CCl<sub>4</sub>-амин]. При этом в отличие от систем с комплексом меди образующийся ПММА характеризуется высокими значениями MM (3000-4000 kDa). Как указывалось выше (табл. 78), в случае использования композиции [(dpp-BIANCuCl)<sub>2</sub>-CCl<sub>4</sub>-амин] MM полимера на два – два с половиной порядка ниже. Указанный факт свидетельствует о непосредственном участии (dpp-BIANCuCl)<sub>2</sub> в синтезе ПММА. Таким образом, побочные реакции аминов с галогенпроизводными теоретически могут вносить определённый вклад в инициирование полимеризации при использовании систем на основе комплекса меди с редокс-активными лигандами. Однако установленные закономерности полимеризации MMA в присутствии CCl<sub>4</sub> и аминов с участием (dpp-BIANCuCl)<sub>2</sub> и без него свидетельствуют, что доминирующую роль в инициировании полимеризации MMA играет взаимодействие с комплексом меди.

Использование активатора другой природы – аскорбиновой кислоты ( $C_6H_8O_6$ ), так же, как и в случае триэтиламина, позволяет синтезировать ПММА с достаточно высокой скоростью в температурном интервале 25-70°С (табл. 78). Полученный полимер характеризуется унимодальным MMP (рис. 102 *a*), MM около 300 kDa и более высокой полидисперсностью ( $D\approx2.5-2.7$ ), по сравнению с ПММА, синтезированным в присутствии аминов. Как и следовало ожидать, увеличение температуры полимеризации приводит к снижению MM полимера, но не влияет на полидисперсность синтезируемых образцов и конверсию мономера.

В рассматриваемом ряду активаторов с точки зрения влияния на полидисперсность синтезируемых образцов наиболее эффективным является Et<sub>2</sub>NH. С другой стороны, наибольшим ускоряющим эффектом обладают такие активаторы, как Et<sub>3</sub>N и аскорбиновая кислота. В этой связи системы на основе комплекса меди и перечисленных активаторов были изучены более детально.

Представленные полулогарифмические зависимости свидетельствуют о том, что скорость полимеризации ММА с участием системы [CCl<sub>4</sub>--(dpp-BIANCuCl)<sub>2</sub>--амины] непостоянна во времени (рис. 102 б). Действительно, в присутствии диэтил- и триэтиламина после достижения конверсии 50-60% процесс полимеризации резко ускоряется. Отсутствие линейной зависимости скорости полимеризации от времени свидетельствует о неконтролируемом характере полимеризации ММА с участием выбранных систем. Отметим, что природа и основность амина существенным образом сказывается на общей скорости полимеризации ММА. Так, в присутствии триэтиламина полимеризация ММА протекает с

высокой скоростью уже при 70°С, наличие диэтиламина позволяет осуществить полимеризацию ММА при данной температуре лишь до некоторой предельной конверсии (табл. 78).

Сравнение закономерностей полимеризации ММА в присутствии систем на основе аминов и  $C_6H_8O_6$  позволяет сделать вывод, что при использовании в качестве восстановителя соединений меди аскорбиновой кислоты процесс также реализуется в неконтролируемом режиме (рис. 102 б). При этом начальная скорость полимеризации ММА при 70°С соизмерима со скоростью полимеризации ММА с участием третичного амина, но в отличие от амина в присутствии аскорбиновой кислоты предельная конверсия не превышает 60%.

Об отсутствии контроля при полимеризации MMA на системе  $[CCl_4-(dpp-BIANCuCl)_2-$ активатор] (Et<sub>3</sub>N, C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>O<sub>6</sub>) свидетельствуют и зависимости MM ПMMA от конверсии. Как видно из рис. 103 *a*, значения среднечисленной MM полимеров уменьшаются с ростом степени превращения MMA в данных случаях.



Рис. 103. а) Зависимость  $M_n$  ПММА от конверсии, синтезированных в 0.025 мол.% (dpp-BIANCuCl)<sub>2</sub>, 0.25 мол. % CCl<sub>4</sub>, 0.5 мол.% активатора при 70°С (кривые 1 и 2) и 90°С (кривая 3). Активатор: 1 – Еt<sub>3</sub>N; 2 – С<sub>6</sub>H<sub>8</sub>O<sub>6</sub>; 3 – Еt<sub>2</sub>NH. Штриховая линия – теоретические значения  $M_n$ коэффициентов Зависимость полидисперсности ПММА от конверсии. б) 0.025 мол.% (dpp-BIANCuCl)<sub>2</sub>, синтезированных в 0.25 мол.% CCl<sub>4</sub>. 0.5 мол.% активатора при 70°С (кривые 1 и 2) и 90°С (кривая 3). Активатор:  $I - Et_3N$ ;  $2 - C_6H_8O_6$ ;  $3 - Et_2NH$ .

С одной стороны, такая зависимость может быть обусловлена низкой инициирующей способностью выбранных систем на начальных степенях превращения мономера и ее последующим возрастанием с увеличением конверсии. С другой стороны, указанные закономерности могут быть связаны с возрастанием вклада процессов передачи цепи как на сами исходные компоненты системы, так и продукты их распада. При этом коэффициенты полидисперсности имеют достаточно высокие значения (для систем с  $Et_3N \sim 1.96-2.18$ , с  $C_6H_8O_6 \sim 2.49-2.70$ ). Отметим, что в случае третичного амина полидисперсность несколько уменьшается

в ходе процесса полимеризации ММА, но на глубоких степенях превращения существенно возрастает (рис. 103 б). Полимеры, полученные в присутствии аскорбиновой кислоты, во всем интервале конверсий характеризуются высокими значениями *D*, которые увеличиваются в ходе процесса (рис. 103 б).

В отличие от описанных выше особенностей полимеризации ММА в присутствии третичного амина и аскорбиновой кислоты, процесс полимеризации с участием [CCl<sub>4</sub>-(dpp-BIANCuCl)<sub>2</sub>–Et<sub>2</sub>NH] протекает с несколько иными закономерностями. Действительно, использование этой многокомпонентной системы позволяет осуществлять полимеризацию ММА до глубоких конверсий лишь в области высоких температур (табл. 78). Отметим, что число реакционных центров увеличивается в процессе полимеризации, о чем свидетельствует возрастание скорости полимеризации на глубоких степенях превращения мономера (рис. 102 б). Несмотря на отсутствие основного признака контролируемой полимеризации – постоянства числа растущих цепей, ММ ПММА, полученного с участием Et<sub>2</sub>NH, линейно возрастает в процессе полимеризации и при этом экспериментальные значения ММ четко согласуются с теоретическими значениями ММ для контролируемых процессов (рис. 103 а). Значения коэффициентов полидисперсности ПММА на первоначальных стадиях процесса являются достаточно низкими (~1.42), однако в течение процесса существенно возрастают, но на глубоких степенях превращения мономера снижаются до 1.60 (рис. 103 б). Кривые ММР образцов ПММА, полученных с участием системы CCl<sub>4</sub>–(dpp-BIANCuCl)<sub>2</sub>–Et<sub>2</sub>NH, смещаются в область высоких значений ММ с увеличением конверсии мономера (рис. 104 *a*). Таким образом, замена третичного амина на вторичный амин при полимеризации ММА в присутствии комплекса меди с редокс-активным лигандом позволяет повысить степень контроля молекулярно-массовых характеристик ПММА. Увеличение температуры полимеризации до 110°С приводит к ожидаемому возрастанию скорости полимеризации, но при этом снижается контроль над молекулярно-массовыми характеристиками (табл. 78).

Анализ концевых групп полимеров, образующихся во время полимеризации в диэтиламина, проводили с использованием MALDI-TOF присутствии MS. Спектр, изображенный на рис. 105, представлен тремя сериями сигналов. В каждой серии разница значений между сигналами составляет 100 Da, что соответствует мономерному звену MMA (табл. 79). Основная серия пиков соответствует макромолекулам, содержащим трихлорметильную группу в голове макромолекулы и концевой либо атомом водорода, либо двойную связь, образующейся путем диспропорционирования. Вторя серия сигналов соответствует молекулам полимера с трихлорметильной группой на α-конце и атомом хлора на ω-конце. В обоих случаях наблюдалось присутствие катиона натрия, координированного с
макромолекулой. Третий менее интенсивный ряд сигналов можно отнести к макрокатионам, образующимся из молекул полимера с диэтиламином на ω-конце.



**Рис. 104.** *а*) Кривые ММР ПММА, синтезированных в 0.025 мол.% (dpp-BIANCuCl)<sub>2</sub>, 0.25 мол.% CCl<sub>4</sub>, 0.5 мол% Et<sub>2</sub>NH при 90°C. Конверсия ММА: *I* – 2%; *2* – 18%; *3* – 29%; *4* – 96%.

 $\delta$ ) Кривые ММР ПММА-блок-ПС, полученного в присутствии ПММА МИ, синтезированных в присутствии 0.025 мол.% (dpp-BIANCuCl)<sub>2</sub>, 0.25 мол.% CCl<sub>4</sub> и 0.5 мол.% активатора при температуре 70°С.

- *I* МИ1 получен в присутствии Et<sub>3</sub>N;
- 2 ПММА-блок-ПС, полученный в присутствии (dpp-BIANCuCl)<sub>2</sub>–CCl<sub>4</sub>–Et<sub>3</sub>N;
- 3 МИ2 получен в присутствии C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>O<sub>6</sub>;

4 – ПММА-блок-ПС, полученный в присутствии (dpp-BIANCuCl)<sub>2</sub>–CCl<sub>4</sub>– C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>O<sub>6</sub>.



**Рис. 105.** Масс-спектр MALDI-TOF, зарегистрированный для ПММА, полученного в присутствии (dpp-BIANCuCl)<sub>2</sub> (0.025 мол. %), CCl<sub>4</sub> (0.25 мол. %) и диэтиламина (0.5 мол.%).

Образование аналогичных структур наблюдалось при медно-катализируемой ATRP в присутствии азотсодержащих лигандов [584]. Присутствие концевых макромолекул с хлором

позволяет реинициировать полимеризацию, что приводит к увеличению ММ с конверсией (рис. 103 *a*). Наличие большого количества «мертвых» цепочек определяет высокую полидисперсность полученных образцов.

Таблица 79. Возможные структуры	макромолекул,	образующихся	в процессе	полимеризации	$MMA^{a}$ I	И
АН <sup>б</sup> в присутствии (dpp-BIANCuCl) <sub>2</sub>	, CCl <sub>4</sub> и аминов.		-	-		

- -- - . . .

Мономер	Образующийся полимер	MM/ Da
MMA	CCl <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> CCH <sub>3</sub> COOCH <sub>3</sub> ) <sub>31</sub> ClNa <sup>-</sup>	3280.4
	CCl <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> CCH <sub>3</sub> COOCH <sub>3</sub> ) <sub>31</sub> Na <sup>+</sup>	3245.0
	$CCl_3(CH_2CCH_3COOCH_3)_{31}N(C_2H_5)_2H^+$	3295.1
AH	CCl <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> CHCN) <sub>31</sub> ClNa <sup>+</sup>	1609.5
	CCl <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> CHCN) <sub>31</sub> Na <sup>+</sup>	1574.1

<sup>*а*</sup> В присутствии (dpp-BIANCuCl)<sub>2</sub> (0.025 мол.%), CCl<sub>4</sub> (0.25 мол.%) и Et<sub>2</sub>NH (0.5 мол.%) при 90°С.

<sup>6</sup> В присутствии (dpp-BIANCuCl)<sub>2</sub> (2.5×10<sup>-3</sup> моль/л); CCl<sub>4</sub> (1.25×10<sup>-2</sup> моль/л) и Et<sub>3</sub>N (5×10<sup>-2</sup> моль/л) при 90°С. V(AH):Vpaстворитель) = 1:2.

Установленные закономерности полимеризации MMA с участием биядерного комплекса меди с дииминным лигандом и различных активаторов свидетельствуют о том, что в отличие от классических систем ATRP на основе галогенидов меди и азотсодержащих лигандов [46-52] данный комплекс меди не позволяет обеспечить высокую степень контроля над молекулярномассовыми характеристиками полимеров. Это может быть обусловлено рядом факторов, в том числе низкой активностью комплексов меди с редокс-активными лигандами в процессах обратимой активации-дезактивации цепи, а также их разложением при повышенной температуре с образованием продуктов, которые могут принимать непосредственное участие в стадии обрыва и передачи цепи.

С целью оценки соотношения «живых» и «мертвых» полимерных цепей в процессе синтеза ПММА с участием системы  $[CCl_4-(dpp-BIANCuCl)_2] + активатор (Et_3N или C_6H_8O_6)$ нами осуществлен синтез блок-сополимера на основе ПММА и ПС – ПММА-блок-ПС (табл. 80). Установлено, что независимо от используемого активатора около 50% МИ, синтезированного в присутствии комплекса меди, входит в состав блок-сополимера. То есть в МИ присутствуют «мертвые» цепи ПММА, которые образуются в ходе побочных процессов обрыва и передачи цепи и не содержат на конце цепи атомы хлора. Независимо от используемых систем ММ блок-сополимера возрастает по сравнению с ММ исходного ПММА. Важно отметить. что кривые MMP блок-сополимеров, полученные с помошью рефрактометрического и УФ-детекторов, совпадают по форме, что подтверждает однородность распределения СТ в молекулах разной MM, и смещаются в область больших MM по сравнению с первоначальным МИ (рис. 104 б). При этом коэффициенты полидисперсности ПММА-блок-ПС при использовании в качестве активатора третичного амина несколько возрастают по

сравнению с *D* первоначального МИ. В случае же введения в систему аскорбиновой кислоты полидисперсность образцов блок-сополимеров снижается (табл. 80).

**Таблица 80.** Результаты блок-сополимеризации в системах ПММА – макроинициаторы (МИ<sup>*a*</sup>) + СТ. Сополимеризацию проводили в присутствии 0.025 мол. % (dpp-BIANCuCl)<sub>2</sub> и активаторов – 0.5 мол.% при 70°С, время синтеза блок-сополимеров 100 часов.

ала Актива-		бло	Состав продукта блок-сополимеризации				Доля МИ, вошедшего в	
МИ°	тор	Гомо- ПС, масс. %	Гомо- ПММА, масс. %	Блок- сополимер масс. %	$M_n \times 10^{-5}$ ,	Ð	олок- сополимер, масс. %	
МИ1	Et <sub>3</sub> N	26	50	24	248	2.38	50	
МИ2	$C_6H_8O_6$	30	48	22	355	2.05	52	

<sup>4</sup> Исходный ПММА – макроинициатор (МИ) синтезирован в присутствии 0.025 мол.% (dpp-BIANCuCl)<sub>2</sub>, инициатора CCl<sub>4</sub> – 0.25 мол. %, активаторов – 0.5 мол.% при температуре 70°С. МИ1 получен в присутствии Et<sub>3</sub>N, МИ2 получен в присутствии C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>O<sub>6</sub>;

<sup>6</sup> Молекулярно-массовые характеристики МИ1 *M*<sub>n</sub>=49000, *D*= 1.99, МИ2 *M*<sub>n</sub>=110000, *D*= 2.57;

<sup>в</sup> Молекулярно-массовые характеристики блок-сополимеров рассчитаны по ПММА.

Системы на основе комплекса меди с аценафтеновым лигандом в полимеризации акрилонитрила. Известно [46-52], что строение мономера оказывает существенное влияние на особенности синтеза полимеров в условиях металлокомплексного катализа. В этой связи нами исследовано влияние комплекса меди на процесс полимеризации другого мономера – АН, в процессе полимеризации которого образуется более активный радикал роста.

Установлено, что в отличие от рассмотренной выше полимеризации ММА при синтезе ПАН в растворе ДМФА или ДМСО в присутствии ДАК как инициатора при введении бианового комплекса меди наблюдается снижение как выхода полимера, так и его ММ (табл. 77). Коэффициенты полидисперсности ПАН при этом снижаются незначительно, практически независимо от природы растворителя. Отметим, что в случае использования ДМСО в качестве растворителя получается ПАН с более высоким выходом и ММ. Фактически комплекс меди вступает в качестве слабого ингибитора полимеризации АН.

Исследование влияния систем на основе (dpp-BIANCuCl)<sub>2</sub> и CCl<sub>4</sub> в присутствии различных аминов (*трет*-бутиламин, диэтиламин, триэтиламин) и аскорбиновой кислоты на процесс полимеризации АН проводили в растворителях различной природы (бензол, ДМФА и ДМСО).

При проведении полимеризации АН в среде бензола установлено, что комплекс меди в отсутствие активаторов не инициирует полимеризацию АН (табл. 81). Следует отметить, что при использовании аскорбиновой кислоты как активатора также не наблюдалось процесса полимеризации АН. В исследуемом ряду аминов наиболее активным оказался триэтиламин, его

введение позволяет несколько увеличить выход полимера в среде бензола (табл. 81). Низкая эффективность систем на основе биядерного комплекса меди с редокс-активным лигандом при полимеризации АН может быть связана с тем, что в его среде осуществляется осадительная полимеризация ПАН. Гетерогенность процесса существенным образом сказывается как на скорости полимеризации, так и молекулярно-массовых характеристиках ПАН. Необходимость использования в качестве растворителя бензола была обусловлена хорошей растворимостью в нем (dpp-BIANCuCl)<sub>2</sub> в бензоле и плохой его растворимостью в сильнополярных растворителях.

Как известно [497], полярный растворитель ДМФА широко используется в ПАН промышленных процессах получения хорошо растворяет И достаточно низкомолекулярный полиакрилонитрил. Однако высокомолекулярные образцы в ДМФА растворяются сравнительно хуже. При использовании данного растворителя в полимеризации АН процесс первоначально может протекать гомогенно, но с увеличением молекулярной массы полимера переходить в гетерофазную полимеризацию. Установлено, что замена бензола на ДМФА не привела к существенному увеличению конверсии АН: в случае использования комплекса меди в концентрации 1.25×10<sup>-3</sup> моль/л за десять часов степень превращения АН в среде ДМФА такая же, как и в среде бензола (табл. 81, строка 6 и 9).

**Таблица 81.** Данные о полимеризации АН в присутствии (dpp-BIANCuCl)<sub>2</sub> при температуре 90°С и молекулярно-массовых характеристиках синтезированного ПАН. Концентрация инициатора  $CCl_4 - 1.25 \times 10^{-2}$  моль/л, V(AH):V(растворитель) = 1:2.

<b>№</b> п.п.	Раство- ритель	Активатор/ концентрация× 10 <sup>2</sup> , моль/л	[(dpp-BIANCuCl) <sub>2</sub> ] ×10 <sup>3</sup> , моль/л	<i>t</i> / ч	Конверсия/ %	$M_n \times 10^{-3}$	Đ
1	$C_6H_6$	_	1.25	70	3	_	-
2		t-BuNH <sub>2</sub> /5	1.25	70	5	_	_
3		$Et_2NH/5$	1.25	70	3	_	_
4		Bipy /5	1.25	70	2		_
5		$C_6H_8O_6/5$	1.25	70	_	_	_
6		Et <sub>3</sub> N /5	1.25	10	32	10.7	1.83
7	ДМФА	Et <sub>3</sub> N /1	1.25	10	28	11.3	2.11
8		Et <sub>3</sub> N /2.5	1.25	10	31	11.9	2.10
9		Et <sub>3</sub> N /5	1.25	10	30	11.4	1.72
10		$Et_3N/5$	2.50	10	29	10.3	1.69
11		Et <sub>3</sub> N /5	5.00	10	36	9.8	1.68
12		Et <sub>3</sub> N /5	-	10	3	_	_
13	ДМСО	Et <sub>3</sub> N /1	1.25	10	51	16.7	2.34
14		Et <sub>3</sub> N /2.5	1.25	10	49	16.3	2.17
15		Et <sub>3</sub> N /5	1.25	10	56	13.9	1.98
16		Et <sub>3</sub> N /5	2.50	10	83	13.3	1.84
17		Et <sub>3</sub> N /5	5.00	10	81	11.6	1.80
18		Et <sub>3</sub> N /5	_	10	7	_	_

С<sub>6</sub>Н<sub>8</sub>О<sub>6</sub> – аскорбиновая кислота.

Увеличение концентрации амина не приводит к возрастанию выхода ПАН, однако наблюдается некоторое снижение полидисперсности с ростом его содержания. Проведение

полимеризации АН в присутствии больших количеств катализатора способствует некоторому увеличению конверсии и уменьшению коэффициента полидисперсности синтезируемых образцов (табл. 81).

Наилучшей растворяющей способностью по отношению к ПАН обладает ДМСО, в его присутствии практически всегда реализуется гомогенная полимеризация АН. При использовании ДМСО в качестве растворителя наблюдается самый высокий выход продукта (табл. 81). При этом, как и в случае осуществления полимеризации в ДМФА, в ДМСО повышение концентрации амина не отражается на выходе полимера, но приводит к уменьшению полидисперсности образцов. Влияние концентрации катализатора на процесс полимеризации АН проявляется более ярко. Так, двукратное увеличение концентрации комплекса меди позволяет провести полимеризацию до глубокой конверсии (табл. 81). В среде ДМСО образуется ПАН с несколько более высокими значениями ММ, чем в ДМФА. Различное влияние растворителей ДМСО и ДМФА на молекулярно-массовые характеристики может быть обусловлено как нековалентными взаимодействиями растущих полимерных цепей с ДМФА (комплексы с водородными связями), так и увеличением значения константы передачи цепи на растворитель при переходе от ДМСО к ДМФА ( $C_s^{60^{\circ}C}$ (ДМСО) =5.9×10<sup>-5</sup>,  $C_s^{60^{\circ}C}$ (ДМФА) = 50×10<sup>-5</sup>) [359]. При этом кривые ММР синтезированного ПАН унимодальны независимо от растворителя (приложение 32).

Следует отметить, что инициирующая способность систем  $[(dpp-BIANCuCl)_2 - CCl_4 - амин]$  не связана с известным фактом инициирования полимеризации композицией [галогенуглеводород – амин], о котором шла речь выше. Действительно, нами установлено, что без комплекса меди в среде бензола независимо от используемого амина и времени полимеризации АН образуется лишь следовые количества полимеров. В случае использования ДМФА и ДМСО наблюдается лишь незначительный выход ПАН по сравнению с полимеризацией АН с участием (dpp-BIANCuCl)<sub>2</sub> (табл. 81, строки 12, 18). Таким образом, наиболее эффективной из исследуемых систем является композиция [(dpp-BIANCuCl)<sub>2</sub> + CCl<sub>4</sub> +  $Et_3N$ ], которая позволяет получать полимеры с полидисперсностью 1.7-1.8 и конверсией более 80%.

Масс-спектр MALDI ТОF для образцов ПАН, полученных в присутствии триэтиламина, представлен двумя основными сериями пиков. Сигналы в каждой серии пиков отстоят друг от друга на 53 Da, что соответствуют массе мономерного звена ПАН (**приложение 33**). Анализ абсолютных значений m/z показывает, что основной ряд пиков соответствует молекулам полимера с трихлорметильной группой на α-конце и атомом хлора на ω-конце. Второй соответствует цепям, несущим трихлорметильную группу в начале и двойную связь или атом

водорода в конце (табл. 79). В случае образцов ПАН количество полимерных цепей, связанных с аминным фрагментом, незначительно.

В целом полученные данные по полимеризации ММА и АН свидетельствуют о том, что при использовании аминов в качестве активаторов они, координируясь с (dpp-BIANCuCl)<sub>2</sub>, могут переводить его в моноядерный комплекс меди, который более доступен для взаимодействия с CCl<sub>4</sub> с образованием радикалов, инициирующих полимеризацию (схема 52). Это предположение было однозначно подтверждено с помощью ЭСП спектроскопии (**приложение 34**). Введение аминов в бензольный раствор (dpp-BIANCuCl)<sub>2</sub> приводит к резкому изменению его спектра поглощения. Исходный комплекс (dpp-BIANCuCl)<sub>2</sub> характеризуется тремя максимумами поглощения при 275, 326 и 437 нм. Наличие указанных аминов приводит к гипохромному эффекту в области 326 и 437 нм до полного снижения абсорбции, в то же время наблюдается батохромный эффект для полосы поглощения в коротковолновом диапазоне.

При этом активирующая способность азотсодержащих соединений будет зависеть не только от их основности, но и пространственного строения. Так, первичный амин наименее эффективен как активатор. С другой стороны, наличие в полимеризационной системе наряду с комплексом меди более основных аминов (пиридина и бипиридила) приводит к разложению комплекса (dpp-BIANCuCl)<sub>2</sub> за счет вытеснения ими BIAN лигандов, и система не проявляет инициирующей способности. Наиболее ярко это выражено при температуре 90°C как при полимеризации MMA, так и AH.



Схема 52. Схема инициирования в присутствии системы на основе комплекса меди.

Таким образом, анализ полученных данных позволяет заключить, что исследуемые нами композиции на основе (dpp-BIANCuCl)<sub>2</sub>, галогенуглеводородов и активаторов в определенных условиях способны эффективно инициировать полимеризацию ММА и АН. При этом наличие

редокс-активного лиганда в составе металлокомплекса приводит к тому, что данный комплекс меди не является эффективным катализатором ATRP-процесса, то есть не способен эффективно контролировать пофрагментарный рост макромолекулы и обрыв полимерной цепи. Однако предложенные системы позволяют осуществлять полимеризацию MMA и AH до глубоких конверсий в широком температурном интервале и получать полимеры с высоким выходом и полидисперсностью на уровне 1.6-2.0.

В целом, рассматривая особенности полимеризации различных мономеров в присутствии комплексов переходных металлов с редокс-активными лигандами, следует отметить значительное влияние лигандного окружения на кинетические параметры полимеризации и молекулярно-массовые характеристики 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 комплекса в процессах полимеризации по механизму с переносом атома. С другой стороны, введение лигандов, способных участвовать в окислительно-восстановительных процессах, позволяет рассматривать системы на основе марганца как инициирующие, ингибирующие и контролирующие полимеризацию виниловых мономеров. При этом комплекс марганца с иминобензосемихиноновым и амидофенолятным лигандами впервые позволил осуществить процесс полимеризации метилметакрилата по механизму с переносом атома.

Наличие редокс-активного лиганда в комплексе кобальта также играет определяющую роль в механизме полимеризации как в присутствии традиционного инициатора ДАК, так и в случае применения галогенпроизводных. Действительно, введение в структуру комплекса кобальта иминобензохинонового лиганда позволило каталитической минимизировать вклад передачи uenu при полимеризации метилметакрилата. В зависимости от выбранных условий инициирования полимеризация с участием комплекса кобальта может протекать как по механизму вырожденной передачи цепи, так и по механизму с переносом атома. Строение радикала роста также играет не последнюю роль, так в случае полимеризации ВА комплекс кобальта является сильным ингибитором.

295

## ГЛАВА 3. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

#### 3.1. Подготовка исходных веществ

Пентан, гексан, метанол, этанол, изопропиловый спирт, хлороформ, хлористый метилен, бензол, толуол, этилацетат, ацетонитрил, циклогексан, ТГФ, ацетон и другие органические растворители, используемые при проведении экспериментов, очищали по общепринятым методикам [585]. ДМФА сушили над щелочью, перегоняли при температуре 46°С и при давлении 40 мм. рт. ст. ДМСО сушили над гидридом кальция, перегоняли при температуре 50°С и давлении 2-4 мм. рт. ст. Физико-химические константы использованных веществ соответствуют литературным данным [585].

#### 3.1.1. Мономеры

Органические мономеры (ММА, СТ, БА, БМА) предварительно очищали от стабилизатора (гидрохинона и других полифенолов) многократным промыванием 10%-м раствором щелочи (едкого натра), а затем водой до нейтральной среды, сушили над хлористым кальцием. В работе использовали свежеперегнанные органические мономеры, которые очищали вакуумной перегонкой. N-винилпирролидон (Aldrich) сушили над гидридом кальция и перегоняли при пониженном давлении. АН (Aldrich) сушили над гидридом кальцием и перегоняли при атмосферном давлении. ВХ – коммерческий продукт, использовали в работе без предварительной очистки. Высшие алкилметакрилаты фракции C<sub>10</sub>-C<sub>14</sub>, содержащие толуол 28 объемных %, также являющиеся коммерческим продуктом, применяли без предварительной очистки. Физико-химические константы использованных веществ соответствуют литературным данным [586, 587] и приведены в табл. 82.

Мономер	Температура кипения, °С	Давление, мм рт. ст.	Плотность, г/см <sup>3</sup> при 20 <sup>0</sup> С
AH	77	760	0.806
БА	35	8	0.908
БМА	60	12	0.895
BA	74	760	0.934
ВП	94	13	1.043
$MK^{a}$	60-63	12	1.015
MMA	38	15	0.946
СТ	48	20	0.906
OMA	105	5	0.8804
ЦМА	240	16	0.8695

Таблица 82. Некоторые физико-химические показатели органических мономеров.

<sup>*а*</sup> МК – метакриловая кислота.

#### 3.1.1.1. Синтез цетилового эфира метакриловой кислоты [588]

$$CH_2 = C - C O + C_{16}H_{33} - OH O + C_{$$

Этерификацию метакриловой кислоты (**МК**) с цетиловым спиртом проводили в трехгорлой колбе, снабженной водоотделительной ловушкой (типа насадки Дина-Старка) с обратным холодильником, механической мешалкой и термометром. В колбу загружали предварительно очищенную метакриловую кислоту 50 мл и цетиловый спирт 150 г (в небольшом избытке для полноты реакции этерификации). Затем в колбу последовательно вводили 0.8 – 2 масс.% *р*-толуолсульфокислоты (4.0145г.), 0.1 – 0.2 масс.% гидрохинона (0.4015г.) и 250 мл толуола.

В процессе этерификации реакционную смесь непрерывно перемешивали и температуру постепенно повышали с 90 до 120°С. Процесс вели при атмосферном давлении. Конец реакции этерификации устанавливали по окончании прироста объема воды, собравшейся в ловушке во время синтеза. Выход, рассчитанный по количеству выделившейся воды, составил 70.6%. Полученный продукт разгоняли под вакуумом, в токе аргона, с воздушным холодильником. При давлении 5 мм.рт.ст. собрали три фракции: 165°, 180°, 185-205°С.

С помощью жидкостной хроматографии определили наличие цетилого спирта в каждой фракции, содержание которого уменьшалась с увеличением температуры кипения фракции. Для полноты очищения ЦМА от цетилого спирта провели вторичную разгонку высококипящей фракции. Получили продукт с 96% чистотой, с которым продолжили дальнейшие исследования. *Синтез р-толуолсульфокислоты [589]*.

$$CH_{3} - \overline{O} + H_{2}SO_{4} \quad = CH_{3} - \overline{O} - SO_{3}H + H_{2}O$$

В круглодонную колбу на 500 мл, соединенную с насадкой Дина-Старка, снабженную обратным холодильником, вносили 110 мл толуола и 37 мл концентрированной серной кислоты ( $\rho$ =1.84). Реакционную смесь кипятили в течение 5 – 6 часов при 160°С. Воду, выделяющуюся при реакции, отгоняли с толуолом, пары их конденсировались в холодильнике и скапливались в насадке Дина-Старка, снабженной выпускным краном. Время от времени воду из насадки сливали в мерный цилиндр. Нагревание продолжали до тех пор, пока количество воды не перестало увеличиваться. По окончании реакции получили *p*-толуолсульфокислоту, которая кристаллизуется с одной молекулой воды: ( $T_{nn}$ =104-105°С). Выход продукта составил 82.6%.

#### 3.1.2. Радикальные инициаторы

ДАК, ЦПК, ДПК и ПБ, используемые в работе в качестве инициаторов, представляют собой коммерческие продукты. ДАК, ЦПК и ДПК очищали перекристаллизацией из метанола, ПБ – перекристаллизацией из гексана. [590]. Инициаторы хранили в морозильной камере при пониженной температуре (–10:–15°С). Физико-химические константы инициаторов соответствуют литературным данным, часть которых приведена в табл. 83.

Таблица 83. Некоторые физико-химические показатели инициаторов радикальной полимеризации.

Инициатор	MM/	Период полураспада/ Т°С для т <sub>1/2</sub>			A/	Е <sub>а</sub> / кЛж×
¢F	Г×МОЛЬ	1 мин	]ч	10ч	C	моль-1
$CH_{3} CH_{3} CH_{3}$ $CH_{3} - C - N = N - C - CH_{3}$ $N \equiv C C \equiv N$ $\square AK$	164.2	118	82	64	2.89×10 <sup>15</sup>	130.23
О СН <sub>3</sub> -(CH <sub>2</sub> ) <sub>15</sub> О-С-О-С-О-(CH <sub>2</sub> ) <sub>15</sub> -СH <sub>3</sub> ДПК	570.9	100	65	48	3.02×10 <sup>15</sup>	124.30
о – с–о–о–с– ПБ	242.2	132	91	71	6.94×10 <sup>13</sup>	122.35
о о о —о-с-о-о-с-о-	286.3	93	60	45	-	-

#### 3.1.3. Инициаторы для ATRP

Галогенуглеводороды: бромистый изоамил (**i-amylBr**), йодистый изоамил (**i-amylI**), хлористый амил (**amylCl**), хлористый метилен (**CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>**), четыреххлористый углерод (**CCl<sub>4</sub>**) и ЭБИБ первоначально сушили над гидридом кальция, перегоняли, а затем готовили 0.1 М раствор в толуоле, который в дальнейшем использовали в работе.

#### 3.1.4. Активаторы для ATRP

*Трет*-бутиламин, диэтиламин ( $Et_2NH$ ), триэтиламин ( $Et_3N$ ) и пиридин (Py) очищали перегонкой над металлическим натрием и щелочью соответственно. Температуры кипения всех соединений соответствуют литературным данным [591]. Аскорбиновую кислоту (Aldrich) и бипиридил (bipy) (Aldrich) использовали без предварительной очистки.

#### 3.1.5. Нитроксилы и нитроны

#### 3.1.5.1. Нитроксилы и нитроны имидазолинового и пиразинового оснований<sup>5</sup>

Используемые в работе нитроны и нитроксилы имидазолинового ряда (1-6 и 9-11), а также нитроны пиразинового основания 7, 8 и БМФО – готовые очищенные продукты, предоставлены сотрудниками Новосибирского института органической химии им. Н.Н. Ворожцова Сибирского отделения Российской академии наук к.х.н. И.А. Кирилюком, к.х.н. И.Ф. Журко и д.х.н. И.А. Григорьевым. Нитроксильные радикалы 1-3 получали по методикам, приведённым в работах [592-594]. Синтез нитроксильных радикалов 4 и 5 опубликован в работе [357]. Основы методик синтеза нитронов имидаолинового и пиразинового рядов изложены в работах [595-600]. Синтез БМФО проведен в соответствии с прописью [601]. Все синтезированные нитроксильные радикалы и нитроны были охарактеризованы методами: ИК-, УФ-, ЯМР-спектроскопии, а также С-Н анализом.

#### 3.1.5.2. Синтез С-фенил-N-трет-бутилнитрона

С-фенил-N-*трет*-бутилнитрон получали в результате трехстадийного синтеза в соответствии с уравнениями:

t-BuNH<sub>2</sub> 
$$(O)$$
 t-BuNO<sub>2</sub>  
t-BuNO<sub>2</sub>  $(H)$  t-BuNOH  
H  
t-BuNOH +  $(O)$   $C'_{H} \longrightarrow$  t-Bu-N=CH  $(O)$  + H<sub>2</sub>O

Синтез 2-метил-2-нитропропана ( $Bu^t NO_2$ ) [602].

К перемешиваемому раствору 65 г (0.412 моль) перманганата калия в 300 мл воды приливали 10 г (0.141 моль) *трет*-бутиламина в течение 5-10 минут. При этом температура поднималась до 45°C. Смесь перемешивали в течение 8 ч без подогрева. Затем раствор нагревали на водяной бане до 60°C и перемешивали в течение следующих 8 ч. Продукт выделяли перегонкой с водяным паром, промывали разбавленной соляной кислотой и водой, а затем высушивали. Т кип.=126-127°C. Выход продукта – 40%.

Синтез N-трет-бутилгидроксиламина (Ви<sup>t</sup>NHOH) [603].

В соответствии с методикой в колбу помещали 13.4 г (0.25 моль) хлорида аммония в 400 мл воды и 20.8 г (0.202 моль) 2-метил-2-нитропропана. Затем добавляли малыми порциями

<sup>&</sup>lt;sup>5</sup> Автор признателен сотрудникам Новосибирского института органической химии им. Н.Н. Ворожцова Сибирского отделения Российской академии наук за предоставленные соединения.

15 г цинковой пыли, которую предварительно активизировали (несколько раз промывали 5-10% раствором HCl, затем содой, метанолом и эфиром, далее сушили в вакууме). Смесь непрерывно встряхивали до окончания реакции (определяли по окончанию выделения теплоты). Осадок отделяли, промывая горячей водой. Образующийся амин не выделяли из раствора, а непосредственно использовали для получения ФБН и ФБН-Сг.

#### Синтез С-фенил-N-трет-бутилнитрона (ФБН) [604].

К раствору *трет*-бутилгидроксиламина прибавляли 5.3 г (0.05 моль) бензальдегида и нагревали до 45°C. При этой температуре начинается экзотермическая химическая реакция. Смесь выдерживали в течение 1 ч при 50 – 60°C и затем отделяли водную фазу. Продукт экстрагировали 50 мл хлористого метилена, выпаривали и сушили. Перекристаллизацию вели из петролейного эфира. Т<sub>пл</sub>= 74 – 75°C. Выход -32 %.

## 3.1.5.3. Синтез дифенилнитрона (ДФН)

Дифенилнитрон получали в соответствии со следующими реакциями:



#### Синтез фенилгидроксиламина [603].

В соответствии с методикой в колбу помещали 13 г (0.242 моль) хлорида аммония в 400 мл воды и 24.6 г (20.5 мл, 0.203 моль) нитробензола. Затем добавляли малыми порциями 36 г (0.551 моль) цинковой пыли, которую предварительно активизировали (несколько раз промывали 5-10% раствором HCl, затем содой, метанолом и эфиром, далее сушили в вакууме). Смесь непрерывно встряхивали до окончания реакции (определяли по окончанию выделения теплоты) примерно в течение 2 часов. Горячую смесь фильтровали, осадок оксида цинка промывали горячей водой. Фильтрат насыщали хлоридом натрия, охлаждали до 0°С, в результате чего фенилгидроксиламин выпадает в осадок. Кристаллы отфильтровали и влажными использовали для последующего синтеза ДФН. Выход фенилгидроксиламина составляет 70 %. Т<sub>пл</sub>=80-81°С.

#### Синтез дифенилнитрона [427].

16.0 г (0.151 моль) фенилгидроксиламина растворяли в 65 мл этилового спирта и добавляли 12.5 г (0.121 моль) бензальдегида. Оставили смесь стоять в течение ночи. Выпал

бледно-желтый осадок дифенилнитрона, который отфильтровывали и перекристаллизовывали из спирта. Т<sub>пл</sub>=110 – 112°C. Выход продукта – 48 %.

## 3.1.5.4. Синтез хромсодержащих нитронов<sup>6</sup>

Синтез бензальдегид диэтилацеталя [605]

$$\begin{array}{cccc} & & & \\ & & \\ & & \\ & H \end{array} + HC(OC_2H_5)_3 \end{array} \xrightarrow{H_2SO_4} \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & &$$

Смесь бензальдегида 26.5 г (0.250 моль), триэтилортоформиата 38.2 г (0.258 моль) и 5 капель концентрированной серной кислоты перемешивалась при комнатной температуре в течение 24 ч. После этого добавлялось 0.5 г (0.005 моль) карбоната натрия до нейтрализации раствора. Фильтрование с последующей дистилляцией под уменьшенным давлением дает 28.8 г (~64%) бензальдегид диэтилацеталя. Продукт представляет собой бесцветную жидкость с  $T_{\text{кип}}=220-222^{\circ}$ С (760 мм рт. ст).

Синтез диэтилацеталь бензальдегидхромтрикарбонила [606]

В установку для синтеза  $\eta^{6}$ -(арен)хромтрикарбонильных комплексов помещали 13.5 г (0.061 моль) гексакарбонила хрома, 10.8 г (0.060 моль) бензальдегид диэтилацеталя, 75 мл диглима и 75 мл октана. Колбу заполняли аргоном, и смесь нагревали на масляной бане (при температуре 155 – 160°С) в течение 15 ч. Полноту прохождения реакции определяли по выделению 3.5 л (87 %) СО. После этого раствор охлаждали и фильтровали в токе аргона, растворитель отгоняли в вакууме. В колбе осталось твердое вещество желтого цвета, которое перекристаллизовывали из смеси гексана и этилового эфира уксусной кислоты (30 и 2 мл соответственно). В колбе выпали кристаллы желтого цвета, которые были отфильтрованы и высушены в вакууме ( $T_{пл} = 49^{\circ}$ С) (лит. 53 – 54°С [606]). Масса полученного диэтилацеталь бензальдегидхромтрикарбонила составила 10.5 г. Выход – 55%. ИК-спектр (KBr), v/см<sup>-1</sup>: 2978, 2922, 2853 (v<sub>C-H</sub>), 1963, 1896, 1877 (v<sub>C=O</sub>), 1454 (v<sub>C-C</sub>), 811, 665, 635 (v<sub>C-H аромат</sub>).

<sup>&</sup>lt;sup>6</sup> Автор выражает благодарность за синтез и предоставление хромсодержащих нитронов в.н.с. Сазоновой Е. В.



8 г (0.025 моль) диэтилацеталь бензальдегидхромтрикарбонила в 120 мл этилового спирта приливали к 100 мл 0.5 н водного раствора соляной кислоты. Спустя 4 часа перемешивания добавили 150 мл диэтилового эфира (свободного от перекисей) до фазового разделения раствора. Отделили эфирную фазу красного цвета, а водную фазу экстрагировали небольшим объемом эфира. Эфир испаряли при 12 мм рт ст. Остаток сублимировали при 55°C (0.01 мм рт ст.). Выделили красные кристаллы бензальдегидхромтрикарбонила массой 3.76 г.  $T_{nn}$ =45-47°C (лит. 46.5 – 47.5°C) [606]. Выход – 62%. ИК-спектр (KBr), v/см<sup>-1</sup>: 2960, 2921, 2854 (v<sub>C-H</sub>), 1976, 1912, 1894 (v<sub>C=O</sub>), 1261 (v<sub>C-O</sub>), 1422 (v<sub>C-C</sub>), 810, 648, 612 (v<sub>C-H аромат</sub>).

Синтез С-( $\eta^6$ -фенилхромтрикарбонил)-N-фенилнитрона (ДФН-Сг)



В ампулу емкостью 20 мл помещали 0.21 г (0.0019 моль) фенилгидроксиламина, 5 мл этилового спирта и 0.40 г (0.0017 моль) бензальдегидхромтрикарбонила. Ампулу дегазировали при пониженном давлении и запаивали. Реакционную смесь грели на бане при температуре 50°C в течение 2 часов. В ампуле из оранжево-красного раствора выпали красные игольчатые кристаллы. Раствор под аргоном профильтровали, осадок на фильтре промыли гексаном, высушили в вакууме. Получено 0.4 г кристаллов красного цвета.  $T_{nn} = 117$ °C. Выход продукта 75%.

ИК-спектр (КВг), v/см<sup>-1</sup>: 2956, 2924, 2867 (v<sub>C-H</sub>), 1979, 1891, 1866 (v<sub>C=O</sub>), 1644 (v<sub>C-C аром</sub>), 1547 (v<sub>C=N</sub>), 1197 (v<sub>Ph-N</sub>), 1068 (v<sub>N-O</sub>), 887, 771, 689 (v<sub>C-H аромат</sub>).

<sup>1</sup>Н-ЯМР -спектр (ацетон D<sub>6</sub>), δ м.д.: 5.55-5.9 (m, 3H, Ph\*), 6.89 (d, 2H, o-Ph\*, J=6 Hz), 7.54 (m, 3H, o,p-Ph), 7.85 (m, 2H, m-Ph), 8.18 (s, 1H, –CH=).



100 В ампулу емкостью ΜЛ помешали 25 водного раствора ΜЛ mpemбутилгидроксиламина, 20 мл этилового спирта и 0.998 г (0.004 моль) фенилгидроксиламина, 5 мл этилового спирта и 0.40 г (0.0017 моль) бензальдегидхромтрикарбонила. Ампулу дегазировали при пониженном давлении и запаивали. Реакционную смесь грели на бане при температуре 50°С в течение часа. В ампуле выпадали оранжевые игольчатые кристаллы. Продукт под аргоном профильтровали и высушили в вакууме. Очистку проводили перекристаллизацией из смеси гексана и этилацетата (50 и 2 мл соответственно). Выпадали оранжевые кристаллы, которые отфильтровывали и сушили в вакууме. Получено 1 г кристаллов красного цвета. Т<sub>пл</sub>= 101 – 102.5°С. Выход продукта 80%.

ИК-спектр (КВг), v/см<sup>-1</sup>: 2963, 2922, 2850 (v<sub>C-H</sub>), 1976, 1893, 1871 (v<sub>C≡O</sub>), 1650 (v<sub>C-C аром</sub>), 1557 (v<sub>C≡N</sub>), 1118 (v<sub>N-O</sub>), 803, 628 (v<sub>C-H аромат</sub>).

<sup>1</sup>H-ЯМР -спектр (ацетон D<sub>6</sub>), δ м.д.: 7.59 (s, 1H, –CH=), 6.71 (dd, 2H, o-Ar\*, J=6.5, 1.7 Hz), 5.68 (m, 3H, p,m-Ar\*), 1.54 (s, 9H, t-Bu).

### 3.1.6. Нитрозосоединения

## 3.1.6.1. Синтез 2-метил-2-нитрозопропана (МНП) [607]

Свежеперегнанный раствор *трет*-бутиламина (36.5 г, 0.5 моля) и Na<sub>2</sub>WO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O (4.0 г) в 50 мл воды, охлаждали на ледяной бане. Затем в течение 1,3 ч при перемешивании добавляли перекись водорода (170 г, 21%), поддерживая температуру не выше 15 – 20°С. По окончанию прикапывания смесь перемешивали еще в течение 30 минут при температуре 20 – 25°С. Добавляли хлорид натрия, чтобы устранить эмульсию, и отделяли голубой органический слой, его промывали разбавленной соляной кислотой и сушили над сульфатом магния. Перегонка дает темно-синее органическое вещество – 2-метил-2-нитрозопропан ( $T_{\kappa} = 50 - 55^{\circ}$ С), которое быстро твердеет, становясь бесцветным ( $T_{пл} = 74 - 75^{\circ}$ С). Дистиллят должен находиться на ледяной бане до затвердевания. Дальнейшая перегонка дает 2-метил-2-нитропропан ( $T_{\kappa} = 126 - 127^{\circ}$ С). Физико-химические константы полученных веществ совпадают с литературными данными. Выход МНП – 38 %.

### 3.1.6.2. Синтез нитрозодурола (НД)

Нитрозодурол получали из дурола (1,2,4,5-тетраметилбензола) в несколько стадий:



#### Синтез ацетоксимеркурдурола [608].

Дурол (40.2 г) растворяли в 200 мл метанола и вводили 95.4 г ацетата ртути. Для предотвращения гидролиза соли ртути добавляли 18 мл уксусной кислоты. Меркурирование дурола требует 5 – 7 дней для полного завершения. Методика выделения продуктов определяется их растворимостью. Для выделения индивидуальных соединений были использованы следующие специальные условия: ацетоксимеркурдурол растворяли в горячей реакционной смеси; раствор фильтровали от нерастворимого диацетоксимеркурдурола и охлаждали. Ацетоксимеркурдурол (T<sub>пл</sub> = 152 – 156°C, выход 60 %) перекристаллизовывали из метанола (растворимость 12 г в 100 мл при кипячении).

## Синтез нитрозодурола [609].

Ацетоксимеркурдурол (20 г) растворяли в 100 мл хлороформа; раствор охлаждали на ледяной бане и перемешивали механической мешалкой. Добавляли 5 мл этилнитрита, полученного по методике [610], приливали смесь соляной и уксусной кислот (15 мл концентрированной соляной кислоты и 20 мл уксусной кислоты), реакционную смесь перемешивали в течение 1 часа. Хлороформенный раствор экстрагировали водой, нагревали до растворения всего продукта и экстрагировали ещё 3 раза, обрабатывали 10 мл метанола, фильтровали, концентрировали до 50 мл и охлаждали. Чистый белый кристаллический продукт высушивали на воздухе ( $T_{nn} = 160^{\circ}$ С, выход – 73 %).

#### 3.1.7. Синтез низкомолекулярных алкоксиаминов



2,2-диметил-3-(1-фенилэтокси)-4-фенил-3-азапентан (17) и 2,2,4-триметил-3-(1-метил-1этоксикарбонилэтокси)-4-этоксикарбонил-3-азопентан (18), представленные на схеме 26, синтезировали по методу Граббса [611], основанном на акцептировании 2-метил-2нитрозопропаном свободных радикалов, образующихся в результате гомолиза 1бромэтилбензола или этил-2-бромизобутирата в присутствии каталитической системы CuBr(I), Cu(0)И ПМДЭТА. 1-бромэтилбензол, этил-2-бромизобутират, N,N,N',N",N"пентаметилдиэтилентриамин (ПМДЭТА), CuBr(I), Cu(0) (Sigma-Aldrich) использовали без предварительной очистки.

В трехгорлую колбу загружали МНП (2.1 ммоль) и 1-бромэтилбензол или этил-2бромизобутират (4,6 ммоль), растворяли в 4 мл толуола. Последовательно добавляли CuBr (I) (1.15 ммоль), порошок Cu (4.60 ммоль) и PMDETA (1.15 ммоль) и гетерогенную зеленую реакционную смесь оставляли перемешиваться в течение 50 часов при комнатной температуре в атмосфере аргона. Затем реакционную смесь фильтровали через оксид алюминия, упаривали досуха и очищали адсорбционной хроматографией на SiO<sub>2</sub>, элюент гексан – CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (9:1). Выход AA **17** и **18** в виде прозрачных масел составил 68% и 54 % соответственно.

Полученные продукты охарактеризованы методами жидкостной хроматографии, ИК-, ЯМР и хромато-масс-спектрометрией. Характеристики для **17** соответствуют литературным данным [611]. **18** нами был получен впервые.

АА **18** нами был получен впервые: ИК-спектр (КВг, v/см-<sup>1</sup>): 2983 с, 1733 с, 1478 ср, 1379 ср, 1273 с, 1139 с, 1029 ср, 861 сл, 769 сл, 612 сл.

<sup>1</sup>Н ЯМР (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz, δ, м.д.): 5.1 (m, от двух групп CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>O–, 4 H), 1.58 (s, (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CO–, 6H), 1.50 (s, (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CN–, 6H), 1.32 (m, от двух групп CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>O–, 6H), 1.12 (s, (CH<sub>3</sub>)C–, 9H). Масс-спектр, *m/z* (I<sub>отн</sub>(%)):299(17), 271(30), 229(26), 196(34), 183(100), 155(78), 127 (40), 116(94), 109(22), 88(14), 83(11), 69 (8).

#### 3.1.8. Синтез окситриазенов

#### 3.1.8.1. Синтез 1-трет-бутил-3-фенил-1-окситриазена (БФТ)

Синтез 1-*трет*-бутил-3-фенил-1-окситриазена осуществляли путем проведения многостадийных реакций:



Получение 2-метил-2-нитропропана (Bu<sup>t</sup>NO<sub>2</sub>) и N-трет-бутил гидроксиламина (Bu<sup>t</sup>NHOH) вели по методикам [602, 603], изложенным в пункте 3.1.5.2. экспериментальной части.

#### Синтез хлористого фенилдиазония [603].

20 мл (9.1 г) соляной кислоты разбавляли равным количеством воды. К полученному раствору добавляли 9.3 г свежеперегнанного анилина и охлаждали смесь добавлением кусочков льда до тех пор, пока лёд не перестанет таять. Затем при перемешивании медленно приливали раствор 7.2 г нитрита натрия в 200 мл воды. При этом следили за тем, чтобы раствор не нагревался выше комнатной температуры. В таком случае получается 10%-ный раствор хлористого фенилдиазония. Диазотирование считали законченным, когда проба раствора, спустя некоторое время после добавления нитрита натрия, окрашивала в синий цвет йодкрахмальную бумажку.

#### Синтез 1-трет-бутил-3-фенил-1-окситриазена (БФТ) [603].

При смешивании растворов хлористого арилдиазония и N-*mpem*-бутил-гидроксиламина, полученных ранее, в присутствии этилацетата в слабо кислой среде (pH=5) выпадает коричневый осадок БФТ. Его отфильтровывали на воронке Бюхнера и перекристаллизовывали из водно-метанольного раствора в соотношении 3:7. Полученное вещество высушивали в вакууме до постоянного веса. В результате получали бесцветные кристаллы. Т<sub>пл</sub> = 79 – 80°С. Выход – 65 %.

#### 3.1.8.2. Синтез 1,3-дифенил-1-окситриазена (ДФТ) [612]

Синтез 1,3-дифенил-1-окситриазена проводили в три стадии, которые могут быть описаны следующими уравнениями реакций:



Синтез фенилгидроксиламина (PhNHOH) осуществляли в соответствии с методикой [603], описанной в пункте 3.1.5.3. экспериментальной части.

Синтез 1,3-дифенил-1-окситриазена (ДФТ) [612].

К уксуснокислому раствору фенилгидроксиламина прибавляли при перемешивании при 0-5°С раствор хлористого фенилдиазония, полученного по методике, приведенной в разделе 3.1.8.1. Добавляли 2.5 г ацетата натрия. Образующийся через некоторое время осадок отфильтровывали, высушивали и перекристаллизовывали из водно-метанольного раствора (3:7). В результате получено желтое вещество с T<sub>пл</sub> = 112 – 113°С. Выход 60 – 65%.

#### 3.1.9. Синтез изоксазолидинов

# 3.1.9.1. Синтез 2,3,5-трифенилизоксазолидина (13) [613, 614]



В 100 мл двухгорлую колбу, снабженную обратным холодильником и трубкой для ввода инертного газа, помещали 20 г (0.101 моль) ДФН и 50 мл (0.431 моль) свежеперегнанного стирола. Колбу нагревали до 60°С в течение 40 часов в медленном токе аргона. Затем смесь охлаждали большинство избытка стирола удалялось из прозрачного оранжевого раствора при нагревании на бане с температурой 55°С при пониженном давлении (12 мм рт ст). Теплый остаток выливали в 40 мл петролейного эфира, из которого выпадали кристаллы изоксазолидина. Колбу споласкивали дважды 20 мл петролейного эфира. Промывные воды и декантат с продукта объединяли, затем охлаждали в течение 1 часа в холодильнике. Образовавшиеся кристаллы объединяли. Слегка окрашенные кристаллы продукта отфильтровывали на воронке Бюхнера, промывая холодным петролейным эфиром. Для дальнейшей очистки продукт растворяли в 40 мл хлористого метилена в колбе Эрленмейера.

Раствор нагревали до кипения и добавляли 30 мл метанола. Когда раствор остыл до комнатной температуры, для завершения кристаллизации еще добавляли 70 мл метанола. Раствор выдерживали в холодильнике в течение 3 часов. Продукт фильтровали при пониженном давлении, промывая двумя порциями по 30 мл холодного метанола. Выход высушенного на воздухе изоксазолидина составил 27 г (95%). Т<sub>пл</sub> = 95 – 98°C.

ИК-спектр (КВг), v/см<sup>-1</sup>: 2936, 2889, 2868 (v<sub>C-H</sub>), 1598 (v<sub>C-C аром</sub>), 1487 (v<sub>C-C</sub>), 1300, 1250(v<sub>N-O, C-O</sub>), 1024 (v<sub>C-N</sub>), 907, 754, 697 (v<sub>C-H аромат</sub>).

<sup>1</sup>H-ЯМР - спектр (хлороформ-D<sub>1</sub>), δ м.д.: 2.49 (td, 1H, C<sup>4</sup>H, J<sub>44</sub>=12Hz, J<sub>43</sub>=8Hz, J<sub>45</sub>=10.5 Hz), 3.20 (td, 1H, C<sup>4</sup>H J<sub>44</sub>=12Hz, J<sub>43</sub>=8Hz, J<sub>45</sub>=6 Hz), 4.939 (dd, 1H, C<sup>3</sup>H, J<sub>43</sub>=8Hz), 5.193 (dd, 1H, C<sup>5</sup>H, J<sub>45</sub>=10Hz, J<sub>45</sub>=6Hz), 6.951 (t, 1H, p-PhN, m, p-Ph), 7.073 (d, 2H, p-Ph, J=7.8Hz), 7.23-7461 (m, 10H, m-PhN, m, p-Ph), 7.57 (d, 2H, o-Ph, J=7Hz).

## 3.1.9.2. Синтез 5-метил-5-(метилкарбокси)-2,3-дифенилизоксазолидина (14) [615]



В ампулу емкостью 20 мл помещали 2 г (0.01 моль) ДФН, 4.7 г (0.05 моль) свежеперегнанного ММА и 5 мл толуола. Ампулу дегазировали и запаивали. Реакционную смесь нагревали при температуре 105°С в течение 24 часов. Затем смесь охлаждали, толуол и большинство избытка ММА удаляли в вакууме при нагревании до 55°С. В ампуле остался вязкий продукт желтого цвета. Для удаления ПММА в колбу добавляли небольшое количество гексана. Выпавший полимер отфильтровывали. Фильтрат упаривали в вакууме. Оставшийся желтый вязкий продукт перекристаллизовывали из метилового спирта. Получили кристаллы бледно-желтого цвета. Выход продукта 2.04 г – 69%, T<sub>пл</sub> = 66 – 68°С.

Рассчитано для C<sub>18</sub>H<sub>19</sub>NO<sub>3</sub> (%): C – 72.73, H – 6.40. Найдено (%): C – 72.21, H – 6.52.

ИК-спектр (КВг), v/см<sup>-1</sup>: 3001, 2948, 2846 (v<sub>C-H</sub>), 1737 (v<sub>C=O</sub>), 1596, 1487 (v<sub>C-C аром</sub>), 1182, (v<sub>C-O</sub>), 1090 (v<sub>C-N</sub>), 873, 847, 700 (v<sub>C-H аромат</sub>).

<sup>1</sup>Н-ЯМР - спектр (хлороформ-D<sub>1</sub>), δ м.д.: 1.65 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 2.33 (dd, 1H, CH<sub>2</sub>, J=9Hz, J=12.6 Hz), 3.373 (dd, 1H, CH<sub>2</sub> J=12.4 Hz, J=7.4Hz), 3.56 (s, 3H, OCH<sub>3</sub>), 4.78 (dd, 1H, ArCH, J=8.2Hz), 7.5-6.85 (m, 10H, Ar).

#### 3.1.9.3. Синтез 2-трет-бутил-3,5-дифенилизоксазолидина (15) [614]



В ампулу емкостью 20 мл помещали 2 г (0.011 моль) ФБН, 5 мл (0.042 моль) свежеперегнанного стирола и 3 мл толуола. Ампулу дегазировали и запаивали. Реакционную смесь нагревали при температуре 105°С в течение 40 часов. Затем смесь охлаждали, толуол и большинство избытка стирола удаляли в вакууме при нагревании до 55°С. Для удаления образовавшегося полимера в колбу добавляли небольшое количество гексана. Выпавший полимер отфильтровывали. Фильтрат упаривали в вакууме. Оставшийся желтый вязкий продукт перекристаллизовывали из метилового спирта. Выход продукта – 80%, Т<sub>пл</sub> = 54 – 58°С.

Рассчитано для C<sub>19</sub>H<sub>23</sub>NO (%): C - 81.14, H - 8.19. Найдено (%): C - 80.97, H - 8.30.

ИК-спектр (КВг), v/см<sup>-1</sup>: 3055, 2977, 2926 (v<sub>C-H</sub>), 1579 (v<sub>C-C аром</sub>), 1447 (v<sub>C-C</sub>), 1222, 1193 (v<sub>N-O, C-O</sub>), 1028 (v<sub>C-N</sub>), 842, 753, 699 (v<sub>C-H аромат</sub>).

<sup>1</sup>H-ЯМР - спектр (хлороформ-D<sub>1</sub>), δ м.д.: 1.12 (s,9H, t-Bu), 2.35 (dt, 1H, C<sup>4</sup>H, J<sub>43</sub>=10Hz, J<sub>44</sub>=12Hz), 2.94 (dt, 1H, C<sup>4</sup>H J=6Hz, J<sub>44</sub>=12Hz), 4.46 (dd, 1H, C<sup>3</sup>H, J=7 Hz, J<sub>34</sub>=10Hz), 5.13 (dd, 1H, C<sup>5</sup>H, J=5Hz, J<sub>54</sub>=10Hz), 7.57-7.52 (m, 10H, Ph).

# 3.1.9.4. Синтез 2-трет-бутил-5-метил-5-(метилкарбокси)-3-фенилизоксазолидина (16) [615]



В ампулу емкостью 20 мл помещали 2 г (0.01 моль) ФБН, 4.7 г (0.05 моль) свежеперегнанного ММА и 5 мл толуола. Ампулу дегазировали и запаивали. Реакционную смесь нагревали при температуре 105°С в течение 24 часов. Затем смесь охлаждали, толуол и большинство избытка ММА удаляли в вакууме при нагревании до 55°С. В ампуле остался вязкий продукт желтого цвета. Для удаления ПММА в колбу добавляли небольшое количество гексана. Выпавший полимер отфильтровывали. Фильтрат упаривали в вакууме. Оставшийся

желтый вязкий продукт перекристаллизовывали из метилового спирта. Получили кристаллы бледно-желтого цвета. Выход продукта 1.87 г – 68%, T<sub>пл</sub> = 40 – 42°C.

Рассчитано для C<sub>16</sub>H<sub>23</sub>NO<sub>3</sub> (%): C - 69.31, H - 8.30. Найдено (%): C - 70.03, H - 8.41.

ИК-спектр (КВг), v/см<sup>-1</sup>: 3038, 2982, 2932 (v<sub>C-H</sub>), 1733 (v<sub>C=O</sub>), 1600, 1455 (v<sub>C-C аром</sub>), 1214, (v<sub>C-O</sub>), 1070 (v<sub>C-N</sub>), 822, 756, 705 (v<sub>C-H аромат</sub>).

<sup>1</sup>H-ЯМР - спектр (хлороформ-D<sub>1</sub>), δ м.д.: 0.98 (s, 9H, t-Bu), 1.56 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 2.23 (dd, 1H, C<sup>3</sup>H, J=10.12 Hz), 3.08 (dd, 1H, C<sup>4</sup>H, J=6.12Hz), 3.78 (s, 3H, OCH<sub>3</sub>), 4.28 (dd, 1H, C<sup>4</sup>H, J=7Hz, J=10Hz,), 7.21-7.33 (m, 3H, m, p-Ph).

### 3.1.10. Основные характеристики некоторых используемых в полимеризации соединений

Основные свойства и характеристические полосы поглощения в ИК-спектре для анализируемых соединений приведены в табл. 84.

Цвет		_		
Соединение	Твердое	Раствор	Т пл,°С	v, см <sup>-1</sup>
	Состоянис	~ 0	74.75	15(4( ) 1110( )
ФЪН	оелыи	оесцветныи	/4-/5	$1564 (V_{C=N}), 1119 (V_{N-O})$
ФБН-Cr	красный	оранжевый	101-102 5	1976, 1893, 1871 ( $v_{C=O}$ )
	- <b>P</b>	· F		1557 ( $v_{C=N}$ ), 1118 ( $v_{N-O}$ )
ЛФН	блелно-жептый	с желтым	110-112	$1548(y_{a,y})$ 1088(y_{b,a})
дФП	оледно-желтый	оттенком	110-112	$1340(V(\equiv N), 1000(V_{N-0}))$
лан Ст		оранжево-	117	1979, 1891, 1866 (v <sub>C≡O</sub> ),
дФп-Сі	красный	красный	11/	1547 ( $v_{C=N}$ ), 1068 ( $v_{N-O}$ )
МНП	белый	голубой	74-75	$1260 (v_{N=0})$
иπ	светло-	0	1.00	10(5(
нд	лимонный	лимонно-желтыи	160	$1265(v_{N=O})$
БФТ	бесцветный	бледно-желтый	79-80	$1175(v_{N-0})$
ДФТ	желтый	желтый	111-113	$1185(v_{N-O})$
13	бледно-желтый	бледно-желтый	95-98	1300, 1250( $v_{N-0}$ c-0), 1024 ( $v_{C-N}$ )
14	бледно-желтый	бледно-желтый	66-68	1182. $(y_{C-0})$ , 1090 $(y_{C-N})$ .
15	блелно-желтый	блелно-желтый	54-58	1222 1193 ( $v_{N,0,C,0}$ ) 1028 ( $v_{C,N}$ )
16	блелно-желтый	блелно-желтый	40-42	$1214 (y_{CO}) 1070 (y_{CN})$
10		прозрачная		121 ·; ( · C-0); 10 / 0 ( · C-N);
17	-	жилкость	-	$1280 (v_{N-O}), 1141 (v_{C-O})$
		програнная		
18	-	трозрачная	-	1273 (v <sub>N-O</sub> ), 1139 (v <sub>C-O</sub> )
	6 an w	жидкость	17	1600 () 1170()
ЦИА	оелыи	оесцветный	1 /	$1090 (V_{C=0}), 11/0(V_{C-0})$

Таблица 84. Некоторые характеристики синтезируемых спиновых ловушек.

Качественный анализ и идентификацию синтезируемых соединений проводили методом ИК-спектроскопии на спектрофотометре ИКС-29 с диапазоном волновых чисел 4000-400 см<sup>-1</sup> и на спектрофотометре Specord 75 IR с диапазоном волновых чисел 5000-400 см<sup>-1</sup>. Погрешность в определении волновых чисел равна  $\pm 2$  см<sup>-1</sup>. ИК-спектры спиновых ловушек и изоксазолидинов снимали в матрице KBr, ЦМА в растворе хлороформа с компенсацией растворителя.

#### 3.1.11. Амины, р-нитроанилин и другие регуляторы полимеризации

ТЕМП (Aldrich), ТЕМОП (Aldrich), ТБА и *р*-нитроанилин – коммерческие продукты. ТЕМП и ТЕМОП использовали без предварительной очистки. ТБА сушили над натрием и очищали перегонкой ( $T_{\kappaип.}$ =44-46°С). Очистку *р*-нитроанилина производили возгонкой ( $T_{пл}$ =140-143°С). Физико-химические константы веществ соответствовали литературным данным [616, 617]. ДБА синтезировали по методике [618] N-(2,6-диметилфенил)-3,5-ди-*трет*-бутил-о-бензохиноноимин (**imQ-Me**), синтезированный по известным методикам [529, 619], предоставлен сотрудником ИМХ РАН им. Г.А. Разуваева д.х.н. А.И. Поддельским. Коммерческий додецилмеркаптан ( $C_{12}H_{25}SH$ ) использовали без предварительной очистки.

# 3.1.12. Металлорганические комплексы<sup>7</sup>

## 3.1.12.1. Иминобензосемихиноновые комплексы кобальта и марганца

Бис-[4,6-ди-*трет*-бутил-N-(2,6-диметилфенил)-*о*-иминобензосемихи-ноно]кобальта(II) (**Co(ISQ-Me)**<sub>2</sub>) и 4,6-ди-*трет*-бутил-N-(2,6-диизопропилфенил)-о-иминобензосемихиноно]-[4,6-ди-*трет*-бутил-N-(2,6-диизопропилфенил)-о-амидофенолята] марганеца(III) (**Mn(ISQ-Pr<sup>i</sup>)(AP-Pr<sup>i</sup>))** любезно предоставлены сотрудником ИМХ РАН им. Г.А. Разуваева д.х.н. А. И. Поддельским. Синтез данных комплексов осуществлялся по известным методикам [529, 530], путем взаимодействия карбонилов металлов со свободным иминобензохиноном в среде растворителей (гексана и толуола):



 $<sup>^{7}</sup>$  Автор выражает огромную признательность всем сотрудникам ИМХ РАН им. Г.А. Разуваева и ИНЭОС РАН им.

А.Н. Несмеянова, синтезировавшим и предоставившим для исследований металлорганические комплексы.

#### 3.1.12.2. Циклопентадиенилкарбонильные комплексы марганца

Алкеновые и кумуленилиденовые комплексы марганца – продукты, предоставленные сотрудниками исследовательской группы д.х.н. Николая Александровича Устынюка Института элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова Российской академии наук. Циклопентадиенилкарбонильные комплексы марганца синтезировали по известным методикам: **33** [620], **34** [621] **35** и **36** [622], **37** [623].

#### 3.1.12.3. Биядерный комплекс меди (dpp-BIANCuCl)<sub>2</sub>

Комплекс меди (ди-{1,2-бис[(2,6-диизопропилфенил)иминоаценофтен хлорид] меди – (dpp-BIANCuCl)<sub>2</sub>) синтезирован по методике, изложенной в работе [624], сотрудниками научной группы д. х. н., профессора, член-корреспондента РАН Федюшкина Игоря Леонидовича Института металлоорганической химии им. Г. А. Разуваева Российской академии наук.

#### 3.2. Методики проведения синтеза полимеров

#### 3.2.1. Полимеризация виниловых мономеров с участием азотсодержащих соединений

Гомополимеризация Точные навески инициаторов и азотсодержащих соединений нитросоединений, (нитроксильных радикалов, аминов, нитронов, нитрозосоединений, окситриазенов) растворяли в мономере (или смеси мономер : растворитель). Растворы дозировали в стеклянные ампулы и трижды дегазировали путем повторения циклов замораживания – размораживания до остаточного давления 2·10<sup>-2</sup> мм рт. ст. и перепаивали. Ампулы выдерживали в термостате с определенной температурой ( $T \pm 1 \ ^{\circ}C$ ) заданное время. Контроль за кинетикой полимеризации при температурах 50 – 120°C осуществляли дилатометрическим, термографическим и гравиметрическим методами. По истечении определенного времени ампулу вынимали и перемораживали в жидком азоте для прерывания полимеризации. Полученный полимер высаживали в соответствующий растворитель (см. таблицу в разделе 3.4.1). С целью очистки полимеров от остатков мономера, инициатора и нитрона образцы переосаждали из раствора «хорошего» растворителя в соответствующий для исследуемого полимера «осадитель», затем при пониженном давлении и 50°С сушили до постоянного веса.

Приготовление ампул и полимеризацию виниловых мономеров с участием нитрозосоединений вели в отсутствие УФ- и видимого света, с целью исключения индуцированного распада спиновых ловушек. Сополимеризация. Исследование влияния НД и алициклических аминов на закономерности сополимеризации СТ с акриловыми мономерами проводили на примере азеотропных составов, в которых содержание состав сополимеров совпадает с составом мономерной смеси: 53:47 для СТ : ММА ( $r_{CT}$ =0.52,  $r_{MMA}$ =0.46), 77:23 мол.% для СТ : БА ( $r_{CT}$ =0.76,  $r_{FA}$ =0.19) и 60:40 мол.% для СТ : АН ( $r_{CT}$ =0.4 и  $r_{AH}$ =0.04) [399, 507]. Использование указанных концентраций мономеров позволило не принимать во внимание влияние возможного изменения составов мономерных смесей на кинетические параметры сополимеризации и молекулярно-массовые характеристики синтезированных образцов.

Особенности сополимеризации в присутствии ФБН изучали на системах СТ–АН, ВП–АН, ВП–ММА и ВП–СТ. Сополимеризацию мономерных пар СТ–АН и ВП–АН проводили на примере азеотропных составов. Для ВП–АН – 47 мол.% ВП и 53 мол.% СТ ( $r_{B\Pi}$ =0.84 и  $r_{AH}$ =0.74) (Сополимеризацию ВП с ММА исследовали при 60°С для эквимольного соотношения мономеров в исходной смеси (50:50 мол.%). Значения относительной активности указанных мономеров соответственно равны  $r_{MMA}$ =4.7 ±0.5 и  $r_{B\Pi}$ =0.005±0.05 [507, 508]. Радикальную сополимеризацию ВП со СТ изучали при температуре 80°С для мольного соотношения сомономеров в исходной смеси – 80:20 мол.%. ( $r_{CT}$ =15.7 и  $r_{B\Pi}$ =0.045) [504].

Постполимеризация. Для проведения постполимеризации переосажденный полимер, полученный в присутствии азотсодержащих соединений, растворяли в мономере в концентрации 20 – 50 масс. %. Приготовление ампул, полимеризацию и выделение постполимеров проводили аналогично вышеописанной методике.

#### 3.2.2. Полимеризация стирола с участием изоксазолидинов

Для проведения полимеризации СТ и ММА в присутствии изоксазолидинов **13-16** брали точные навески изоксазолидинов (1 мол.%), растворяли в соответствующем мономере. Ампулы заполняли по 1 мл раствора и дегазировали, как описано выше. Процесс полимеризации осуществляли в течение определенного времени при различных температурах от 70 до 150°С. По окончании процесса продукт высаживали, затем переосаждали с целью очистки от исходных компонентов и сушили при пониженном давлении до постоянной массы при 50°С. Выход полимера определяли гравиметрическим методом.

#### 3.2.3. Получение высокомолекулярных алкоксиаминов

ВАА **19** и **22** получали в растворе СТ и бензола, для этого ДАК (196.8 мг, 2 мол.%) и нитрон (4 мол.%: 424.8 мг ФБН или 643.2 мг БМФО) растворяли в 6 мл смеси СТ:бензол (1:1) и загружали в ампулу. ВАА **20**, **21**, **23** получали в массе СТ, ДАК (42.8 мг, 1 мол.%) и нитрон (1.5 мол.%: 69.3 мг ФБН или 104.9 мг БМФО) растворяли в 3 мл предварительно перегнанного СТ,

полученный раствор загружали в ампулу. При пониженном давлении ампулу трижды дегазировали путем повторения циклов замораживания – размораживания в жидком азоте до остаточного давления  $2 \cdot 10^{-2}$  мм рт. ст. и отпаивали. Ампулу выдерживали при 90°С определенное время, вынимали и замораживали в жидком азоте для прерывания полимеризации. Образец **21**, выдерживаемый более 10 периодов полураспада ДАК ( $t_{1/2}$ (ДАК)=0.5 ч при 90°С), после окончания полимеризации высаживали из раствора хлористого метилена в изопропиловый спирт. Образцы (**19**, **20**, **22**, **23**), выдерживаемые менее 10 периодов полураспада ДАК, подвергали трехкратному переосаждению из хлористого метилена в изопропиловый спирт с целью очистки получаемых полимеров от остатков инициатора и нитронов, а также низкомолекулярных продуктов взаимодействия инициатора и нитрона. Синтезированные образцы сушили до постоянного веса при пониженном давлении при 50°С. Полученные продукты использовали как макроинициаторы полимеризации стирола.

#### 3.2.4. Гомополимеризация стирола с использованием высокомолекулярных алкоксиаминов

В ампулу помещали 0.8 мл раствора стирола с ВАА (0.1 мол.%). При пониженном давлении ампулу трижды дегазировали путем повторения циклов замораживания – размораживания до остаточного давления 2·10<sup>-2</sup> мм рт. ст. и отпаивали. Контроль за кинетикой полимеризации и очистку полимеров осуществляли по методике, описанной в предыдущих разделах.

Конверсию при синтезе ПС с использованием высокомолекулярных алкоксиаминов рассчитывали по формуле 10:

$$P = \frac{m(nonumepa) - m(ankokcuamuha)}{m(mohomepa)} \times 100\%$$
(10)

# 3.2.5. Синтез блок-сополимеров на основе макроинициаторов, синтезируемых в присутствии спиновых ловушек

Блок-сополимеризация стирола с ММА, БА, ОМА, ВП, ВА, ВХ, АН проводилась на основе первоначально синтезированных полистирольных макроинициаторов (**МИ**).

МИ получали полимеризацией мономера в присутствии нитронов в течение времени, соответствующему 10 периодам полураспада инициатора, что позволяет предполагать о практически полном распаде инициатора при данных условиях. В случае синтеза ПС – макроинициатора в течение времени менее 10 периодов полураспада МИ очищали от остаточного мономера путем трехратного преосаждения.

Блок-сополимеризацию ПС-макроинициатора осуществляли во втором сомономере, либо в растворе толуола и соответствующего мономера (брали 0.2 г полимера, 1 мл мономера и 0.5 мл толуола) при температурах 70 – 120°С. Реагенты вакуумировали и проводили блоксополимеризацию так же, как и в случае гомополимеризации, и по окончании процесса продукт высаживали в этиловый спирт.

Синтез пост- и блок-сополимеров на основе ПАН: готовили раствор ПАНмакроинициатора в различных мономерах (стирол, метилметакрилат, метилакрилат, итаконовая кислота) с концентрацией макроинициатора 1–5×10<sup>-3</sup> моль/л в среде ДМФА или ДМСО. Приготовленный раствор разливали по ампулам. Приготовление ампул и блоксополимеризацию вели по методике, описанной для гомополимеризации. Процесс блоксополимеризации осуществляли при 110°С. Полученный образец переосаждали из ДМФА в дистиллированную воду.

Блок-сополимеризацию на основе ПВП-макроинициатора осуществляли в растворе СТ и диоксана (1:1) при 80°С.

Полученные блок-сополимеры отделяли от гомополимеров селективными растворителями (раздел 3.4.2). Контроль за качеством разделения всех синтезируемых блоксополимеров осуществляли методом ИК-спектроскопии. Образцы сушили при пониженном давлении при температуре 40-50°С и проводили анализ молекулярно-массовых характеристик, состава и структуры методами ИК и ЯМР-спектроскопии.

#### 3.2.6. Синтез полимеров в присутствии комплексов переходных металлов

# 3.2.6.1. Полимеризация в присутствии [4,6-ди-трет-бутил-N-(2,6-диизопропилфенил)-оиминобензосемихиноно]-[4,6-ди-трет-бутил-N-(2,6-диизопропилфенил)-о-амидофенолята] марганеца (III) в условиях SFRP

На аналитических весах в две сухие ампулы брали расчетные количества инициатора и комплекса. Точное количество инициатора растворяли в определенном объеме предварительно перегнанного мономера. Ампулы с комплексом и раствором инициатора в мономере через тройник присоединяли к вакуумной установке. Ампулы трижды дегазировали методом замораживания – размораживания в жидком азоте, после чего в вакууме раствор инициатора переливали в ампулу с комплексом. Проводили два дополнительных цикла дегазации ампулы и отпаивали. Остаточное давление составляло 2·10<sup>-2</sup> мм рт. ст. Синтез полимеров осуществляли при строго заданной температуре определенный промежуток времени. Конверсию определяли гравиметрическим методом.

# 3.2.6.2. Полимеризация с участием [4,6-ди-трет-бутил-N-(2,6-диизопропилфенил)-оиминобензосемихиноно]-[4,6-ди-трет-бутил-N-(2,6-диизопропилфенил)-о-амидофенолята] марганеца (III) в условиях ATRP

В ампулу помещали точно взятую на аналитических весах навеску комплекса. Необходимое количество 0.1 моль/л раствора CCl<sub>4</sub> в толуоле, а также активаторы (амины) растворяли в расчетном количестве предварительно перегнанного мономера во второй ампуле. Ампулы с комплексом марганца и раствором инициатора в мономере через тройник присоединяли к вакуумной установке, три раза дегазировали путем замораживания в жидком азоте, после чего в вакууме раствор инициатора в мономере переливали в ампулу с комплексом. Проводили два дополнительных цикла дегазации ампулы и отпаивали. Ампулы выдерживали заданное время при определенной температуре. Выход полимера определяли гравиметрическим способом.

# 3.2.6.3. Комплексов кобальта, меди, содержащие редокс-активные лиганды, и олефиновые, винилиденовые и алленилиденовые комплексы марганца в гомополимеризации и блоксополимеризации виниловых мономеров

Метод SFRP. Образцы для полимеризации готовили следующим образом. ДАК (0.1 мол. %) растворяли в 12 мл предварительно перегнанного мономера (ММА, СТ, АН или ВА). В ампулу помещали рассчитанное количество комплекса с редокс-активными (Co, Mn или Cu) лигандами (0.025 мол. %)и добавляли 1.6 мл приготовленного раствора ДАК в мономере. При пониженном давлении ампулу трижды дегазировали путем повторения циклов замораживания - размораживания до остаточного давления 2·10<sup>-2</sup> мм рт.ст. и отпаивали. Контроль за кинетикой полимеризации при температурах 70 И 90°C осуществляли гравиметрически И термографическим методами. В случае исследования кинетики полимеризации методом гравиметрии по истечении определенного времени ампулу вынимали и перемораживали в жидком азоте для прерывания полимеризации. Полученный полимер высаживали в гексан. С целью очистки полимера от остатков мономера, инициатора и комплекса кобальта образцы переосаждали из раствора этилацетата или ТГФ и при пониженном давлении сушили до постоянного веса.

Блок-сополимеры синтезировали с использованием МИ на основе ПММА. Макроинициатор получали полимеризацией ММА при 90°С в присутствии комплекса кобальта (0.025 мол. %) и инициатора ДАК (0.1 мол. %) в течение 6 ч; при этих условиях ( $\tau_{1/2} = 25$  мин) инициатор распадается практически нацело. МИ лиофильно высушивали и определяли его молекулярно-массовые характеристики методом ГПХ, затем растворяли в стироле

(концентрация МИ в растворе составляла 20 масс. %). Реакционные смеси дегазировали и ампулы запаивали, сополимеризацию проводили при 70 или 90°С.

*Метод АТRP.* В ампулы помещали точные навески комплекса (Co, Cu, Mn). Расчетное количество сокомпонентов (галогенпроизводного углеводорода, амина) растворяли в определенном количестве предварительно свежеперегнанного мономера, после чего заданное количество полученного раствора добавляли к комплексу. При пониженном давлении ампулу трижды дегазировали, охлаждая жидким азотом. Остаточное давление в ампуле составляло  $2 \cdot 10^{-2}$  мм.рт.ст. Затем ампулу перепаивали и помещали в термостат с определенной температурой на строго заданное время. Подготовку полимеров к анализу проводили по методикам, описанным в разделе 3.4.1.

Блок-сополимеризация с участием систем на основе Co(ISQ-Me)<sub>2</sub>. МИ получали полимеризацией MMA в присутствии трехкомпонентных систем CCl<sub>4</sub> (или ЭБИБ)+Co(ISQ-Me)<sub>2</sub>+Bu<sup>t</sup>NH<sub>2</sub>. Полимеризацию MMA проводили до глубокой конверсии (~95%), выдерживая необходимое время при температуре 70°С. Затем лиофильно сушили образец в вакууме, отбирали пробу для анализа молекулярно-массовых характеристик. На оставшееся количество дополнительно вакуумированного полимера через тройник добавляли дегазированную порцию второго мономера (CT), в отдельных опытах вводили дополнительное количество Bu<sup>t</sup>NH<sub>2</sub>. Смесь ПММА и CT выдерживали при 70°С определённое время. Подготовку блок-сополимеров к анализу проводили по методикам, описанным в разделах 3.4.1 и 3.4.2.

Блок-сополимеризация с участием систем на основе (dpp-BIANCuCl)<sub>2</sub>. Блок-сополимеры синтезировали при температуре 70°С с использованием МИ на основе ПММА. МИ получали в присутствии  $2.5 \times 10^{-3}$  моль/л (dpp-BIANCuCl)<sub>2</sub>,  $2.5 \times 10^{-2}$  моль/л CCl<sub>4</sub> и  $5 \times 10^{-2}$  моль/л активаторов (Et<sub>3</sub>N или C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>O<sub>6</sub>). МИ лиофильно высушивали и определяли их молекулярно-массовые характеристики методом ГПХ. Затем определенную навеску МИ растворяли в свежей порции СТ и толуола (V(CT): V(толуол)=2:1), концентрация МИ в растворе составляла 15 масс. %, загружали в ампулы. Добавляли новые порции комплекса меди ( $2.5 \times 10^{-3}$  моль/л) и активаторов ( $5 \times 10^{-2}$  моль/л), реакционные смеси дегазировали и ампулы запаивали, проводили сополимеризацию при температуре 70°С.

# 3.2.7. Синтез полиметилметакрилата в присутствии додецилмеркаптана и N-(2,6диметилфенил)-3,5-ди-трет-бутил-о-бензохиноноимина

Кинетику полимеризации ММА в присутствии додецилмеркаптана и imQ-Me изучали в массе мономера. ДАК (0.1 мол.%) и C<sub>12</sub>H<sub>25</sub>SH (0.025 мол. %, либо 0.1 мол.%) или 0.025 мол.% imQ-Me растворяли в 12 мл предварительно перегнанного MMA. В ампулы помещали 1.5 мл приготовленного раствора. Образцы для полимеризации в присутствии C<sub>12</sub>H<sub>25</sub>SH и imQ-Me

готовили по вышеописанным методикам. Контроль за кинетикой полимеризации осуществляли гравиметрическим методом.

#### 3.3. Методики проведения экспериментов

# 3.3.1. Определение кинетических параметров полимеризации дилатометрическим методом

На аналитических весах брали точные навески инициатора, мономера и исследуемого вещества. Растворяли в расчетном количестве предварительно перегнанного мономера, после чего заполняли раствором дилатометрическую ампулу, точно замеряя ее объем. Присоединяли ампулу к вакуумной установке и трижды дегазировали, охлаждая ампулу жидким азотом. Остаточное давление в ампуле составляло  $2 \cdot 10^{-2}$  мм рт.ст. Ампулу перепаивали, и измерение скорости вели дилатометрически, контролируя уменьшение уровня жидкости в капилляре дилатометра после термостатирования последнего при определенной температуре. Степень конверсии рассчитывали по формуле 11:

$$P = \Delta V \cdot 100\% / (V_0 \cdot k) = \Delta h \cdot \pi \cdot r^2 \cdot 100\% / (V_0 \cdot k), \qquad (11)$$

где  $\Delta h$  – падение столба жидкости в капилляре; r – радиус капилляра; V<sub>0</sub> – объем мономерной смеси; k – фактор контракции.

#### 3.3.2. Исследование кинетики полимеризации гравиметрическим методом

Ампулы готовили, как описано в предыдущих пунктах раздела 3.2. Помещали ампулу в термостат на строго определенное время. По истечении заданного времени ампулу вынимали и перемораживали в жидком азоте для прерывания полимеризации. Полученный полимер высаживали в соответствующий «осадитель». Сушили в вакууме при температуре 40 – 60°С. Степень конверсии рассчитывали по формуле 12:

$$P = \frac{m(nonumepa)}{m(mohomepa)} \times 100\%$$
(12).

#### 3.3.3. Исследование кинетики полимеризации термографическим методом

Заполнение ампул для термографического метода производилось аналогично тому, как и в предыдущих двух случаях. Исследование кинетики полимеризации термографическим методом [625] проводили путем регистрации тепловыделения в ходе процесса синтеза полимеров в изотермическом режиме с последующим интегрированием и дифференцированием кривых тепловыделения. Для этого определяли остаточный мономер в полимере по методике [626]. В кинетических расчетах использовали значение теплоты гомополимеризации мономеров табл. 85.

Мономер	-∆Н/ кДж×моль мономера⁻¹	Ссылка
AH	71.1	[627]
БА	75.3	[627]
БМА	54.4	[627]
BA	87.9	[627]
ВП	64.3	[628]
MMA	55.6	[629]
СТ	69.4	[629]
гексилметакрилат	58.6	[627]

Таблица 85. Теплоты гомополимеризации мономеров.

Построение кинетических кривых сополимеризации СТ – ММА, СТ – БА и СТ – АН в расчетах применяли мгновенные значения теплот сополимеризации, рассчитанные с учетом азеотропных составов мономерных смесей. При построении кинетических кривых сополимеризации ВП – ММА и ВП – СТ, по данным термографического метода, использовали мгновенные значения теплоты сополимеризации, рассчитанные на основании известных из литературы представленных выше величин теплот гомополимеризации ММА и СТ и ВП с учетом мгновенных составов сополимеров. Анализ кинетических кривых полимеризации ОМА и ЦМА проводили с использованием известного значения теплоты гомополимеризации для гексилметакрилата.

#### 3.3.4. Модификация полимеров

На аналитических весах брали точные навески полимера (m=0.01 г) и различных модифицирующих агентов (CBr<sub>4</sub>, 35Q, ДАК, додецилмеркаптан, нитроксил – **3**) в пятикратном избытке по отношению к исходному полимеру (m=0.05 г). Навески помещали в ампулы и заливали растворителем (бензол, ТГФ, ДМФА или ДМСО, V=0.5 мл). Для модификации полимеров при пониженном давлении использовали ТГФ, бензол и ДМФА. Приготовление ампул при пониженном давлении вели в соответствии с методикой, описанной разделе 3.2. Модификацию полимеров при атмосферном давлении на воздухе проводили в присутствии высококипящего растворителя – ДМСО.

Приготовленные ампулы выдерживали при определенной температуре (90-130°С). При 90 и 110°С образцы выдерживали в среднем 20 часов, а при 130°С – 7 часов. По истечении времени ампулы вскрывали, продукт лиофильно осушали при пониженном давлении. При этом в случае использования растворителя, отличного от ТГФ, проводили его замену на ТГФ, методом трехкратного откачивания растворителя при пониженном давлении 1.6 Па с

постепенной заменой растворителя. Полученные продукты анализировали методами ГПХ и MALDI-TOF.

# 3.3.5. Исследование элементарных стадий полимеризационных процессов методом электронного парамагнитного резонанса<sup>8</sup>

#### 3.3.5.1. Регистрация нитроксильных радикалов методом ЭПР

Спектры ЭПР регистрировались на радиоспектрометре АЭ-4700 (рабочая частота 9.45 ГГц). Приготовление образцов проводили в специальных ампулах по методике, аналогичной описанной выше для подготовки образцов для полимеризации (раздел 3.2). Реакционную систему выдерживали в термостате при необходимой температуре в течение 5-10 минут. В качестве эталона для калибровки магнитного поля использовали ионы марганца в кристаллической решетке оксида магния [630].

Кинетическое накопление сигнала нитроксильного спин-аддукта, образующегося в присутствии ФБН в среде MMA регистрировали на серийном радиоспектрометре Bruker-ER-200D-SRC (рабочая частота ~ 9.5 ГГц) с термостатирующим блоком ER-4111VT. В качестве эталона калибровки магнитного поля использовали дифенилпикрилгидразил (g = 2.0037). Спектры регистрировали в течение нескольких часов при строго определенной температуре. Концентрацию нитроксильных спин-аддуктов в процессе полимеризации определяли по пересчету к стандартным образцам 4-оксо-2,2,6,6-тетраметил-1-пиперидиноксила, находящегося во втором резонаторе.

# 3.3.5.2. Регистрация интермедиата методом ЭПР при полимеризации метилметакрилата с участием комплекса кобальта, содержащего в своем составе редокс-активный лиганд

В специальных ампулах готовили растворы мономеров с необходимыми концентрациями инициатора и металлокомплекса. Реакционную систему выдерживали при необходимости в термостате при определенной температуре в течение 10-60 минут. Регистрацию спектров ЭПР проводили на радиоспектрометре фирмы «Bruker», описанном выше, при комнатной и пониженной температуре. Анизотропные спектры реакционных систем (инициатор – металлокомплекс) до и после прогревания регистрировали при пониженной температуре (~ 150–180 К) в стеклообразной матрице мономер–толуол. В качестве стандарта при определении g-фактора использовали дифенилпикрилгидразил (g = 2.0037) [630].

<sup>&</sup>lt;sup>8</sup> Кинетическое исследование методом ЭПР и интермедиатов, образующихся при использовании комплексов с редокс-активными лигандами, проводили в Аналитическом Центре ИМХ РАН. Автор выражает благодарность сотрудникам ИМХ РАН им. Г.А. Разуваева д.х.н. В.К. Черкасову и д.х.н. Поддельскому А.И. за непосредственное участие в проведении экспериментов методом ЭПР.

#### 3.3.6. Исследование термодинамических свойств полистирола<sup>9</sup>

Для изучения температурной зависимости теплоемкости, температур и энтальпий физических превращений ПС в области 5-(350-380) К использовали адиабатический вакуумный калориметр. Конструкция калориметра и методика работы аналогичны описанным в работах [631, 632]. Поверку надежности работы калориметра осуществляли посредством измерения  $C_p^{\circ}$  эталонных образцов меди особо чистой, корунда и бензойной кислоты марки К-3, а также температуры и энтальпии плавления н-гептана. В результате установили, что аппаратура и методика измерений позволяют получать  $C_p^{\circ}$  веществ с погрешностью ±2% до 15 К, ±0.5% в интервале 15-40 К и ±0.2% в области 40-380 К; измерять температуры физических превращений с погрешностью ±0.01 К в соответствии с МТШ-90.

Для изучения термического поведения ПС в области 298-550 К использовали дифференциальный сканирующий калориметр DSC204F1 Phoenix (ДСК) производства фирмы Netzsch Gerätebau, Германия. Конструкция калориметра DSC204F1 и методика работы описаны в работах [633, 634]. Поверку надежности работы калориметра осуществляли посредством стандартных калибровочных экспериментов по измерению термодинамических характеристик плавления н-гептана, ртути, индия, олова, свинца, висмута и цинка. В результате было установлено, что аппаратура и методика измерений позволяют определять температуры стеклования с погрешностью ±1 К. Скорость сканирования составляла 5 К/мин.

Энергию сгорания ПС измеряли в калориметре марки В-08 с изотермической оболочкой и статической бомбой, усовершенствованном в НИИ химии Нижегородского государственного университета. Конструкция калориметра, существо усовершенствований, методика работы, результаты калибровок и поверок описаны в работе [635]. При поверке калориметра по сжиганию эталонной янтарной кислоты получена величина энтальпии ее сгорания, соответствующая паспортному значению с погрешностью 0.017%.

#### 3.3.7. Квантово-химическая оценка энергетических параметров

# алкоксиаминов<sup>10</sup>

Структурные энергетические характеристики И радикалов И алкоксиаминов рассчитывали по теории функционала плотности с использованием гибридного обменнокорреляционного функционала B3LYP при полной оптимизации молекулярной геометрии в базисе 6-31G. С целью изучения влияния базисного набора на величины энергии разрыва связей

<sup>&</sup>lt;sup>9</sup> Автор благодарит д.х.н., профессором Н.Н. Смирнову за исследование термодинамических свойств образцов полистирола калориметрическими методами. <sup>10</sup> Особая благодарность к.х.н. А.А. Щепалову за проведение квантово-химических расчетов.

часть расчетов выполняли с вариацией базисного набора от 6-31G(d) до 6-311G(d). Радикальные системы изучали в рамках формализма неограниченной волновой функции. Все стационарные состояния охарактеризованы расчетом колебательных частот. Энергию разрыва связи оценивали как разность полных энергий алкоксиаминов и энергии исходных реагентов (макрорадикалов и нитроксилов) в равновесной конфигурации молекул. Для предварительной оптимизации геометрии полимерных и нитроксильных радикалов, а также их комплексов применяли полуэмпирический метод PM3. Все расчеты выполняли по программе Gaussian-98 (Revision A.3) [636] со стандартными критериями остова и базисных наборов, имплементированных в данной программе.

# 3.3.8. Определение константы передачи цепи на о-иминобензосемихиноновый комплекс кобальта при полимеризации метилметакрилата

Для определения константы передачи цепи образцы готовили по следующей методике: инициатор ДАК (45.9 мг,  $2 \times 10^{-2}$  M) растворяли в 14 мл смеси ММА и бензола (50:50 об.%). В различные ампулы помещали 0, 2.3, 4.5, 9.0, 11.3 и 22.6 мг Co(ISQ-Me)<sub>2</sub> и добавляли по 1.6 мл приготовленного раствора ДАК в смеси ММА и бензола, создавая, таким образом, концентрации Co(ISQ-Me)<sub>2</sub> 0,  $2 \times 10^{-3}$ ,  $4 \times 10^{-3}$ ,  $8 \times 10^{-3}$ ,  $1 \times 10^{-2}$  и  $2 \times 10^{-2}$  M соответственно. Подготовку образцов для полимеризации проводили в соответствии с методикой, описанной в разделе 3.2.6.3.

Использовалось два подхода определения константы передачи цепи: метод Майо [637] и метод линеаризации распределения макромолекул по длине цепи [637].

#### 3.3.9. ЯМР - спектроскопия

Исследование структур синтезируемых веществ проводили на спектрометре Agilent DD2 400 с рабочей частотой 400 МГц. В качестве растворителя <sup>1</sup>Н ЯМР анализа для большинства синтезируемых соединений использовали CDCl<sub>3</sub>, для хромсодержащих нитронов применяли дейтерированный ацетон. Спектры снимали при комнатной температуре относительно сигнала остаточных протонов дейтерированного растворителя.

#### 3.3.10. ИК - спектроскопия

Регистрацию ИК-спектров проводили на приборе Infralum FT-801. Спектры спиновых ловушек, окситриазенов, изоксазолидинов, низкомолекулярных AA, Co(ISQ-Me)<sub>2</sub> и продуктов его взаимодействия с галогенуглеводородами и аминами снимали в прессованных таблетках KBr и на ZnSe. Спектры комплексов Mn, содержащих  $\pi$ -олефиновый, винилиденовый и алленилиденовый лиганды, и продуктов их взаимодействия с инициаторами и мономерами

снимали в прессованных таблетках КВг и растворе толуоле. Диапазон волновых чисел составил 5500-550 см<sup>-1</sup>. Погрешность определения ±0,05см<sup>-1</sup>.

### 3.3.11. Электронная спектроскопия поглощения

Спектры электронного поглощения и продуктов взаимодействия с инициатором снимали в гексане на спектрофотометре КФК-3 (диапазон 400–990 нм) или Uvmini-1240 с диапазоном сканирования 200-1100 нм (Shimadzu, Япония) при комнатной температуре.

# 3.3.12. Циклическая вольтамперомерия<sup>11</sup>

Вольтамперометрические проводили инертной исследования В атмосфере В трехэлектродной ячейке с использованием потенциостата IPC Pro. В качестве индикаторного электрода использовали дисковый платиновый электрод (d = 1мм). В роли вспомогательного электрода выступала платиновая проволока, площадь поверхности которой значительно превышала рабочую площадь индикаторного электрода. В качестве электрода сравнения использовали серебряную проволоку, погруженную в раствор AgNO<sub>3</sub> + Bu<sub>4</sub>NPF<sub>6</sub> в ацетонитриле и отделенную от ячейки пористой стеклянной перегородкой. В качестве фонового электролита использовали тетрабутиламмонийгексафторфосфат (Acros Organics). Определение значений потенциалов окисления и восстановления проводили относительно выбранного электрода сравнения [639].

#### 3.3.13. Введение присадок в дизельное топливо и базовое нефтяное масло

Дизельное топливо и базовое нефтяное масло являются товарными продуктами с соответствующими характеристиками, которые прописаны в соответствующих нормативных документах. На аналитических весах брали точные навески полученных полимеров. Растворяли его в расчетном количестве дизельного топлива или масла, создавая концентрации присадки 2, 4 и 6 масс. %. Ёмкость с дизельным топливом или маслом при активном перемешивании подогревали. Подогрев проводили для полного растворения присадки, с целью исключения процессов термической и термоокислительной деструкции температура поддерживалась не выше 40 (дизельное топливо) и 60°С (масло).

## 3.3.14. Определение температуры застывания нефтепродукта [640]

Нефтепродукт наливали в сухую чистую стеклянную пробирку до метки так, чтобы он не растекался по стенкам пробирки. В пробирку при помощи корковой пробки вставили соответствующий термометр. Эту пробирку закрепляли в муфте, в которой находилась

323

<sup>&</sup>lt;sup>11</sup> Автор выражает благодарность за проведение ЦВА анализа комплекса меди д.х.н. И.Д. Гришину.

концентрированная  $H_2SO_4$ , в качестве осушителя. Муфту с продуктом термостатировали при  $(50\pm1)^{\circ}$ С, охлаждали до  $(35\pm1)^{\circ}$ С, затем помещали в сосуд с охлаждающей смесью, температуру которой предварительно установили на 5°С ниже намеченной для определения температуры застывания. В качестве охлаждающего теплоносителя использовали смесь жидкого азота и этилового спирта. Когда продукт в пробирке охлаждающей смеси, держали в таком положении в течение 1 мин. Если мениск смещался, то пробирку снова подогревали до  $(50\pm1)^{\circ}$ С и проводили новое определение при температуре на 2°С ниже предыдущей до тех пор, пока при некоторой температуре мениск не перестанет смещаться. Самую низкую температуру, при которой мениск не смещался, отмечали как температуру застывания нефтепродукта.

#### 3.3.15. Анализ вязкостных свойств и деструкции загущенных масел

Определение кинематической вязкости и расчет индекса вязкости [641, 642]. Кинематическую вязкость определяли при 40°С и 100°С. Калиброванный стеклянный вискозиметр типа ВПЖ-4 заполняли нефтепродуктом, как указано в ГОСТ 33-2016 [641], затем термостатировали его в течение 10-15 минут. Измеряли время истечения, в секундах, определенного объема испытуемой жидкости под влиянием силы тяжести при постоянной температуре.

Кинематическую вязкость рассчитывали по формуле 13:

$$v = g \cdot C \cdot \tau / 9.807 \tag{13}$$

где C – калибровочная постоянная вискозиметра,  $MM^2/c^2$ ;  $\tau$  – среднее арифметическое значение времени истечения, c; g – ускорение свободного падения в месте измерения,  $M/c^2$  (для Нижнего Новгорода g = 9.8160  $M/c^2$ ).

Расчет ИВ вели в соответствии с ГОСТ 25371-97 [642]. ИВ нефтепродуктов рассчитывали двумя методами, в зависимости от кинематической вязкости при 40°С и 100°С:

*Метод А* (с индексом вязкости от 0 до 100 включительно).

ИВ нефтепродукта вычисляли по формуле 14:

$$VI = \frac{L - U}{L - H} \cdot 100 \tag{14},$$

где L – кинематическая вязкость при 40°C с индексом вязкости 0, обладающего той же кинематической вязкостью при 100°C, что и испытуемый нефтепродукт, мм<sup>2</sup>/c; H – кинематическая вязкость при 40°C нефтепродукта с индексом вязкости 100, обладающего той же кинематической вязкостью при 100°C, что и испытуемый нефтепродукт, мм<sup>2</sup>/c; U – кинематическая вязкость при 40°C нефтепродукта, индекс которого требуется определить, мм<sup>2</sup>/c. Параметры *L*, *H* находили по таблице, представленной в ГОСТ 25371-97 [642].
*Метод В* (с индексом вязкости от 100 и выше).

ИВ нефтепродукта вычисляли по формулам 15 и 16:

$$VI = \frac{anti \log N - 1}{0.00715} + 100$$

$$N = \frac{\log H - \log U}{\log Y}$$
(15);
(15);
(16),

где U и Y – кинематические вязкости при 40°C и 100°C соответственно для испытуемых нефтепродуктов; H – кинематическая вязкость при 40°C нефтепродукта с индексом вязкости 100, обладающего той же кинематической вязкостью при 100°C, что и испытуемый нефтепродукт, мм<sup>2</sup>/с.

Определение стабильности вязкости после озвучивания масла [643, 644]. Сущность метода заключается в определении относительного снижения вязкости масла после озвучивания при заданных условиях на ультразвуковой (УЗ) установке. Метод применяется для условной оценки склонности масла к снижению вязкости за счет механического разрушения (деструкции) полимерных присадок в условиях эксплуатации.

При определении стабильности вязкости использовали диспергатор ультразвуковой низкочастотный ИЛ100-6/1, который, в соответствии с документами изготовителя, используется в качестве замены для УЗДН-1, как указано в ГОСТ 6794-75 [643].

В чистый и сухой реакционный сосуд брали 15 см<sup>3</sup> испытуемого масла, устанавливали в водяную баню для охлаждения. Генератор УЗ включали в электрическую сеть, опускали в реакционный сосуд рабочую часть концентратора на половину высоты столба масла. Включали тумблер и включали секундомер для отсчета продолжительности озвучивания.

Масло облучали УЗ через определенный интервал времени при температуре 25°С. Рабочая частота генератора должна находиться в интервале 19,4-22,8 кГц, мощность генератора была выставлена на 50% от максимальной (350 Вт). По окончании озвучивания определяли кинематическую вязкость масла при 40°С и при 100°С по ГОСТ 33-2016 [641] и ИВ по ГОСТ 25371-97 [642].

Стабильность вязкости масла – относительное снижение вязкости после озвучивания на установке ИЛ100-6/1 в процентах – вычисляют по формуле 17:

$$D = \frac{v_0 - v_\tau}{v_0} \cdot 100\%$$
(17),

где  $V_0$  – кинематическая вязкость испытуемого масла при температуре T, °C, мм<sup>2</sup>/c;  $V_{\tau}$  – кинематическая вязкость испытуемого масла при температуре T, °C после воздействия УЗ в течение времени  $\tau$ , мм<sup>2</sup>/c.

## 3.3.15. Хромато-масс-спектрометрический метод анализа<sup>12</sup>

Анализ продуктов модельных реакций проводили на хромато-масс-спектрометре Trace GC Ultra/ DSQII. Использовалась капиллярная колонка TR 5 MS длиной 30 м и диаметром 0.25 мм. Пробы объемом 0.05 мкл вводились шприцем в инжектор хроматографа, нагретый до 300°С. Скорость потока газа-носителя (гелий марки М 60) составляла 1 мл/мин (сплит – 50/1) Температура колонки изменялась от 60 до 300°С со скоростью 15°С / мин. Регистрировались масс-хроматограммы положительных и отрицательных ионов в диапазоне массовых чисел 35-500. Идентификация компонентов смесей осуществлялась с использованием электронной библиотеки масс-спектров "NIST 2005".

# 3.3.16. Рентгенофазовый анализ<sup>13</sup>

Рентгенофазовый анализ (РФА) комплекса Co(ISQ-Me)<sub>2</sub> и продуктов его взаимодействия с инициатором проводили на дифрактометре SHIMADZU-XRD-6000 с рабочим излучением  $CuK_{\alpha}$  ( $\lambda = 1,542$ Å, геометрия съемки на отражение) с шагом сканирования 0.02°, в интервале углов 2 $\theta$  5°–60°. Угловая скорость движения детектора 1 мин<sup>-1</sup>.

### 3.4. Характеристика полимеров физико-химическими методами анализа

#### 3.4.1. Очистка гомополимеров и статистических сополимеров

По окончании полимеризации ампулу с полимером вынимали из термостата и замораживали жидким азотом. Ампулу вскрывали, помещали содержимое в стакан с осадителем. С целью очистки полимера от остатков мономера и инициатора образцы переосаждали из раствора. Выбор «осадителя» и растворителя определяется растворимостью полимера и представлен в табл. 86.

Для высаживания ПММА и ПС, синтезированных в присутствии Co(ISQ-Me)2. не использовали стандартные растворители (изопропиловый спирт, этиловый спирт), поскольку в данной среде происходит разрушение исходного комплекса за счет образования гидридного комплекса кобальта. Использование таких растворителей, как хлороформ и хлористый метилен, также нежелательно. При введении данных соединений происходит их взаимодействие с  $Co(ISQ-Me)_2$ под действием света (ультрафиолетового излучения) с образованием пятикоординационного галогенсодержащего комплекса кобальта. После очистки образцы полимеров сушили в вакууме до постоянного веса.

<sup>&</sup>lt;sup>12</sup> Автор признателен за проведение анализов синтезируемых продуктов хромато-масс-спектрометрическим методом к.х.н. Фаерману В.И. <sup>13</sup> Рентгенофазовый анализ комплекса Co(ISQ-Me)<sub>2</sub> и его продуктов проведен д.х.н. Князевым А.В.

Полимер	«Осадитель»	Растворитель		
ПАН	дист. H <sub>2</sub> O	ДМФА, ДМСО		
ПБА	метанол, этанол	хлороформ, хлористый метилен, ацетон		
ПБМА	гексан, гептан	хлороформ, хлористый метилен		
ПВА	гексан, гептан	ацетон, хлороформ, хлористый метилен		
ПВП	диэтиловый эфир, петролейный эфир	хлороформ, хлористый метилен, дист. Н <sub>2</sub> О		
ПММА	гексан, гептан	ацетон, хлороформ, хлористый метилен, этилацетат		
ПС	изопропиловый спирт, гексан, гептан	толуол, бензол, хлороформ, хлористый метилен		
ПОМА	этиловый спирт	гексан, гептан, толуол бензол, хлороформ, хлористый метилен		
ПЦМА	этиловый спирт	гексан, гептан, толуол бензол, хлороформ, хлористый метилен		
СТ-со-АН	изопропиловый спирт	ацетон, метилэтилкетон, хлороформ		
СТ-со-БА	метанол, этанол	хлороформ, хлористый метилен		
CT-co-MMA	гексан, гептан	хлороформ, хлористый метилен		
ВП <i>-со</i> -ММА	гексан, гептан	хлороформ, хлористый метилен		
ВП- <i>со</i> -СТ	гексан, гептан	хлороформ, хлористый метилен		
ВП <i>-со-</i> АН	-	плохо растворимы в ДМСО и ДМФА		

Таблица 86. Растворители, используемые для осаждения и переосаждения полимеров.

Анализ молекулярно-массовых характеристик полимеров проводили методом гельпроникающей хроматографией и вискозиметрией.

### 3.4.2. Выделение блок-сополимеров

*Блок-сополимер ПС-б-ПММА*. Гомополимеры (полистирол и полиметилметакрилат) отделяли от блок-сополимера методом последовательной селективной экстракции, используя θ-растворители - циклогексан для ПС и ацетонитрил для ПММА.

*Блок-сополимер ПС-б-ПОМА*. Для отделения продукта сополимеризации от ПСмакроинициатора смесь растворяли в гексане. Первоначально было показано, что смесь гомополимеров ПС и ПОМА 100% разделяются путем селективного растворения ПОМА в гексане (ПС не растворяется).

*Блок-сополимер ПС-б-ПБА*. Продукт полимеризации разделяли на три фракции: гомо-ПБА, блок-сополимер и гомо-ПС путем последовательного растворения тонкой полимерной пленки в растворе BuOH:MeOH (1:4), BuOH:метилэтилкетон (1:0.6) и в хлороформе.

*Блок-сополимер ПС-б-ПВП*. Гомополимеры (ПС и ПВП) отделяли от блок-сополимера методом последовательной селективной экстракции. Использовали воду при комнатной температуре для отделения ПВП, и циклогексан при T> 35°C для ПС.

Блок-сополимеры *ПС-б-ПВХ* и *ПС-б-ПВА* и блок-сополимеры на основе *ПАН* анализировали без предварительной очистки от гомополимеров.

Контроль за качеством разделения и определение состава полученных сополимеров осуществляли методом ИК-спектроскопии. Анализ блок-сополимеров осуществляли методами: ГПХ, ИК-, ЯМР- спектроскопии, а также атомно-силовой микроскопией.

#### 3.4.3. Вискозиметрическое определение молекулярной массы полимера

Молекулярную массу полимеров рассчитывали по характеристической вязкости их растворов. Определение характеристической вязкости вели вискозиметрическим методом по одной точке для ПММА и ПС по методике [645, 646], в случае остальных (со)полимеров характеристическую вязкость определяли методом разбавления по методике [646]. Молекулярную массу полимеров рассчитывали по формуле Марка-Куна-Хаувинка. Данные по используемым растворителям и константам приведены в табл. 87.

Таблица 87. Растворители и константы К и α, используемые для вискозиметрического определения молекулярной массы полимеров [504, 626, 646, 647].

Полимер	Растворитель	T/ <sup>0</sup> C	К×10 <sup>4</sup> / м <sup>3</sup> ×кг <sup>-1</sup>	α
ПАН	ДМФА	40	3.17	0.75
ПБА	ацетон	25	0.07	0.75
ПБМА	хлороформ	20	0.29	0.78
ПБМА	хлороформ	25	0.44	0.80
ПВА	ацетон	25	1.02	0.72
ПВА	хлороформ	25	2.03	0.72
ПВП	вода	25	3.10	0.61
ПВП	хлороформ	25	0.87	0.71
ПММА	хлороформ	25	0.48	0.80
ПС	толуол	25	1.34	0.71
ПС	хлороформ	25	0.11	0.73
ПОМА	ΤΓΦ	25	0.56	0.56

#### 3.4.4. Определение молекулярно-массовых характеристик полимеров методом ГПХ

Молекулярную массу и ММР полимеров (ПММА, ПС, ПБА, ПБМА, ПВА, ПВП, ПОМА, ПЦМА, полимеры высших эфиров метакриловой кислоты фракции C<sub>10</sub>-C<sub>14</sub>, а также сополимеров и блок-сополимеров) определяли методом гель-проникающей хроматографии на двух установках [648, 649]:

- Waters, США с набором из 5 стирогелевых колонок с диаметром пор 10<sup>5</sup>, 3·10<sup>4</sup>, 10<sup>4</sup>, 10<sup>3</sup> и 250 Å (). В качестве детектора использовали дифференциальный рефрактометр R-403 (Waters);
- KNAUER, снабженном каскадом колонок Phenomenex Phenogel (300 мм×7.8 мм,

феногель, 10 мкм) с диаметром пор 10<sup>5</sup> и 10<sup>3</sup>Å и двумя детекторами (рефрактометрическим и УФ).

Элюентом служил ТГФ, температура колонки 25.0±0.1°С. Калибровку колонок проводили по полистирольным и полиметилметакрилатным стандартам с ММ от 2.9×10<sup>3</sup> до 1.2×10<sup>6</sup> Da. Пересчет средних ММ от калибровки по ПС или ПММА-образцам к исследуемым гомополимерам проводили по стандартным формулам с использованием констант К и  $\alpha$  Марка–Куна – Хаувинка (табл. 87). В случае сополимеров на основе СТ и ПММА, расчет средних значений ММ проводили по ПС или ПММА стандартам.

Анализ ПАН и его продуктов блок-сополимеризации проводили на установке «Knauer» с линейной колонкой с пределом разделения 2×10<sup>6</sup> Da (Phenomenex, Nucleogel GPCM-10, США) при температуре 40°C. В качестве детекторов использовали дифференциальный рефрактометр RI Detektor K – 2301. Элюентом служил ДМФА, содержащий 10 ммоль LiBr. Для калибровки применяли узкодисперсные стандарты на основе ПММА. Расчет ММ ПАН проводили с помощью узкодисперсных стандартов на основе ПММА, с использованием известных из литературы коэффициентов Марка–Куна–Хаувинка для ПАН и ПММА [649], по формуле:

$$\log M_{\Pi AH} = \frac{1 + \alpha_{\Pi MMA}}{1 + \alpha_{\Pi AH}} \log M_{\Pi MMA} + \frac{1}{1 + \alpha_{\Pi AH}} \log \frac{K_{\Pi MMA}}{K_{\Pi AH}}$$

# 3.4.5. Определение молекулярно-массовых характеристик полимеров методом MALDI TOF<sup>14</sup>

времяпролетной масс-спектрометрии Анализ полимеров методом MALDI-TOF проводили в линейном режиме на приборе «Bruker Microflex LT», снабженном азотным лазером (длина волны 337.1 нм). Калибровку спектрометра осуществляли по пикам (полиметилметакрилата (ПММА) + Na)+ узкодисперсных стандартов ПММА (Waters,  $M_n$ =2.58 и 8.2 kDa). Калибровочная зависимость аппроксимирована полиномом третьей степени. Экспериментальные данные обрабатывали с помощью программного обеспечения «Bruker flexControl» и «flexAnalysis». В качестве матриц использовались: транс-2-[3-(4-mpemбутилфенил)-2-метил-2-пропенилиден]малонитрил (DCTB), 2,5-дигидроксибензойная кислота (DHB), дитранол (Ditranol). Приготовление пробы образцов проводили путем смешения в микропробирке 5 мкл раствора полимера (10 мг/мл), 10 мкл раствора матрицы (20 мг/мл) и 3 мкл соли (5 мг/мл) в ТГФ. В качестве соли использовали трифторацетат натрия, либо

<sup>&</sup>lt;sup>14</sup> Искренне признательна д.х.н. Гришину И.Д. за проведение анализов для образцов, полученных в присутствии комплекса кобальта и меди.

трифторацетат серебра. Затем 2 мкл полученного раствора наносили на подложку из нержавеющей стали и проводили анализ.

# 3.4.6. Определение состава методом ИК-спектроскопии

### 3.4.6.1. Статистические сополимеры

Состав сополимеров СТ-ММА и СТ-БА. Регистрацию ИК-спектров проводили на спектрометре ИКС-29. Диапазон волновых чисел составляет 4000-400 см<sup>-1</sup>. Погрешность в определении волновых чисел равна  $\pm 0.2$  см<sup>-1</sup>. В качестве аналитической была выбрана полоса валентных колебаний фенильной группы (1600 см<sup>-1</sup>). Выбор обусловлен отсутствием в данной области поглощения растворителя (хлороформ) и метилметакрилатного фрагмента сополимера. Анализ по поглощению валентных колебаний карбонильной группы не проводили, из-за наличия в той же области обертонов деформационных колебаний С-Н связей стирольного фрагмента.

Градуировочный график (интенсивность поглощения при 1600 см<sup>-1</sup> – концентрация стирольного фрагмента) построен по поглощению растворов полистирола, для чего снимали спектры растворов полистирола в хлороформе точно известной концентрации в диапазоне 1640-1560 см<sup>-1</sup>. Интенсивность поглощения определяли методом «базовой линии» [650]. Спектры сополимеров снимали аналогично спектрам полистирола. Содержание стирольного фрагмента в сополимере определяли по градуировочному графику. Погрешность определения концентрации стирольного фрагмента в сополимере фрагмента в сополимере фрагмента в сополимере брагмента в сополимере составила ±3.5%.

Состав сополимеров ВП-ММА и ВП-СТ определяли методом ИК-спектроскопии на спектрофотометре Infralum FT-801. Диапазон волновых чисел составляет 5500-550 см<sup>-1</sup>. Погрешность в определении равна  $\pm 0,05$  см<sup>-1</sup>. В качестве аналитических были выбраны полосы валентных колебаний карбонильных групп ВП (1675 см<sup>-1</sup>) и ММА (1725 см<sup>-1</sup>). Выбор обусловлен отсутствием в данной области поглощения растворителя (хлороформ) и достаточно хорошей разрешимостью данных полос. В качестве градуировочных графиков использовали графические зависимости оптической плотности растворов ПВП и ПММА от концентрации, построенные по результатам измерений поглощения растворов указанных полимеров в хлороформе точно известной концентрации. Интенсивность поглощения определяли методом «базовой линии» [650]. Спектры сополимеров снимали аналогично спектрам гомополимеров. Содержание карбонильных фрагментов в сополимере ВП-ММА определяли по двум градуировочным графикам, в случае ВП-СТ по калибровочным зависимостям для ПВП.

## 3.4.6.2. Блок-сополимеры

Контроль качества разделения и определение состава полученных ПС-б-ПММА сополимеров осуществляли методом ИК-спектроскопии. Регистрацию ИК спектров

исследуемых соединений проводили на приборе Infralum FT-801 в виде тонких пленок на поверхности стекла из ZnSe. В качестве аналитических были выбраны полосы валентных колебаний карбонильной группы MMA (1730 см<sup>-1</sup>) и полосы внеплоскостных деформационных колебаний С-Н ароматического кольца стирола (700 см<sup>-1</sup>).

Состав сополимеров рассчитывали по данным ИК-спектроскопии, используя в качестве калибровки смесь гомополимеров. Интенсивность поглощения определяли методом «базовой линии» [650]. Спектры сополимеров снимали аналогично спектрам гомополимеров. Погрешность определения концентрации фрагментов в сополимере составила  $\pm 5$  %.Диапазон волновых чисел составляет 5500-550 см<sup>-1</sup>. Погрешность в определении равна  $\pm 0,05$  см<sup>-1</sup>.

### 3.4.7. Изучение состава сополимеров методом УФ-спектроскопии

Для проведения анализа готовили растворы сополимеров в хлороформе, концентрация 0.1 масс.% [651]. Регистрацию УФ-спектров проводили на двухлучевом спектрофотометре Perkin Elmer Lambda 25. Спектры растворов сополимеров снимали в диапазоне 230-400 нм. Погрешность определения длины волны  $\pm 0.1$  нм, определения оптической плотности раствора  $\pm 0.003$  при D=1.000. Толщина кюветы – 0.5 см. Кювету сравнения заполняли растворителем (хлороформ). В качестве аналитического использовался максимум поглощения при 269.7 нм, соответствующий  $\pi$ - $\pi$ \* переходу в фенильной группе стирольного фрагмента. Калибровку строили по растворам полистирола в хлороформе. Погрешность определения концентрации стирольного фрагмента в сополимере  $\pm 5\%$ .

#### 3.4.8. Определение структуры и состава блок-сополимеров методом ЯМР-спектроскопии

Определение структуры и состава блок-сополимеров проводили на спектрометре фирмы Bruker DPX-400 и Agilent DD2 400 с рабочими частотами 400 МГц. <sup>1</sup>Н ЯМР спектры снимали для трехкратно переосажденных полимеров в CDCl<sub>3</sub> при комнатной температуре [652].

Состав блок-сополимеров определяли по соотношению интегральных интенсивностей сигналов двух характерных протонов в структуре сополимера, т.е. соответствующих разным мономерным звеньям, с учетом количества протонов по формуле 18:

$$v_{\text{мон 1}}$$
, мол.  $\% = \frac{(I_{\text{мон 1}}/x_{\text{протонов мон 1}})}{(\frac{I_{\text{мон 1}}}{x_{\text{протонов мон 1}}} + \frac{I_{\text{мон 2}}}{y_{\text{протонов мон 2}}})}$  (18)

Расчет состава блок-сополимеров проводили по характерным пикам, отвечающим следующим протонам:

ПС-б-ПБА (6.25-7.25 м.д.- С<sub>5</sub>**H**<sub>5</sub>; 3.8-4.2 м.д. эфирная группа ПБА –С**H**<sub>2</sub>–ОС(О)),

ПС-6-ВХ (6.25-7.25 м.д.– С<sub>5</sub><u>H</u><sub>5</sub>; 4.2-4.8 м.д. метиновая группа основной цепи ПВХ –С<u>H</u>–Сl), ПС-6-ВХ (6.25-7.25 м.д.– С<sub>5</sub><u>H</u><sub>5</sub>; 3.4-4.1 м.д. метиновая группа основной цепи ПВП –С<u>H</u>–N), ПС-6-ВХ (6.25-7.25 м.д.– С<sub>5</sub><u>H</u><sub>5</sub>; 4.8-5.1 м.д. метиновая группа основной цепи ПВА –С<u>H</u>– ОС(О)СН<sub>3</sub>),

ПАН-*б*-ПММА (3.10-3.25 м.д. – метиновая группа основной цепи ПАН –СН–СN; 3.37-3.8 м.д.– эфирная группа ПММА СН<sub>3</sub>–ОС(О)),

ПАН-б-ПМА (3.10-3.25 м.д. – метиновая группа основной цепи ПАН –СН–СN; 3.37-3.7 м.д.– эфирная группа ПМА СН<sub>3</sub>–ОС(О)),

ПАН-б-ПС (3.10-3.25 м.д. – метиновая группа основной цепи ПАН –СН–СN; 6.25-7.25 м.д. – С<sub>5</sub>Н<sub>5</sub>).

Стереохимическую структуру ПММА, полученного по различным методикам, определяли на основе триад спектра по соотношению площадей пиков синдиотактических, гетеротактических и изотактических звеньев. Спектр образцов ПММА: s, 3H,CH<sub>3</sub>, синдиотактическое звено 0.836-0.845; s, 3H,CH<sub>3</sub>, гетеротактическое звено 1.010-1.018; s, 3H,CH<sub>3</sub>, изотактическое звено 1.211-1.248; d, 2H, CH<sub>2</sub>, 1.805-1890; s, 3H, COOCH<sub>3</sub>, 3.595-3.598.

Спектры <sup>13</sup>С зарегистрированы на приборе Agilent DD2 400 на частоте 100 МГц. Спектры снимали для трехкратно переосажденных полимеров в (CD<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SO при комнатной температуре относительно сигнала остаточных протонов дейтерированного растворителя. Исследование стереохимической структуры ПАН проводили на основе триад спектра <sup>13</sup>С наиболее разрешенного в данных условиях углерода метиновой группы по соотношению площадей под пиками ( $\delta = 27.22$  м.д. – изотактическая последовательности (mm),  $\delta = 27.85$  м.д. – гетеротактическая (mr),  $\delta = 28.33$  м.д. – синдиотакической (rr)).

# 3.4.9. Проведение анализа полимеров методом атомно-силовой микроскопии<sup>15</sup>

Тонкие пленки блок-сополимеров и смесей гомополимеров на очищенной подложке SiO<sub>2</sub> готовились методом полива (окунания) из 1 масс.% раствора. Для блок-сополимеров ПС-б-ПММА, ПС-б-ПВП, ПС-б-ПБА, ПС-б-ПВХ и ПС-б-ПВА и соответствующих гомополимеров в качестве растворителя использовался хлористый метилен, в случае ПС-б-ПВХ растворителем служил ТГФ. Образцы сушили при комнатной температуре минимум трое суток. Сканирование профилей поверхности образцов проводилось в полуконтактном режиме при использовании микроскопа «Solver P47» [653].

<sup>&</sup>lt;sup>15</sup> Автор благодарит сотрудника ИМХ РАН к.х.н. М. А. Батенькина за анализ полимеров атомно-силовой микроскопией.

## 3.4.10. Термогравиметрический анализ полимеров<sup>16</sup>

Термогравиметрический (ТГ) анализ ПММА проводили с помощью термомикровесов TG209F1 фирмы Netzsch Geratebau, Германия, в области 300-800 К в атмосфере аргона. Термомикровесы TG209F1 позволяют фиксировать изменение массы до ±0.1 мкг. Средняя скорость нагрева ампулы с веществом составляла 10 К/мин. Методика измерений ТГ анализа стандартная, согласно Netzsch Software Proteus [654].

# 3.4.11. Определение эффективных констант относительных активностей сополимеризации

Для определения эффективных констант относительных активностей при сополимеризации ВП-ММА и ВП-СТ применялись методы Келена – Тюдеша [505] и «подогнанной кривой» [506]. Сополимеризация осуществлялась в широком диапазоне составов мономерных смесей: от 5 до 95 мольных процентов ВП. Состав сополимеров определяли по методике, изложенной в разделе 3.4.6.

# 3.4.12. Исследование некоторых физико-химических свойств полиметилметакрилата<sup>17</sup>

Для оценки физико-химических свойств ПММА создавались органические стекла размером  $130 \times 130 \times 2$  мм. Для получения пластин оргстекла использовался форполимер вязкостью – 50 сст (конверсия 2%), синтезированный при 80°С в присутствии 0.04 масс.% ДАК. В охлажденный форполимер вводили 0.6 масс.% стеариновой кислоты, ДАК (0.02 масс.%) и ФБН (от 0 до 0.48 масс.%). Полученные смеси заливались в формы из силикатного стекла и отверждались по следующему режиму: 1-ая стадия 60°С от 0 до 12 часов; 2-ая стадия подъем температуры до  $120^{\circ}$ С – 2 часа, выдержка при  $120^{\circ}$ С – 1 час, охлаждение до  $40^{\circ}$ С – 1 час. После охлаждения формы разнимались, полученные образцы стекла анализировались на содержание остаточного мономера, определяли температуру размягчения по Вика ( $T_p$ , ГОСТ 15088), температуру стеклования ( $T_g$ , из термомеханических кривых), прочность ( $\sigma$ ), относительное удлинение ( $\epsilon$ ) при разрыве (ГОСТ 11262) и ударную вязкость (А, ГОСТ 4647).

<sup>&</sup>lt;sup>16</sup> Искренняя признательность д.х.н. А.В. Маркину и к.х.н. С.С. Сологубу (ННГУ) за помощь в анализе образцов полимеров методом ТГА.

<sup>&</sup>lt;sup>17</sup> Физико-химические свойства ПММА определялись в НИИ Химии и технологии полимеров им. академика В.А. Каргина.

#### выводы

- 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, Nвинилпирролидон, 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 эффективными являются более 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.

## ЛИТЕРАТУРА

- Braun, D. Polymer synthesis: theory and practice fundamentals, methods, experiments. 5th ed. / D. Braun, H. Cherdron, M. Rehahn, H. Ritter, B. Voit. – Berlin–Heidelberg: Springer-Verlag, 2013. – 402 p.
- Szwarc, M. «Living» polymers / M. Szwarc. // Nature (London). 1956. V.178. P.1168-1169.
- Szwarc, M. Polymerization initiated by elektro transfer to monomer. A new method of formation of block polymers / M. Szwarc, M. Levy, R. Milkovich // J. Am. Chem. Soc. – 1956. – V.78. – №11. – P.2656-2657.
- Jenkins, A. D. Terminology for reversible–deactivation radical polymerization previously called "controlled" radical or "living" radical polymerization (IUPAC Recommendations 2010) / A. D. Jenkins, R. G. Jones, G. Moad // Pure Appl. Chem. – 2010. – V.82. – № 2. – P.483-491.
- Controlled radical polymerization / Ed. K. Matyjaszewski. Oxford: Oxford Univ. Press, 1998. – 484 p.
- 6. Controlled/living radical polymerization: progress in ATRP, NMP, and RAFT / Ed. K. Matyjaszewski. Oxford: Oxford Univ. Press, 2000. 496 p.
- Handbook of radical polymerization / Ed. K. Matyjaszewski, T. P. Davi. Hoboken: John Wiley & Sons, Inc, 2002. – 920 p.
- Controlled/living radical polymerization: progress in RAFT, DT, NMP & OMRP: ACS Symposium Series / Ed. K. Matyjiaszewski. – Washington: American Chemical Society, 2009. – V.1024. – 403 p.
- 9. «Controlled/living radical polymerization: progress in ATRP»: ACS Symposium Series / Ed. K. Matyjiaszewski. Washington: American Chemical Society, 2009. V.1024. 423 p.
- 10. «Polymer science: a comprehensive reference» / Ed. K. Matyjaszewski, M. Möller. Amsterdam: Elsevier, 2012. V.3 954 p.
- «Fundamentals of controlled living radical polymerization» / Ed. N. V. Tsarevsky, B. S. Sumerlin. – UK: The Royal Society of Chemistry, 2013. – 364 p.
- «Nitroxide mediated polymerization: from fundamentals to applications in materials science» / Ed. D. Gigmes. – UK: The Royal Society of Chemistry, 2015. – 500 p.
- «Reversible deactivation radical polymerization: mechanisms and synthetic methodologies» / Ed. K. Matyjaszewski, H. Gao, B. S. Sumerlin, N. V. Tsarevsky. – Washington: American Chemical Society, 2018. – V. 1284. – 407p.
- «Reversible deactivation radical polymerization: materials and applications» / Ed. K. Matyjaszewski, H. Gao, B. S. Sumerlin, N. V. Tsarevsky. – Washington: American Chemical Society, 2018. – V. 1285. – 307 p.
- 15. Otsu, T. Controlled synthesis of polymers using the iniferter technique: developments in living radical polymerization / T. Otsu, A. Matsumoto // Adv. Polym. Sci. 1998. V.136. P.75-137.
- 16. Королев, Г. В. Радикальная полимеризация в режиме «живых» цепей / Г. В. Королев, А. П. Марченко // Успехи химии. – 2000. – Т.69. – №5. – С.447-475.
- Гришин, Д. Ф. Проблемы регулирование реакционной способности макрорадикалов и управление ростом полимерной цепи / Д. Ф. Гришин, Л. Л. Семенычева // Успехи химии. – 2001. – Т.70. – № 5. – С.486-509.
- 18. Fischer, H. The persistent radical effect: a principle for selective radical reactions and living radical polymerizations / H. Fischer // Chem. Rev. 2001. V.101. №12. P.3581-3610.
- Goto, A. Kinetics of living radical polymerization / A. Goto, T. Fukuda // Prog. Polym. Sci. 2004. – V. 29. – №4. – P. 329-385.
- 20. Якиманский, А. В. Механизмы «живущей» полимеризации виниловых мономеров / А. В. Якиманский // Высокомолек. соед. 2005. Т. 47С. №7. С.1241-1301.
- Chen, M. Light-controlled radical polymerization: mechanisms, methods, and applications / M. Chen, M. Zhong, J. A. Johnson // Chem. Rev. – 2016. – V.116. – №17. – P.10167-10211.

- Grubbs, R. B. 50th Anniversary perspective: living polymerization-emphasizing the molecule in macromolecules / R. B. Grubbs, R. H. Grubbs // Macromolecules. – 2017. – V.50. – №18. – P. 6979-6997.
- Kreutzer, J. Metal free reversible-deactivation radical polymerizations: advances, challenges, and opportunities / J. Kreutzer, Y. Yagci // Polymers. 2018. V.10. P.35. doi:10.3390/polym10010035. Available from: www.mdpi.com/journal/polymers.
- 24. Колякина, Е. В. От ингибиторов фенольного типа к агентам контролируемого синтеза макромолекул / Е. В. Колякина, Д. Ф. Гришин // Успехи химии. 2011. Т.80. №7. С.715-736.
- Zaremski, M. Yu. A concept for quasiliving nitroxide-mediated radical copolymerization / M. Yu. .Zaremski, A. V. Plutalova, M. B. Lachinov, V. B. Golubev // Macromolecules. – 2000. – V.33. – №.12. – P.4365-4372.
- Заремский, М. Ю. Обратимое ингибирование в радикальной полимеризации / М. Ю. Заремский, В. Б. Голубев // Высокомолек. соед. – 2001. – Т.43С. – № 9. – С.1689-1728.
- 27. Hawker, C. J. New polymer synthesis by nitroxide mediated living radical polymerizations / C. J. Hawker, A. W. Bosman, E. Harth // Chem. Rev. 2001. V.101. №12. P.3661-3688.
- Sciannamea, V. In-situ nitroxide-mediated radical polymerization (NMP) processes: their understanding and optimization / V. Sciannamea, R. Jérôme, C. Detrembleur // Chem. Rev. 2008. V.108. №3. P. 1104-1126.
- 29. Колякина, Е. В. Нитроксильные радикалы, образующиеся in situ, как регуляторы роста полимерной цепи / Е. В. Колякина, Д. Ф. Гришин //Успехи химии. 2009. Т.78. №6. С.79-614.
- 30. Wong, E. H. H. Nitrones in synthetic polymer chemistry / E. H. H. Wong, T. Junkers, C. Barner-Kowollik // Polym. Chem. 2011. V.2. №5. P.1008-1017.
- Bertin, D. Kinetic subtleties of nitroxide mediated polymerization / D. Bertin, D. Gigmes, S. R. A. Marque, P. Tordo // Chem. Soc. Rev. - 2011. - V.40. - №5. - P.2189-2198.
- Nicolas, J. Nitroxide-mediated polymerization / J. Nicolas, Y. Guillaneuf, C. Lefay, D. Bertin, D. Gigmes, B. Charleux // Prog. Polym. Sci. – 2013. – V.38. – №1. – P. 63-235.
- Заремский, М. Ю. Кинетические особенности псевдоживой радикальной полимеризации в условиях обратимого ингибирования нитроксильными радикалами / М. Ю. Заремский // Высокомолек. соед. – 2015. – Т.57 С. – №1. – С.75-97.
- Guégain, E. Nitroxide-mediated polymerization of methacrylic esters: insights and solutions to a long-standing problem / E. Guégain, Y. Guillaneuf, J Nicolas // Macromol. Rapid Commun. – 2015. – V.36. – №13. – P.1227-1247.
- 35. Kermagoret, A. Combined nitroxide mediated radical polymerization techniques for block copolymer synthesis / A. Kermagoret, D. Gigmes // Tetrahedron. 2016. V.72. №48. P.7672-7685.
- 36. Еделева, М. В. Имидазолиновые и имидазолидиновые нитроксильные радикалы как регуляторы псевдоживой радикальной полимеризации по механизму обратимого ингибирования / М. В. Еделева, S. R. A. Marque, Е. Г. Багрянская // Успехи химии. – 2018. – Т.87. – №4. – С. 328-349.
- 37. Milan, M. Application of nitroxide mediated polymerization in different monomer systems / M. Milan // Current Organic Chemistry. 2018. V. 22. № 13. P.1264-1284.
- Edeleva, M. Smart control of nitroxide-mediated polymerization initiators' reactivity by pH, complexation with metals, and chemical transformations / M. Edeleva, G. Audran, S. Marque, E. Bagryanskaya // Materials. 2019. V.12. №5. P.688-707.
- 39. Poli, R. Relationship between one-electron transition-metal reactivity and radical polymerization processes / R. Poli // Angew. Chem. Int. Ed. 2006. V.45. №31. P. 5058-5070.
- Гришин, Д. Ф. Металлоорганические соединения как обратимые спиновые ловушки и регуляторы роста цепи в процессах радикальной полимеризации / Д. Ф. Гришин // Высокомолек. соед. – 2008. – Т.50А. – №3. – С.373-398.

- Debuigne, A. Overview of cobalt-mediated radical polymerization: roots, state of the art and future prospects / A. Debuigne, R. Poli, C. Jérôme, R. Jérôme, C. Detrembleur // Prog. Polym. Sci. 2009. –V.34. № 3. P. 211-239.
- 42. Smith, K. M. Organometallic-mediated radical polymerization: developing well-defined complexes for reversible transition metalalkyl bond hemolysis / K. M. Smith, W. S. McNeil, A. S. Abd-El-Aziz // Macromol. Chem. Phys. 2010. V.211. №1. P.10-16.
- Poli, R. Organometallic-mediated radical polymerization / R. Poli // In Polymer Sci.: A Comprehensive Reference. Ed. K. Matyjaszewski, M. Möller, Amsterdam: Elsevier. – 2012. – V.3. – P. 351-375.
- 44. Poli, R. New phenomena in organometallic-mediated radical polymerization (OMRP) and perspectives for control of less active monomers / R. Poli // Chem. Eur. J. 2015. V.21 №19. P.1-15.
- 45. Fliedel, C. Homolytically weak metal-carbon bonds make robust controlled radical polymerizations systems for «less-activated monomers» / C. Fliedel, R. Poli // Journal of Organometallic Chemistry. 2019. V.880. P.241-252.
- 46. Matyjaszewski, K. Atom transfer radical polymerization / K. Matyjaszewski, J. Xia // Chem. Rev. 2001. V.101. №9. P.2921-2990.
- 47. Kamigaito, M. Metal-catalyzed living radical polymerization / M. Kamigaito, T. Ando, M. Sawamoto // Chem. Rev. 2001. V.101. №12. P.3689-3745.
- Matyjaszewski, K. Controlled/living radical polymerization: features, developments, and perspectives / K. Matyjaszewski, W. A. Braunecker // Prog. Polym. Sci. 2007. V.32. №1. P.93-146.
- 49. Гришин, И. Д. Комплексы рутения в контролируемом синтезе макромолекул / И. Д. Гришин, Д. Ф. Гришин //Успехи химии 2008. Т.77. №7. С.672-689.
- Grishin, D. F. Synthesis of functional polymers under conditions of controlled atom-transfer radical polymerization / D. F. Grishin // Polymer Science Series C. – 2011. – V.53. – №1. – C.3-13.
- Ribelli, T. G. Atom transfer radical polymerization: billion times more active catalysts and new initiation systems / T. G. Ribelli, F. Lorandi, M. Fantin, K. Matyjaszewski // Macromol. Rapid Commun. – 2018. – V.40. – №1. – 1800616.
- 52. Matyjaszewski, K. Advanced materials by atom transfer radical polymerization / K. Matyjaszewski // Adv. Mater. 2018. V.30. № 23. 1706441
- Rodriguez, K. J. Repurposing biocatalysts to control radical polymerizations / K. J. Rodriguez, B. Gajewska, J. Pollard, M. M. Pellizzoni, C. Fodor, N. Brun // ACS Macro Lett. - 2018. - V.7. - №9. - P.1111-1119.
- 54. Pan, X. Externally controlled atom transfer radical polymerization / X. Pan, M. Fantin, F. Yuan, K. Matyjaszewski // Chem. Soc. Rev. 2018. V.47. №14. P.5457-5490.
- 55. Trotta, J. T. Organic catalysts for photocontrolled polymerizations / J. T. Trotta, B. P. Fors // Synlett. 2016. V.27. №5. P.702-713.
- 56. Yilmaz, G. Photoinduced metal-free atom transfer radical polymerizations: state-of-the-art, mechanistic aspects and applications / G. Yilmaz, Y. Yagci // Polym. Chem. 2018. V.9. №14. P.1757-1762.
- 57. Moad, G. RAFT polymerization to form stimuli-responsive polymers / G. Moad // Polym. Chem. 2017. V.8. №1. P.177-219.
- 58. Tian, X. Recent advances in RAFT polymerization: novel initiation mechanisms and optoelectronic applications / X. Tian, J. Ding, B. Zhang, F. Qiu, X. Zhuang, Y. Chen // Polymers. 2018. V.10. №3. 318. Available from: https://doi.org/10.3390/polym10030318.
- 59. Черникова, Е. В. Самоорганизация амфифильных блок-сополимеров в процессе гетерофазной полимеризации с обратимой передачей цепи: проблемы, успехи и перспективы / Е. В. Черникова, Е. А. Лысенко, Н. С. Серхачева, Н. И. Прокопов // Высокомолек. соед. 2018. Т.60 С. № 2. С. 296-324.

- Moad, G. A Critical survey of dithiocarbamate reversible addition-fragmentation chain transfer (RAFT) agents in radical polymerization / G. Moad // J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem. – 2019. – V.57. – № 3. – P.216-227.
- 61. Le Droumaguet, B. Recent advances in the design of bioconjugates from controlled/living radical polymerization / B. Le Droumaguet, J. Nicolas //Polym. Chem. 2010. V.1. №5. P.563-598.
- 62. Arslan, H. «Block and graft copolymerization by controlled/living radical polymerization methods» / H. Arslan / Polymerization. Ed. A. De Souza Gomes. IntechOpen. 2012. DOI: 10.5772/45970. Available from: https://www.intechopen.com/books/polymerization/block-and-graft-copolymerization-by-controlled-living-radical-polymerization-methods.
- 63. Moad, G. RAFT polymerization and some of its applications / G. Moad, E. Rizzardo, S. H. Thang // Chem. Asian J. 2013. V.8 №8. P.1634-1644.
- 64. Черникова, Е. В. Макромолекулярный дизайн / Е. В. Черникова // Природа. 2013. №8. С.3-12.
- Matyjaszewski, K. Macromolecular engineering by atom transfer radical polymerization / K. Matyjaszewski, N. V. Tsarevsky // J. Am. Chem. Soc. – 2014. – V.136. – №18. – P.6513-6533.
- Fairbanks, B. D. Biomedical applications of polymers derived by reversible addition fragmentation chain-transfer (RAFT) / B. D. Fairbanks, P. A. Gunatillake, L. Meagher // Advanced Drug Delivery Reviews. – 2015. – V.91. – P.141-152.
- Boyer, C. Copper-mediated living radical polymerization (atom transfer radical polymerization and Copper(0) mediated polymerization): from fundamentals to bioapplications / C. Boyer, N. A. Corrigan, K. Jung, D. Nguyen, T-K. Nguyen, N. N. M. Adnan, S. Oliver, S. Shanmugam, J. Yeow // Chem. Rev. 2016. V.116. № 4. P.1803-1949.
- Robinson, J. W. Effects of star-shape poly(alkyl methacrylate) arm uniformity on lubricant properties / J. W. Robinson, Y. Zhou, J. Qu, R. Erck, L. Cosimbescu // J. Appl. Polym. Sci. – 2016. – V.133. – №26. – 43611.
- Lunn, D. J. Established and emerging strategies for polymer chain-end modification / D. J. Lunn,
   E. H. Discekici, J. R. de Alaniz, W. R. Gutekunst, C. J. Hawker // J. Polym. Sci., Part A: Polym.
   Chem. 2017. V. 55. №18. P.2903-2914.
- Vinciguerra, D. Telechelic polymers from reversible-deactivation radical polymerization for biomedical applications / D. Vinciguerra, J. Tran, J. Nicolas // Chem. Commun. – 2018. – V.54. – №3. – P.228-240.
- 71. Jia, X. In situ polymerization on biomacromolecules for nanomedicines / X. Jia, L. Wang, J. Du // Nano Research. 2018. V.11. №10. P.5028-5048.
- 72. Quan, F. Biodegradable polymeric architectures via reversible deactivation radical polymerizations / F. Quan, A. Zhang, F. Cheng, L. Cui, J. Liu, Y. Xia // Polymers. 2018. V.10. 758. doi: 10.3390/polym10070758. Available from: www.mdpi.com/journal/polymers.
- 73. Hansena, K.-A. Nitroxide radical polymers a versatile material class for high-tech applications / K.-A. Hansena, J. P. Blinco // Polym. Chem. 2018. V.9. №13. P.1479-1516.
- Coiai, S. Post-polymerization modification by nitroxide radical coupling / S. Coiai, E. Passaglia,
   F. Cicogna // Polymer International. 2019. V.68. №1. P.27-63.
- Oliver, S. Living in the fast lane-high throughput controlled/living radical polymerization / S. Oliver, L. Zhao, A. J. Gormley, R. Chapman, C. Boyer // Macromolecules. – 2019. – V.52. – №1. – P.3-23.
- Destarac, M. Controlled radical polymerization: industrial stakes, obstacles and achievements / M. Destarac // Macromol. React. Eng. – 2010. – V.4. – №3–4. – P.165-179.
- 77. Гришин, Д. Ф. Контролируемая радикальная полимеризация: перспективы применения в условиях промышленного синтеза полимеров / Д. Ф. Гришин, И. Д. Гришин // Журнал прикладной химии. – 2011. – Т.84. – №12. – С.1937-1945.

- Li, X. Progress in reactor engineering of controlled radical polymerization: a comprehensive review / X. Li, E. Mastan, W.-J. Wang, B.-G. Li, S. Zhu // React. Chem. Eng. – 2016. – №1. – P.23-59.
- 79. Destarac, M. Industrial development of reversible-deactivation radical polymerization: is the induction period over? / M. Destarac // Polym. Chem. 2018. V.9. № 40. P.4947-4967.
- Otsu, T. Role of initiator-transfer agent-terminator (iniferter) in radical polymerizations: polymer design by organic disulfides as iniferters / T. Otsu, M. Yoshida // Die Makromolekulare Chemie. Rapid Communications. 1982. V.3. №2. P.127-132.
- 81. Otsu, T. A model for living radical polymerization / T. Otsu, M. Yoshida, T. Tazaki // Die Makromolekulare Chemie. Rapid Communications. 1982. V.3. №2. P.133-140.
- Голиков, И. В. Формирование микроструктуры и прочностных свойств полимеров олигоэфиракрилатов / И. В. Голиков, М. П. Березин, М. М. Могилевич, Г. В. Королев // Высокомолек. соед. – 1979. – Т.21А. – №8. – С.1824-1826.
- Лагунов, В. М. Парамагитное зондирование густосетчатых полимеров, получаемых радикальной полимеризацией / В. М. Лагунов, И. В. Голиков, Б. Р. Смирнов, Г. В. Королев // Высокомолек. соед. 1987. Т.29А. №7. С.1442-1446.
- 84. Смирнов, Б. Р. О механизме каталитической передачи на мономер при радикальной полимеризации / Б. Р. Смирнов, И. С. Морозова, Л. М. Пущаева, А. П. Марченко, Н. С. Ениколопян // Докл. АН СССР. 1980. Т.255. №3. С.609-611.
- 85. Огарнова, А. Г. Обратимое ингибирование при радикальной полимеризации бутилакрилата в присутствии порфирина кобальта / А. Г. Огарнова, Б. Р. Смирнов, Н. Т. Иоффе, Н. С. Ениколопян // Докл. АН СССР. – 1983. – Т.268. – №4. – С.917-920.
- Werrington, T. E. Organic disulfides as initiators of polymerization: tetramethylthiuram disulfide / T. E. Werrington, A. V. Tobolsky // J. Am. Chem. Soc. -1955. -V.77. №17. P.4510-4512.
- 87. Rizzardo, E. A new method for investigating the mechanism of initiation of radical polymerization / E. Rizzardo, D. H. Solomon // Polym. Bull. 1979. V.1. №8. P.529-534.
- Moad, G. Selectivity of the reaction of free radicals with styrene / G. Moad, E. Rizzardo, D. H. Solomon // Macromolecules. - 1982. - V.14. - №3. - P.909-914.
- Рубан, Л. В. Ингибирование радикальной полимеризации азотокисными моно- и бирадикалами / Л. В. Рубан, А. Л. Бучаченко, М. Б. Нейман, Ю. В. Коханов // Высокомолек. соед. – 1966. – Т.8. – №9. – С.1642-1646.
- 90. Гольдфейн, М. Д. Ингибирование полимеризации стирола стабильным радикалом 4,4'диэтоксидифенилазотокисью / М. Д. Гольдфейн, Э. А. Рафиков, А. Д. Степухович, Л. А. Скрипко // Высокомолек. соед. – 1974. – Т.16А. – №3. – С.672-676.
- Гольдфейн, М. Д. Влияние свободных стабильных радикалов на кинетику и механизм полимеризации некоторых виниловых мономеров / М. Д. Гольдфейн, Э. А. Рафиков, Н. В. Кожевников, А. Д. Степухович, А. В. Трубников // Высокомолек. соед. – 1975. – Т.17А. – №8. – С.1671-1677.
- 92. Трубников, А. В. Влияние стабильных радикалов на полимеризацию стирола / А. В. Трубников, М. Д. Гольдфейн, А. Д. Степухович, Э. А. Рафиков // Высокомолек. соед. – 1976. – Т.18Б. – С.419-422.
- 93. Трубников, А. В. К вопросу о механизме ингибирования полимеризации виниловых мономеров стабильными радикалами / А. В. Трубников, М. Д. Гольдфейн, А. Д. Степухович // Высокомолек. соед. – 1976. – Т.18Б. – №10. – С.733-736.
- Трубников, А. В. Ингибирование полимеризации виниловых мономеров азотокисными и иминоксильными радикалами / А. В Трубников, М. Д. Гольдфейн, Н. В. Кожевников, Э. А. Рафиков, А. Д. Степухович, В. И. Томащук // Высокомолек. соед. – 1978. – Т.20А. – №11. – С.2448-2454.
- 95. Georges, M. K. Narrow molecular weight resins by a free-radical polymerization process / M. K. Georges, R. P. N. Veregin, P. M. Kazmaier, G. K. Hamer // Macromolecules. – 1993. – V.26. – №11. – P.2987-2988.

- 96. Смирнов, Б. Р. Обратимое ингибирование радикальной полимеризации / Б. Р. Смирнов // Высокомолек. соед. 1990. Т.32А. №3. С.583-589.
- 97. Wang, J. S. Controlled/ «living» radical polymerization. Halogen atom transfer radical polymerization promoted by a Cu(I)/Cu(II) redox process / J. S. Wang, K. Matyjaszewski // Macromolecules. 1995. V.28. №23. P.7901-7910.
- 98. Kato, M. Polymerization of methyl methacrylate with the carbon tetrachloride/dichlorotris (triphenylphosphine)ruthenium(II)/methylaluminum bis(2,6-di-tert-butylphenoxide) initiating system: possibility of living radical polymerization / M. Kato, M. Kamigato, M. Sawomoto // Macromolecules. 1995. V.28. № 5. P.1721-1723.
- 99. Percec, V. "Living" radical polymerization of styrene initiated by arenesulfonyl chlorides and CuI(bpy)<sub>n</sub>Cl / V. Percec, B. Barboiu // Macromolecules. 1995. V.28. № 23. P.7970-7972.
- Bengough, W. I. Effects of salts of metals on vinyl polymerization. Part 6.—Polymerization of methyl methacrylate in the presence of cupric bromide / W. I. Bengough, W. H. Fairservice // Trans. Faraday Soc. - 1971. -V.67. - P.414-419.
- 101. Вишнякова, Т. П. Хелатные комплексы металлов на основе β-дикетонов феррацена и циклопентадиенилтрикарбонил марганца как инициаторы полимеризации стирола / Т. П. Вишнякова, Я. М. Паушкин, И. Д. Власова., Г. И. Бирюкова // Высокомолек. соед. – 1968. – Т.10. – №6. – С.452-454.
- Chiefari, J. Living free-radical polymerization by reversible addition-fragmentation chain transfer / J. Chiefari, Y. K. Chong, F. Ercole, J. Krstina, J. Jeffery, T. P. T. Le, R. T. A. Mayadunne, G. F. Meijs, G. Moad, E. Rizzardo, S. H. Thang // Macromolecules. – 1998. – V.31. – №16. – P.5559-5562.
- 103. Chong, Y. K. A more versatile route to block copolymers and other polymers of complex architecture by living radical polymerization / Y. K. Chong, T. P. T. Le, G. Moad, E. Rizzardo, S.H. Thang // Macromolecules. 1999. V.32. №6. P.2071-2074.
- Mayadunne, R. T. A. Living radical polymerization with reversible addition-fragmentation chain transfer (RAFT polymerization) using dithiocarbamates as chain transfer agents / R. T. A. Mayadunne, E. Rizzardo, J. Chiefari, Y. K. Chong, G. Moad, S. H. Thang // Macromolecules. – 1999. – V.32. – №21. – P.6977-6980.
- 105. Bledzki, A. Polymerisationsauslösung mit substituierten ethanen. 6. Polymerisation von methylmethacrylat mit verschiedenen tetraphenylethanen / A. Bledzki, D. Braun, K. Titzschkau // Makromol. Chem. – 1983. – V.184. – №4. – P.745-754.
- 106. Otsu, T. Living radical polymerization through the use of iniferters: controlled synthesis of polymers / T. Otsu, T. Matsunaga, A. Kuriyama, M. Yoshioka // European Polymer Journal. – 1989. – V.25. – №.7-8. – P.643-650.
- 107. Nair, C. P. R. Phosphorus functional telomers of vinyl polymers through functional thermal iniferter / C. P. R. Nair, G. Clouet // Makromol. Chem. 1989. V.190. №6. P.1243-1252.
- 108. Кучанов, С. И. Кинетика радикальной полимеризации с участием инифертеров / С. И. Кучанов, М. Ю. Заремский, А. В. Оленин, Е. С. Гарина, В. Б. Голубев // Докл. АН СССР. – 1989. – Т.309. – №2. – С. 371-375.
- 109. Заремский, М. Ю. Механизм фотоинициированной радикальной полимеризации стирола в присутствии инифертера бензилдитиокарбамата / М. Ю. Заремский, А. В. Оленин, Е. С. Гарина, С. И. Кучанов, В. Б. Голубев, В. А. Кабанов // Высокомолек. соед. – 1991. – Т.33А. – №10. – Р.2167-2175.
- Endo, K. Living radical polymerization of styrene with tetramethylene disulfide / K. Endo, K. Murata, T. Otsu // Macromolecules. – 1992. – V.25. – №20. – P.5554-5556.
- 111. Clouet, G. Free radical synthesis of α,ω-primary amino functionalized polyisoprene through the functional thermal inferter [bis(N-(2-phthalimidoethyl)piperazine)]thiuram disulfide / G. Clouet, H. J. Juhl // Macromolecular Chemistry and Physics. 1994. V.195. №1. P.243-251.
- Otsu, T. Features of living radical polymerization of vinyl monomers in homogeneous system using N,N-diethyldithiocarbamate derivatives as photoiniferters / T. Otsu, T. Matsunaga, T. Doi, A. Matsumoto // Eur Polym J. – 1995. – V.31. – №1. – P.67-78.

- 113. Черникова, Е. В. «Квазиживая» радикальная полимеризация метилметакрилата в присутствии фенилазотрифенилметана / Е. В. Черникова, Е. С. Гарина, М. Ю. Заремский, А. В. Оленин, М. Б. Лачинов, В. Б. Голубев // Высокомолек. соед. – 1995. – Т.37А. – №10. – С.1638-1643.
- 114. Tharanikkarasu, K. Tetraphenylethane iniferters. II. Toluene diisocyanate-based polyurethane iniferter for «living» radical polymerization of acrylonitrile / K. Tharanikkarasu, G. Radhakrishnan // Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry. 1996. V.34. №9. P.1723-1731.
- 115. Заремский, М. Ю. Инициированная инифертером радикальная сополимеризация, происходящая по механизму квазиживых цепей / М. Ю. Заремский, А. А. Ляхов, Е. С. Гарина, М. В. Лачинов // Докл. АН СССР. – 1996. – Т.347. – №6. – С.766-769.
- 116. Kwon, T.S. Living radical polymerization of styrene with diphenyl diselenide as a photoiniferter. Synthesis of polystyrene with carbon-carbon double bonds at both chain ends / T. S. Kwon, S. Kumazawa, T. Yokoi, S. Kondo, H. Kunisada, Y. Yuki // J. Macromol. Sci., Pure Appl. Chem. A. – 1997. – V.34. – №9. – P.1553-1567.
- 117. Черникова, Е. В. «Псевдоживая» радикальная полимеризация метилметакрилата, инициированная гексафенлэтаном / Е. В. Черникова, З. А. Покатаева, Е. С. Гарина, М. Б. Лачинов, В. Б. Голубев // Высокомолек. соед. – 1998. – Т.40А. – №2. – С.221-227.
- 118. Ando, T. Amino alcohol additives for the fast living radical polymerization of methyl methacrylate with RuCl<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>3</sub> / T. Ando, C. Sawauchi, M. Ouchi, M. Kamigaito, M. Sawamoto // J. Polym Sci.: Part A: Polym. Chem. 2003. V.41. № 22. P.3597-3605.
- Kamigaito, M. A new ruthenium complex with an electron-donating aminoindenyl ligand for fast metal-mediated living radical polymerizations / M. Kamigaito, Y. Watanable, T. Ando, M. Sawamoto // J. Am. Chem. Soc. - 2002. - V.124 - №34. - P.9994-9995.
- 120. Nishizawa, K. Design of a hydrophilic ruthenium catalyst for metal-catalyzed living radical polymerization: highly active catalysis in water / K. Nishizawa, M. Ouchi, M. Sawamoto // RSC Adv. 2016. V.6. №8. P.6577-6582.
- 121. Fukuzaki, Y. Bisphosphine monoxide–ligated ruthenium catalysts: active, versatile, removable, and cocatalyst–free in living radical polymerization // Y. Fukuzaki, Y. Tomita, T. Terashima, M. Ouchi, M. Sawamoto // Macromolecules. 2010. V.43. №14. P.5989-5995.
- 122. Чередилин, Д. Н. Удобный метод синтеза рутенакарборанов диамагнитных 3,3– [Ph<sub>2</sub>P(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>PPh<sub>2</sub>]–3–H–3–Cl–closo–3,1,2–RuC<sub>2</sub>B<sub>9</sub>H<sub>11</sub> (n = 3, 4) и парамагнитных 3,3– [Ph<sub>2</sub>P(CH<sub>2</sub>)nPPh<sub>2</sub>]–3–Cl–closo–3,1,2–RuC<sub>2</sub>B<sub>9</sub>H<sub>11</sub> (n = 2, 3) – эффективных инициаторов контролируемой радикальной полимеризации виниловых мономеров / Д. Н. Чередилин, Ф. М. Долгушин, И. Д. Гришин, Е. В. Колякина, М. М. Ильин, В. А. Даванков, И. Т. Чижевский // Изв. АН. Сер. хим. – 2006. – №7. – С.1120-1127.
- 123. Колякина, Е. В. Карборановые комплексы рутения в контролируемой радикальной полимеризации метилметакрилата / Е. В. Колякина, И. Д. Гришин, Д. Н. Чередилин, Ф. М. Долгушин, И. Т. Чижевский, Д. Ф. Гришин // Изв. АН. Сер. хим. – 2006. – №1. – С.85-89.
- 124. Grishin, I.D. Carborane complexes of ruthenium(III): studies on thermal reaction chemistry and the catalyst design for atom transfer radical polymerization of methyl methacrylate / I. D. Grishin, D. I. D'iachihin, A. V. Piskunov, F. M. Dolgushin, A. F. Smol'yakov, M. M. Il'in, V. A. Davankov, I. T. Chizhevsky, D. F. Grishin // Inorg. Chem. 2011. V.50. №16. P.7574-7585.
- 125. Гришин, И. Д. Эффективные каталитические системы на основе парамагнитных клозорутенакарборанов для контролируемого синтеза полимеров / И. Д. Гришин, Е. С. Тюрмина, Д. И. Дьячихин, Д. С. Виноградов, А. В. Пискунов, А. Ф. Смоляков, Ф. М. Долгушин, И. Т. Чижевский, Д. Ф. Гришин // Изв. АН. Сер. хим. – 2011. – №11. – С.2328-2336.
- 126. Гришин, И. Д. Карборановые комплексы рутения: взаимосвязь строения, электрохимических свойств и реакционной способности в катализе полимеризационных

процессов / И. Д. Гришин, Е. С. Тюрмина, Д. И. Дьячихин, С. М. Перегудова, И. Т. Чижевский, Д. Ф. Гришин // Изв. АН. Сер. хим. – 2013. – №3. – С.691-698.

- 127. Гришин, И. Д. Влияние аминов на процесс контролируемого синтеза полиметилметакрилата в присутствии рутенакарборанов / И. Д. Гришин, И. Т. Чижевский, Д. Ф. Гришин // Доклады Академии наук. – 2008. – Т.423. – №3. – С.340-344.
- 128. Гришин, И. Д. Влияние аминов на синтез поли-метилметакрилата, катализируемый рутенакарборанами // И. Д. Гришин, И. Т. Чижевский, Д. Ф. Гришин / Кинетика и катализ. 2009. Т.50. №4. С.571-577.
- 129. Гришин, И. Д. Контролируемый синтез полиметилметакрилата, катализируемый 17– электронными клозо–рутенакарборанами и алифатическими аминами / И. Д. Гришин, Е. С. Тюрмина, И. Т. Чижевский, Д. Ф. Гришин // Высокомол. соед. – 2012. – Т.54Б. – №8. – С.1304-1313.
- 130. Гришин, И. Д. Карборановые комплексы рутения с длинноцепочечными дифосфиновыми лигандами как эффективные катализаторы контролируемой радикальной полимеризации / И. Д. Гришин, Е. С. Тюрмина, Д. И. Дьячихин, И. Т. Чижевский, Д. Ф. Гришин // Высокомол. соед. – 2014. – Т.56 Б. – №1. – С.3-12.
- 131. Гришин, И. Д. Контролируемый синтез функциональных полимеров на основе метакриловых мономеров с использованием карборановых комплексов рутения / И. Д. Гришин, Н. Е. Киселева, А. В. Маркин, И. Т. Чижевский, Д. Ф. Гришин // Высокомолек. соед. – 2015. – Т.57Б. – №1. – С.3-10.
- Fujimura, K. Ferrocene cocatalysis for iron-catalyzed living radical polymerization: active, robust, and sustainable system under concerted catalysis by two iron complexes / K. Fujimura, M. Ouchi, M. Sawamoto // Macromolecules. 2015. V.48. №13. P.4294-4300.
- 133. Poli, R. Iron-mediated reversible deactivation controlled radical polymerization / R. Poli, L. E. N. Allan, M. P. Shaver // Progr. Polym. Sci. 2014. V.39. №10. P.1827-1845.
- 134. Xue, Z. Iron-catalyzed atom transfer radical polymerization / Z. Xue, D. Heb, X. Xie // Polym. Chem. 2015. V.6. №10. P.1660-1687.
- 135. Yang, D. Iron-mediated AGET ATRP of methyl methacrylate in the presence of polar solvents as ligands / D. Yang, D. He, Y. Liao, Z. Xue, X. Zhou, X. Xie // J. Polym. Sci.: Part A: Polym. Chem. - 2014. - V.52. - №7. - P.1020-1027.
- 136. Гришин, Д.Ф. Каталитические системы на основе железа в процессах контролируемой радикальной полимеризации по механизму с переносом атома / Д. Ф. Гришин, И. Д. Гришин // Высокомолек. соед. 2015. Т.57С. №1. С.38-74.
- 137. Moineau, C. Synthesis and characterization of poly(methyl methacrylate)–block–poly(n–butyl acrylate)–block–poly(methyl methacrylate) copolymers by two–step controlled radical polymerization (ATRP) catalyzed by NiBr<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub> / C. Moineau, M. Minet, P. Teyssie, R. Jerome // Macromolecules. 1999. V.32. №25. P.8277-8282.
- 138. Granel, C. Controlled radical polymerization of methacrylic monomers in the presence of a bis(ortho-chelated) arylnickel(II) complex and different activated alkyl halides / C. Granel, Ph. Dubois, R. Jerome, Ph. Teyssie // Macromolecules. 1996. V.29. №27. P.8576-8582.
- 139. Shao, Q. A neutral Ni(II) acetylide-mediated radical polymerization of methyl methacrylate using the atom transfer radical polymerization method / Q. Shao, H. Sun, X. Pang, Q. Shen // Eur. Polym. J. - 2004. - V.40. - №1. - P.97-102.
- 140. O'Reilly, R. K. Nickel(II) α-diimine catalysts for the atom transfer radical polymerization of styrene / R. K. O'Reilly, M. P. Shaver, V. C. Gibson // Inorg. Chim. Acta. – 2006. – V.359. – №13. – P.4417-4420.
- 141. De Roma, A. Atom transfer radical polymerization of methylmethacrylate mediated by a naphtyl-nickel(II) phosphane complex / A. De Roma, H.–J. Yanga, S. Milione, C. Capacchione, G. Roviello, A. Grassi // Inorg. Chem. Commun. 2011. V.14. №4. P.542-544.
- 142. Гришин, Д. Ф. Особенности никель-катализируемого синтеза полибутил(мет)акрилатов / Д. Ф. Гришин, Н. Б. Валетова, И. С. Ильичев // Журнал прикладной химии. 2011. Т.84. №11. С.1879-1883.

- 143. Ciftci, M., Synthesis of block copolymers based on polyethylene by thermally induced controlled radical polymerization using Mn<sub>2</sub>(CO)<sub>10</sub> / M. Ciftci, S. Norsic, C. Boisson, F. D'Agosto, Y. Yagci // Macromol. Chem. Phys. – 2015. – V.216. – №9. – P.958-963.
- 144. Ciftci, M. Sunlight induced atom transfer radical polymerization by using dimanganese decacarbonyl / M. Ciftci, M. A. Tasdelen, Y. Yagci // Polym. Chem. – 2014. – V.5. – №2. – P.600-606.
- 145. Ma, J. Use of Yb-based catalyst for AGET ATRP of acrylonitrile to simultaneously control molecular mass distribution and tacticity / J. Ma, H. Chen, M. Zhang, C. Wang, Y. Zhang, R. Qu // Mater. Sci. Eng. C. - 2012. - V.32. - №6. - P.1699-1703.
- 146. Lecomte, P. Controlled radical polymerization of methyl methacrylate in the presence of palladium acetate, triphenylphosphine, and carbon tetrachloride / P. Lecomte, I. Drapier, P. Dubois, P. Teyssie, R. Jerome // Macromolecules. – 1997. – V.30. – №24. – P.7631-7633.
- 147. Braunecker, W.A., Osmium-mediated radical polymerization / W. A. Braunecker, Y. Itami, K. Matyjaszewski // Macromolecules. 2005. V.38. №23. P.9402-9404.
- 148. Ferro, R. Iron(III) complexes of bidentate nitrogen ligands as catalysts in reverse Atom Transfer Radical Polymerization of styrene / R. Ferro, S. Milione, T. Caruso, A. Grassi // J. Mol. Catal. A: Chem. – 2009. – V.307. – №1-2. – P.128-133.
- 149. Wang, G. Reverse atom transfer radical polymerization of methyl methacrylate with FeCl<sub>3</sub>/pyromellitic acid / G. Wang, X. Zhu, Z. Cheng, J. Zhu // Eur. Polym. J. – 2003. – V.39. – №11. – P.2161-2165.
- 150. Qin, D.–Q. Living/controlled radical polymerization of methyl methacrylate by reverse ATRP with DCDPS/FeCl<sub>3</sub>/PPh<sub>3</sub> initiating system / D.–Q. Qin, S.–H. Qin, X.–P. Chen, K.–Y. Qiu //Polymer. 2000. V.41. №20. P.7347-7353.
- 151. Xia, J. Homogeneous reverse atom transfer radical polymerization of styrene initiated by peroxides / J. Xia, K. Matyjaszewski // Macromolecules. 1999. V.32. №16.– P.5199 –5202.
- 152. Qiu, J. Mechanistic aspect of reverse atom transfer radical polymerization of n-butyl methacrylate in aqueous dispersed system / J. Qiu, T. Pintauer, S.G. Gaynor, K. Matyjaszewski //Macromolecules. - 2000. - V.33. - №20. - P.7310-7320.
- Plichta, A. ICAR ATRP of styrene and methyl methacrylate with Ru(Cp\*)Cl(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub> / A. Plichta, W. Li, K. Matyjaszewski // Macromolecules. – 2009. – V.42. – №7. – P.2330-2332.
- 154. Mukumoto, K. Iron-based ICAR ATRP of styrene with ppm amounts of Fe<sup>III</sup>Br<sub>3</sub> and 1,1′azobis(cyclohexanecarbonitrile) / K. Mukumoto, Y. Wang, K. Matyjaszewski // ACS Macro Lett. - 2012. - V.1. - №5. - P.599-602.
- 155. Konkolewicz, D. ICAR ATRP with ppm Cu catalyst in water / D. Konkolewicz, A. J. D. Magenau, S. E. Averick, A. Simakova, H. He, K. Matyjaszewski // Macromolecules. – 2012. – V.45. – №11. – P.4461-4468.
- 156. Zhu, G. Iron-mediated ICAR ATRP of methyl methacrylate / G. Zhu, L. Zhang, Z. Zhang, J. Zhu, Y. Tu, Z. Cheng, X. Zhu // Macromolecules. 2011. V.44. №9. P.3233-3239.
- 157. Lamson, M. Synthesis of well-defined polyacrylonitrile by ICAR ATRP with low concentrations of catalyst / M. Lamson, M. Kopeć, H. Ding, M. Zhong, K. Matyjaszewski / J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem. - 2016. - V.54. - №13. - P.1961-1968.
- 158. Wang, Y. ATRP of MMA with ppm levels of iron catalyst / Y. Zhang, B. Parker, K. Matyjaszewski // Macromolecules. 2011. V.44. №11. P.4022-4025.
- Kwak, Y. ARGET ATRP of methyl acrylate with inexpensive ligands and ppm concentrations of catalyst / Y. Kwak, A. J. D. Magenau, K. Matyjaszewski // Macromolecules. – 2011. – V.44. – №4. – P.811-819.
- 160. Jakubowski, W. Activators regenerated by electron transfer for atom-transfer radical polymerization of (meth)acrylates and related block copolymers / W. Jakubowski, K. Matyjaszewski // Angew. Chem. Int. Ed. – 2006. – V.45. – №27. – P.4482-4486.
- 161. Jakubowski, W. Activators regenerated by electron transfer for atom transfer radical polymerization of styrene / W. Jakubowski, K. Min, K. Matyjaszewski // Macromolecules. – 2006. – V.39. – №1. – P.39-45.

- 162. Dong, H. ARGET ATRP of 2-(dimethylamino)ethyl methacrylate as an intrinsic reducing agent / H. Dong, K. Matyjaszewski // Macromolecules. – 2008. – V.41. – №19. – P.6868-6870.
- 163. Dong, H. Well-defined high-molecular-weight polyacrylonitrile via activators regenerated by electron transfer ATRP / H. Dong, W. Tang, K. Matyjaszewski // Macromolecules. – 2007. – V.40. – №9. – P.2974-2977.
- 164. Min, K. Use of ascorbic acid as reducing agent for synthesis of well-defined polymers by ARGET ATRP / K. Min, H. Gao, K. Matyjaszewski // Macromolecules. – 2007. – V.40. – №6. – P.1789-1791.
- 165. Jakubowski, W. Activator generated by electron transfer for atom transfer radical polymerization / W. Jakubowski, K. Matyjaszewski // Macromolecules. – 2005. – V.38. – №10. – P.4139-4146.
- 166. Min, K. Preparation of homo- polymers and block copolymers in miniemulsion by ATRP using activators generated by electron transfer (AGET) / K. Min, H. Gao, K. Matyjaszewski // J. Am. Chem. Soc. - 2005. - V.127. - №11. - P.3825-3830.
- 167. Tang, H. CuBr₂/N,N,N`,N`-tetra[(2-pyridal)methyl]ethylenediamine/tertiary amine as a highly active and versatile catalyst for atom-transfer radical polymerization via activator generated by electron transfer / H. Tang, M. Radosz, Y. Shen // Macromol. Rapid Commun. 2006. V.27. №14. P.1127-1131.
- 168. Oh, J. K. Synthesis of poly(2–hydroxyethyl methacrylate) in protic media through atom transfer radical polymerization using activators generated by electron transfer / J. K. Oh, K. Matyjaszewski // J. Polym. Sci. A Polym. Chem. – 2006. – V.44. – №12. – P.3787-3796.
- Li, W. Cationic surface-active monomers as reactive surfactants for AGET emulsion ATRP of n-butyl methacrylate / W. Li, K. Matyjaszewski // Macromolecules. - 2011. - V.44. - №14. -P.5578-5585.
- 170. Zhang, Y. ATRP of methyl acrylate with metallic zinc, magnesium, and iron as reducing agents and supplemental activators / Y. Zhang, Y. Wang, K. Matyjaszewski // Macromolecules. – 2011. – V.44. – №4. – P.683-685.
- 171. Magenau, A. J. D. ATRP of methacrylates utilizing Cu<sup>II</sup>X<sub>2</sub>/L and copper wire / A. J. D. Magenau, Y. Kwak, K. Matyjaszewski // Macromolecules. – 2010. – V.43. – №23. – P.9682-9689.
- 172. Zhang, Y. Copper-mediated CRP of methyl acrylate in the presence of metallic copper: effect of igand structure on reaction kinetics / Y. Zhang, Y. Wang, C. Peng, M. Zhong, W. Zhu, D. Konkolewicz, K. Matyjaszewski // Macromolecules. 2012. V.45. №1. P.78-86.
- Matyjaszewski, K. Role of Cu<sup>0</sup> in controlled/"living" radical polymerization / K. Matyjaszewski, N. V. Tsarevsky, W. A. Braunecker, H. Dong, J. Huang, W. Jakubowski, Y. Kwak, R. Nicolay, W. Tang, J.A. Yoon // Macromolecules. 2007. V.40. №22. P.7795-7806.
- 174. Wang, Y. Reversible-deactivation radical polymerization in the presence of metallic copper comproportionation-disproportionation equilibria and kinetics / Y. Wang, M. Zhong, W. Zhu, C. Peng, Y. Zhang, D. Konkolewicz, N. Bortolamei, A.A. Isse, A. Gennaro, K. Matyjaszewski // Macromolecules. - 2013. - V.46. - №10. - P.3793-3802.
- 175. Konkolewicz, D. Reversible-deactivation radical polymerization in the presence of metallic copper a critical assessment of the SARA ATRP and SET-LRP mechanisms / D. Konkolewicz, Y. Wang, M. Zhong, P. Krys, A. A. Isse, A. Gennaro, K. Matyjaszewski // Macromolecules. 2013. V.46. №22. P.8749-8772.
- 176. Konkolewicz, D. SARA ATRP or SET–LRP. End of controversy? / D. Konkolewicz, Y. Wang, P. Krys, M. Zhong, A. A. Isse, A. Gennaro, K. Matyjaszewski // Polym. Chem. – 2014. – V.5. – №15. – P.4396-4417.
- 177. Harrisson, S. Comproportionation versus disproportionation in the initiation step of Cu(0)– mediated living radical polymerization / S. Harrisson, P. Couvreur, J. Nicolas // Macromolecules. - 2012. - V.45. - №18. - P.7388-7396.

- Nguyen, N. H. Surface–dependent kinetics of Cu(0)–wire–catalyzed single–electron transfer living radical polymerization of methyl acrylate in DMSO at 25°C / N. H. Nguyen, B. M. Rosen, G. Lligadas, V. Percec // Macromolecules. – 2009. – V.42. – №7. – P.2379-2386.
- Alsubaie, F. Investigating the mechanism of Copper(0)-mediated living radical polymerization in organic media / F. Alsubaie, A. Anastasaki, V. Nikolaou, A. Simula, G. Nurumbetov, P. Wilson, K. Kempe, D. M. Haddleton // Macromolecules. – 2015. – V.48. – №16. – P.5517-5525.
- Rosen, B. M. Single-electron transfer and single-electron transfer degenerative chain transfer living radical polymerization / B. M. Rosen, V. Percec // Chem. Rev. – 2009. – V.109. – №11. – P.5069-5119.
- 181. Percec, V. Ultrafast synthesis of ultrahigh molar mass polymers by metal-catalyzed living radical polymerization of acrylates, methacrylates, and vinyl chloride mediated by set at 25°C / V. Percec, T. Guliashvili, J. S. Ladislaw, A. Wistrand, A. Stjerndahl, M. J. Sienkowska, M. J. Monteiro, S. Sahoo // J. Am. Chem. Soc. 2006. V.128. №43. P.14156-14165.
- 182. Anastasaki, A. Cu(0)-mediated living radical polymerization: a versatile tool for materials synthesis / A. Anastasaki, V. Nikolaou, G. Nurumbetov, P. Wilson, K. Kempe, J. F. Quinn, T. P. Davis, M. R. Whittaker, D. M. Haddleton // Chem. Rev. 2016. V.116. №3. P.835-877.
- 183. Teator, A. J. Switchable polymerization catalysts / A. J. Teator, D. N. Lastovickova, C. W. Bielawski //Chem. Rev. – 2016. – V.116. – №4. – P.1969-1992.
- 184. Leibfarth, F. A. External regulation of controlled polymerizations / F. A. Leibfarth, K. M. Mattson, B. P. Fors, H. A. Collins, C. J. Hawker //Angew. Chem., Int. Ed. – 2013. – V.52. – №1. – P.199-210.
- 185. Park, S. Simplified electrochemically mediated atom transfer radical polymerization using a sacrificial anode / S. Park, P. Chmielarz, A. Gennaro, K. Matyjaszewski // Angew. Chem., Int. Ed. – 2015. – V.54. – №8. – P.2388-2392.
- 186. Chmielarz, P. Electrochemically mediated atom transfer radical polymerization (eATRP) / P. Chmielarz, M. Fantin, S. Park, A. A. Isse, A. Gennaro, A. J. D. Magenau, A. Sobkowiak, K. Matyjaszewski //Prog. Polym. Sci. – 2017. – V.69. – P.47-78.
- 187. Dadashi-Silab, S. Photoinduced electron transfer reactions for macromolecular syntheses / S adashi-Silab, S. Doran, Y. Yagci // Chem. Rev. - 2016. - V.116. - №17. - P.10212-10275.
- 188. Chen, M. Light-controlled radical polymerization: mechanisms, methods, and applications / M. Chen, M. Zhong, J. A. Johnson // Chem. Rev. – 2016. – V.116. – №17. – P.10167–10211.
- Pan, X. Photomediated controlled radical polymerization / M. A. Tasdelen, J. Laun, T. Junkers, Y. Yagci, K. Matyjaszewski // Prog. Polym. Sci. – 2016. – V.62. – P.73-125.
- 190. Mohapatra, H. Mechanically controlled radical polymerization initiated by ultrasound / H. Mohapatra, M. Kleiman, A. P. Esser-Kahn //Nat. Chem. 2017. V.9. P.135-139.
- 191. Wang, Z. Enhancing mechanically induced ATRP by promoting interfacial electron transfer from piezoelectric nanoparticles to Cu catalysts / Z. Wang, X. Pan, L. Li, M. Fantin, J. Yan, Z. Wang, Z. Wang, H. Xia, K. Matyjaszewski // Macromolecules. – 2017. – V.50. – №20. – P.7940-7948.
- 192. Wang, Z. Ultrasonication-induced aqueous atom transfer radical polymerization / Z. Wang, Z. Wang, X. Pan, L. Fu, S. Lathwal, M. Olszewski, J. Yan, A. E. Enciso, Z. Wang, H. Xia, K. Matyjaszewski // ACS Macro Lett. - 2018. - V.7. - №3. - P.275-280.
- 193. Enciso, A. E. A breathing atom-transfer radical polymerization: fully oxygen-tolerant polymerization inspired by aerobic respiration of cells / A. E. Enciso, L. Fu, A. J. Russell, K. Matyjaszewski // Angew. Chem. Int. Ed. 2018. V.57. №4. P.933-936.
- 194. Koumura, K. Iodine transfer radical polymerization of vinyl acetate in fluoroalcohols for simultaneous control of molecular weight, stereospecificity, and regiospecificity / K. Koumura, K. Satoh, M. Kamigaito, Y. Okamoto // Macromolecules. – 2006. – V.39. – №12. – P.4054-4061.

- 195. Lopez, G. Synthesis of chlorotrifluoroethylene–based block copolymers by iodine transfer polymerization / G. Lopez, A. Thenappan, B. Améduri // ACS Macro Lett. – 2015. – V.4. – №1. – P.16-20.
- 196. Lacroix–Desmazes, P. Reverse iodine transfer polymerization of methyl acrylate and n-butyl acrylate / P. Lacroix–Desmazes, R. Severac, B. Boutevin // Macromolecules. 2005. V.38. №15. P.6299-6309.
- 197. Goto, A. Reversible chain transfer catalyzed polymerization (RTCP): A new class of living radical polymerization / A. Goto, Y. Tsujii, T. Fukuda // Polymer 2008. V.49. №.24. P.5177-5185.
- 198. Kwak, Y. Kinetic study on role of ditelluride in organotellurium-mediated living radical polymerization (TERP) / Y. Kwak, M. Tezuka // Macromolecules. 2007. V.40. №6. P.1881-1885.
- 199. Yamago, S. Highly controlled living radical polymerization through dual activation of organobismuthines / S. Yamago, E. Kayahara, M. Kotani, B. Ray, Y. Kwak, A. Goto T. Fukuda // Angew. Chem. Int. Ed. – 2007. – V.46. – №8. – P.1304-1306.
- 200. Yamago, S. Highly versatile organostibine mediators for living radical polymerization / S. Yamago, B. Ray, J. Yoshida, T. Tada, K. Yoshizawa, Y. Kwak // J. Am. Chem. Soc. – 2004. – V.126. – №43. – P.13908-13909.
- 201. Yamago, S. Precision polymer synthesis by degenerative transfer controlled/living radical polymerization using organotellurium, organostibine, and organobismuthine chain-transfer agents / S. Yamago // Chem. Rev. 2009. V.109. №11. P.5051-5068
- 202. Wayland, B. B. Degenerative transfer and reversible termination mechanisms for living radical polymerizations mediated by cobalt porphyrins / B. B. Wayland, C-H. Peng, X. Fu, Z. Lu, M. Fryd // Macromolecules. 2006. V.39. №24. P.8219-8222.
- 203. Maria, S. Effect of electron donors on the radical polymerization of vinyl acetate mediated by [Co(acac)<sub>2</sub>]: degenerative transfer versus reversible homolytic cleavage of an organocobalt(III) complex / S. Maria, H. Kaneyoshi, K. Matyjaszewski, R. Poli // Chem. Eur. J. 2007. V.13. No. P.2480-2492
- 204. Черникова, Е. В. О роли реакций обрыва радикальных интермедиатов в полимеризации с обратимой передачей цепи / Е. В. Черникова, В. Б. Голубев, А. Н. Филиппов, Е. С. Гарина // Высокомолек. соед. 2015. Т.57С. №1. С.106-122.
- 205. Chernikova, E. V. Control over the relative reactivities of monomers in RAFT copolymerization of styrene and acrylic acid / E. V. Chernikova, S. D. Zaitsev, A. V. Plutalova, K. O. Mineeva, O. S. Zotova, D. V. Vishnevetsky // RSC advances. – 2018. – V.8. – №28. – P.14300-14310.
- 206. Serkhacheva, N. Emulsifier-free RAFT emulsion polymerization of alkyl acrylates mediated by symmetrical trithiocarbonates based on poly(acrylic acid) / N. Serkhacheva, N. Prokopov, E. Chernikova, E. Kozhunova, I. Lebedeva, O. Borisov // Polymer International. 2019. V.68. DOI: 10.1002/pi.5817.
- Bekanova, M. Z. Thermal stability of RAFT-based poly(methyl methacrylate): a kinetic study of the dithiobenzoate and trithiocarbonate end-group effect / M. Z. Bekanova, N. K. Neumolotov, A. D. Jablanovic, A. V. Plutalova, E. V. Chernikova, Y. V. Kudryavtsev // Polymer Degradation and Stability. – 2019. – V.164. – P.18-27.
- 208. Carmean, R. N. Ultra-high molecular weights via aqueous reversible-deactivation radical polymerization / R. N. Carmean, T. E. Becker, M. B. Sims, B. S. Sumerlin // Chem. 2017. V.2. №1. P.93-101.
- 209. Reyhani, A. Synthesis of ultra-high molecular weight polymers by controlled production of initiating radicals / A. Reyhani, S. Allison-Logan, H. Ranji-Burachaloo, T. G. McKenzie, G. Bryant, G. G. Qiao // J. Polym. Sci. Part A. Polym.Chem. 2019. V.57.– №11. принята кпечати.
- Gridnev, A. A. Catalytic chain transfer in free-radical polymerizations / A. A. Gridnev, S. D. Ittel // Chem Rev. - 2001. - V.101. - №12. - P.3611-3660.

- 211. Slavin, S. 3.09 Cobalt-catalyzed chain transfer polymerization: a review / S. Slavin, K. McEwan, D. M. Haddleton // Polymer Science: A Comprehensive Reference. – 2012. – V.3. – P.249-275.
- Burczyk, A. F. Cobaloxime as a catalytic chain transfer agent / A. F. Burczyk, K. F. O'Driscoll, G. L. Rempel // J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed. – 1984. – V.22. – №11. – P.3255-3262.
- 213. Миронычев, В. Е. Влияние величины алкильного заместителя на катализ реакции передачи цепи на мономер при радикальной полимеризации п-алкилметакрилатов / В. Е. Миронычев, М. М. Могилевич, Б. Р. Смирнов, Ю. Е. Шапиро, И. В. Голиков // Высокомолек. соед. – 1986. – Т.28А. – №9. – С.1891-1894.
- 214. Wayland, B. B. Living radical polymerization of acrylates by organocobalt porphyrin complexes / B. B. Wayland, G. Poszmik, S. L. Mukerjee, M. Fryd // J. Am. Chem. Soc. – 1994. – V.116. – P.7943-4783.
- 215. Wayland, B. B. Living radical polymerization of acrylates initiated and controlled by organocobalt porphyrin complexes / B. B. Wayland, L. Basickes, S. Mukerjee, M. Wei, M. Fryd // Macromolecules. – 1997. – V.30. – P.8109-8112.
- 216. Wayland, B. B. Control of radical polymerizations by metalloradicals / B. B. Wayland, S. Mukerjee, G. Poszmik, D. C. Woska, L. Basickes, A. A. Gridnev, M. Fryd, S. D. Ittel // in Controlled Radical Polymerization: ACS Symposium Series. – Ed. K. Matyjaszewski. – Washington, DC: Am. Chem. Soc., 1998. – V.685. – Chapter 19. – P.305-315.
- Arvanitopoulos, L. D. Photochemical polymerizations initiated and mediated by soluble organocobalt compounds / L. D. Arvanitopoulos, M. P. Greuel, B. M. King, A. K. Shim, H. J. Harwood // in Controlled Radical Polymerization: ACS Symposium Series. Ed. K. Matyjaszewski. Washington, DC: Am. Chem. Soc., 1998. V.685. Chapter 20. P. 316-331.
- Peng, C-H. Organocobalt mediated radical polymerization of acrylic acid in water / C-H. Peng, M. Fryd, B. B. Wayland // Macromolecules. – 2007. – V.40. – №19. – P.6814-6819.
- 219. Heuts, J. P. A. Reversible cobalt-carbon bond formation in catalytic chain transfer polymerization / J. P. A. Heuts, D. J. Forster, T. P. Davis, B. Yamada, H. Yamazoe, M. Azukizawa // Macromolecules. 1999. V.32. №8. P.2511-2519.
- 220. Debuigne, A. Highly efficient cobalt-mediatedradical polymerization of vinyl acetate / A. Debuigne, J-R. Caille, R. Jerome // Angew Chem Int Ed. – 2005. – V.44. – №.7. – P.1101-1104.
- Debuigne, A. Cobalt-mediated radical polymerization of vinyl acetate: a new tool for macromolecular engineering / A. Debuigne, C. Detrembleur, R. Bryaskova, J-R. Cailee, R. Jerome // in Controlled/Living Radical Polymerization: ACS Symposium Series. – Ed. K. Matyjaszewski. – Washington, DC: Am. Chem. Soc, 2006. – V.944. – Chapter 26. – P. 372– 386.
- 222. Свидченко, Е. А. Фотоинициированная контролируемая радикальная полимеризация винилацетата в присутствии комплекса Co<sup>II</sup>(salen) / Е. А. Свидченко, А. Л. Сиган, А. А. Кузнецов // Доклады Академии наук. 2014. Т.454. № 4. С. 424–427.
- Debuigne, A. Mechanistic insights into the cobalt-mediated radical polymerization (CMRP) of vinyl acetate with cobalt(III) adducts as initiators / A. Debuigne, Y. Champouret, R. Jerome, R. Poli, C. Detrembleur // Chem. Eur. J. 2008. V.14. № 13. P.4046–4059.
- 224. Santhosh Kumar, K. S. Radical polymerization of vinyl acetate with bis(tetramethylheptadionato)cobalt (II): coexistence of three different mechanism / K. S. Santhosh Kumar, Y. Gnanou, Y. Champouret, J-C. Daran, R. Poli // Chem Eur J. – 2009. – V.15. – №19. – P.4874-4885.
- 225. Kumar, S. Electronic and steric ligand effects in the radical polymerization of vinyl acetate mediated by β-ketoiminate complexes of Cobalt(II) / S. Kumar, Y. Li, Y. Gnanou, U. Baisch, Y. Champouret, R. Poli, K. Robson, W. McNeil // Chem. Asian J. 2009. V.4. № 8. P.1257-1265.

- 226. Debuigne, A. Cobalt mediated radical polymerization of acrylonitrile: kinetics investigations and DFT calculations / A. Debuigne, C. Michaux, C. Jerome, R. Jerome, R. Poli, C. Detrembleur // Chem. Eur. J. - 2008. - V.14. - № 25. - P. 7623-7637.
- 227. Гриднев, А. А. Особенности полимеризации стирола и метакрилатов в присутствии кобалоксимов / А. А. Гриднев // Высокомолек. соед. 1989. Т.31А. №10. С.2153-2159.
- 228. Смирнов, Б. Р. Каталитическое ингибирование радикальной полимеризации метилметакрилата / Б. Р. Смирнов, Л. М. Пущаева, В. Д. Плотников // Высокомолек. соед. 1989. Т.31А. №11. С.2378-2384.
- 229. Asandei, A. D. TiCp<sub>2</sub>Cl-catalyzed living radical polymerization of styrene initiated by oxirane radical ring opening / A. D Asandei, I. W. Moran // J. Am. Chem. Soc. 2004. V.126. №49. P. 15932-15933.
- 230. Shaver, M. P. Controlled radical polymerization of vinyl acetate mediated by a vanadium complex / M. P. Shaver, M. E. Hanhan, M. R. Jones // Chem. Commun. 2010. V.46. №12. P.2127-2129.
- 231. Allan, L. E. N. Controlled radical polymerization of vinyl acetate mediated by a bis(imino)pyridine vanadium complex / L. E. N. Allan, E. D. Cross, T. W. Francis-Pranger, M. E. Hanhan, M. R. Jones, J. K. Pearson, M. R. Perry, T. Storr, M. P. Shaver // Macromolecules. 2011. V.44. №11. P.4072–4081.
- 232. Grishin, D. Vinylarenetricarbonyl complexes of chromium as chain propagation regulators for polymerization of acrylic monomers / D. F. Grishin, L. L. Semyonycheva, A. N. Artemov, E. V. Telegina, N. B. Valetova, I. S. Illichev // Appl. Organomet. Chem. 2003. V.17. №9. P.717–722.
- 233. Champouret, Y. Homolytic bond strengths and formation rates in half-sandwich chromium alkyl complexes: relevance for controlled radical polymerization / Y. Champouret, U. Baisch, R. Poli, L. Tang, J. L. Conway, K. M. Smith // Angew. Chem., Int. Ed. 2008. V.47. №32. P.6069-6072.
- 234. Le Grognec, E. Radical polymerization of styrene controlled by half-sandwich Mo(III)/Mo(IV) couples: all basic mechanisms are possible / E. Le Grognec, J. Claverie, R. Poli // J. Am. Chem. Soc. 2001. V.123. №39. P.9513-9524.
- 235. Xue, Z. Organometallic mediated radical polymerization of vinyl acetate with Fe(acac)<sub>2</sub> / Z. Xue, R. Poli // J. Polym. Sci. Part A. 2013. V.51. №16. P.3494-3504.
- 236. Coward, D. L. Understanding organometallic-mediated radical polymerization with an Iron(II) amine–bis(phenolate) / D. L. Coward, B. R. M. Lake, M. P. Shaver // Organometallics. 2017. V.36. №17. P.3322–3328.
- 237. Yoshida, E. Synthesis of a well-defined polybromstyrene by living radical polymerization with a nitroxyl radical / E. Yoshida // J. Polym. Sci. Part A. Polym.Chem. 1996. V.34. №14. P.2937-2943.
- 238. Kazmaier, P.M. Nitroxide-mediated «living» free radical polymerization: a rapid polymerization of (chloromethyl)styrene for the preparation of random, block, and segmental arborescent polymers / P. M. Kazmaier, K. Daimon, M. K. Georges, G. K. Hamer, R. P. N. Veregin // Macromolecules. 1997. V.30. №8. P.2228-2231.
- 239. Заремский, М.Ю. Кинетика псевдоживой радикальной полимеризации стирола в условиях обратимого ингибирования нитроксилами / М. Ю. Заремский, Ю. И. Стояченко, А. В. Плуталова, М. Б. Лачинов, В. Б. Голубев // Высокомолек. соед. 1999. Т.41А. №3. С.389-398.
- 240. Yoshida, E. Living radical polymerization of methylstyrenes by a stable nitroxyl radical, and stability of the aminoxy chain end / E. Yoshida, T. Fujii // J. Polym. Sci. Part A. Polym. Chem. 1998. V.36. №2. P.269-276.
- 241. Yoshida, E. Living radical polymerization of styrene in the presence of 4-hyroxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidine-10xyl, an radical transformation of the resulting polymer by other radicals / E. Yoshida, Y. Okada // Bull. Chem. Soc. Jap. 1997. V.70. №1. P.275-281.

- 242. Devonport, W. "Living" free radical polymerization in the absence of initiators: controlled autopolymerization / W. Devonport, L. Michalak, E. Malmstrom, M. Mate, K. Bulent, C. J. Hawker, G.G. Barclay // Macromolecules. 1997. V.30. №7. P.1929-1934.
- 243. Розанцев, Э. Г. Органическая химия свободных радикалов / Э. Г. Розанцев, В. Д. Шолле. М.: Химия, 1979. 344 с.
- 244. Розанцев, Э. Г. Свободные иминоксильные радикалы / Э. Г. Розанцев. М.: Химия, 1970. 215 с.
- 245. Audran, G. Labile alkoxyamines: past, present, and future / G. Audran, P. Bre'mond, S. R. A. Marque // Chem. Commun. 2014. V.50. №59.– P.7921-7928.
- 246. Moncelet, D. Alkoxyamines: toward a new family of theranostic agents against cancer / D. Moncelet, P. Voisin, N. Koonjoo, V. Bouchaud, P. Massot, E. Parzy, G. Audran, J.-M. Franconi, E. Thiaudière, S. R. A. Marque, P. Brémond, P. Mellet // Mol. Pharmaceutics. 2014. V.11. №7. P.2412-2419.
- 247. Audran, G. Alkoxyamines: a new family of pro-drugs against cancer. Concept for theranostics / G. Audran, P. Brémond, J.-M. Franconi, S. R. A. Marque, P. Massot, P. Mellet, E. Parzy, E. Thiaudière // Org. Biomol. Chem. – 2014. – V.12. – № 5 – P.719-723.
- 248. Заремский, М. Ю. Псевдоживая радикальная полимеризация под действием нитроксилов: дисс. ... д-ра хим. наук: 02.00.06 / Заремский Миихаил Юрьевич. М., 2008. 289 с.
- 249. Зубенко, Д. П. Изучение ключевых реакций в псевдоживой полимеризации для ряда имидазолиновых и имидазолидиновых нитроксильных радикалов: дисс. ... канд. хим. наук: 01.04.17 / Зубенко Дмитрий Павлович. Новосибирск, 2008. 119 с.
- 250. Еделева, М. В. Развитие подходов к управлению кинетическими параметрами радикальной контролируемой полимеризации в присутствии нитроксильных радикалов: дисс. ... д-ра. хим. наук: 01.04.17 / Еделева Мария Владимировна.– Новосибирск, 2019. 275 с.
- 251. International Union of Pure and Applied Chemistry. Organic Chemistry Division. Commission on Nomenclature of Organic Chemistry, A Guide to IUPAC Nomenclature of Organic Compounds, Recommendations. Oxford: Blackwell Scientific Publication, 1993.
- 252. Yagci, Y. Photoinitiated polymerization: advances, challenges, and opportunities / Y. Yagci, S. Jockusch, N. J. Turro // Macromolecules. 2010. V.43. №15. P.6245-6260.
- 253. Yoshida, E. Controlled photoradical polymerization mediated by 2,2,6,6-tetramethylpiperidine-1-oxyl / E. Yoshida // Polymers. – 2012. – V.4. – P.1125-1156. – doi:10.3390/polym4021125.
- 254. Yoshida, E. Photo-living radical polymerization of methyl methacrylate using alkoxyamine as an initiator / E. Yoshida // Colloid Polym. Sci. 2010. V. 288. №1. P.7-13.
- 255. Guillaneuf, Y. Importance of the position of the chromophore group on the dissociation process of light sensitive alkoxyamines / Y. Guillaneuf, D.-L. Versace, D. Bertin, J. Laleve'e, D. Gigmes, J.-P. Fouassier // Macromol. Rapid Commun. – 2010. – V.31. – №21. – P.1909-1913.
- 256. Yoshida, E. Selective controlled/living photoradical polymerization of glycidyl methacrylate, using a nitroxide mediator in the presence of a photosensitive triarylsulfonium salt / E. Yoshida // Polymers. 2012. V.4. P.1580-1589. doi:10.3390/polym4031580/.
- 257. Yoshida, E. Photo-controlled/living radical polymerization of tert-butyl methacrylate in the presence of a photo-acid generator using a nitroxide mediator / E. Yoshida // Colloid Polym. Sci. 2012. V.290. №7. P.661-665.
- 258. Yoshida, E. Nitroxide-mediated photo-controlled/living radical polymerization of methacrylic acid / E. Yoshida // Open Journal of Polymer Chemistry. 2013. V.3. P.16-22.
- 259. Su, J. Photo-induced controlled radical polymerization of methyl methacrylate mediated by photosensitive nitroxides / J. Su, X. Liu, J. Hu, Q. You, Y. Cui, Y. Chen // Polym. Int. – 2015. – V.64. – № 7. – P.867-874.
- 260. Morris, J. Novel polymer synthesis methodologies using combinations of thermally-and photochemically-induced nitroxide mediated polymerization / J. Morris, S. Telitel, K. E. Fairfull-

Smith, S. E. Bottle, J. Lalevée, J.-L. Clément, Y. Guillaneuf, D. Gigmes // Polym. Chem. – 2015. –  $V.6. - N_{\odot} 5. - P.754-763.$ 

- 261. Díaz-Camacho, F. Effect of regime of addition of initiator on TEMPO-mediated polymerization of styrene / F. Díaz-Camacho, S. López-Morales, E. Vivaldo-Lima, E. Saldívar-Guerra, R. Vera-Graziano, L. Alexandrova // Polymer Bulletin. – 2004. – V.52. – №5. – P.339-347.
- 262. Fisher, A. Nitroxide-mediated radical polymerization of 4-vinylpyridine: study of the pseudoliving character of the reaction and influence of temperature and nitroxide concentration / A. Fisher, A. Brembilla, P. Lochon // Macromolecules. – 1999. – V.32. – №19. – P.6069-6072.
- 263. Заремский, М. Ю. Обратимое и необратимое ингибирование при радикальной полимеризации метилметакрилата в присутствии 2,2,6,6-тетраметилпиперидина-1-оксила / М. Ю. Заремский, А. Б. Жаксылыков, А. П. Орлова, Е. С. Гарина, Г. А. Бадун, М. Б. Лачинов, В. Б. Голубев // Высокомолек. соед. 2005. Т.47А. №6. С.886-897.
- 264. Keoshkerian, B. Polyacrylates and polydienes to high conversion by a stable free radical polymerization process: use of reducing agents / B. Keoshkerian, M. K. Georges, M. Quinlan, R. Veregin, R. Goodbrand // Macromolecules. 1998. V.31. №21. P.7559-7561.
- 265. Заремский, М. Ю. О влиянии заместителя в нитроксиле 2,2,6,6-тетраметилпиперидинloксиле на кинетические парметры псевдоживой полимеризации / М. Ю. Заремский, Е. Г. Дроздов, Е. С. Гарина, М. Б. Лачинов, В. Б. Голубев // Высокомолек. соед. – 2006. – Т.48Б. – №10. – С.1925-1929.
- 266. Hua, F. J. Synthesis of block copolymer by "living" radical polymerization of styrene with nitroxyl-functionalized poly(ethylene oxide) / F. J. Hua, Y. L. Yang // Polymer. – 2001. – V.42. – №4. – P.1361-1368.
- 267. Matyjaszewski, K. Controlled/"living" radical polymerization with dendrimers containing stable radicals / K. Matyjaszewski, T. Shigemoto, J. M. J. Frechet, M. Leduc // Macromolecules. – 1996. – V.29. – №12. – P.4167-4171.
- 268. Niu, A. Thermal decomposition kinetics and structure of novel polystyrene clusters with MTEMPO as a branching agent / A. Niu, C. Li, Y. Zhao, J. He, Y. Yang, C. Wu // Macromolecules. 2001. V.34. №3. P.460-464.
- 269. Matyjaszewski, K. Synthesis of well defined polymers by controlled radical polymerization / K. Matyjaszewski, S. G. Gaynor, D. Greszta, D. Mardare, T. Shigemoto // Macromol. Symp. – 1995. – V.98. – №1. – P.73-89.
- 270. Miura, Y. Low-temperature "living" radical polymerization of styrene in the presence of nitroxides with spiro structures / Y. Miura, N. Nakamura, I. Taniguchi // Macromolecules. – 2001. – V.34. – №3. – P.447-455.
- 271. Miura, Y. Radical polymerization of butyl acrylate and random copolymerization of styrene and butyl acrylate and styrene and methyl methacrylate mediated by monospiro- and dispiropiperidinyl-N-oxyl radicals / Y. Miura, N. Nakamura, I. Taniguchi, A. Ichikawa // Polymer. - 2003. - V.44. - №12. - P.3461-3467.
- 272. Miura, Y. "Living" radical polymerization of styrene mediated by spiro ring-substituted piperidinyl-N-oxyl radicals. The effect of the spiro rings on the control of polymerization / Y. Miura, A. Ichikawa, I. Taniguchi // Polymer. 2003. V.44. №18. P.5187-5194.
- 273. Mannan, Md. A., Living radical polymerization of styrene mediated by a piperidinyl-N-oxyl radical having very bulkly subsistent / Md. A. Mannan, A. Ichikawa, Y. Miura // Polymer. 2007. V.48. №3. P.743-749.
- 274. Knoop, C. A. Hydroxy- and silyloxy-substituted TEMPO derivatives for the living free-radical polymerization of styrene and n-butyl acrylate: synthesis, kinetics, and mechanistic studies / C. A. Knoop, A. Studer // J. Am. Chem. Soc. 2003. V.125. №52. P.16327-16333
- 275. Siegenthaler, K. O. Nitroxide-mediated radical polymerization/increase of steric demand in nitroxides. How much is too much? / K. O. Siegenthaler, A. Studer // Macromolecules. – 2006. – V.39. – №4. – P.1347-1352.
- 276. Catala, J. M. Living radical polymerization: kinetic results / J. M. Catala, F. Bubel, S. O. Hammouch // Macromolecules. 1995. V.28. №24. P. 8441-8443.

- 277. Benoit, D. Development of a universal alkoxyamine for «living» free radical polymerizations / D. Benoit, V. Chaplinski, R. Braslau, C. J. Hawker // J. Amer. Chem. Soc. – 1999. – V.121. – №16. – P. 3904-3920.
- 278. Benoit, D. Accurate structural control and block formation in the living polymerization of 1,3dienes by nitroxide-mediated procedures / D. Benoit, E. Harth, P. Fox, R. M. Waymouth, C. J. Hawker // Macromolecules. - 2000. - V.33. - №2. - P.363-370.
- 279. Grimaldi, S. Acyclic β-phosphonylated nitroxides: a new series of counter-radicals for "living"/controlled free radical polymerization / S. Grimaldi, J. P. Finet, F. Le Moigne, A. Zeghdaoui, P. Tordo, D. Benoit, M. Fontanille, Y. Gnanou // Macromolecules. – 2000. – V.33. – №4. – P.1141-1147.
- 280. Benoit, D. Kinetics and mechanism of controlled free-radical polymerization of styrene and *n*-butyl acrylate in the presence of an acyclic β-phosphonylated nitroxide / D. Benoit, S. Grimaldi, S. Robin, J. P. Finet, P. Tordo, Y. Gnanou // J. Amer. Chem. Soc. 2000. V.122. №25. P.5929-5939.
- 281. Le Mercier, C. Use of phosphonylated nitroxides and alkoxyamines in controlled/ «living» radical polymerization / C. Le Mercier, J.-F. Lutz, S. Marque, F. Le Moigne, P. Tordo, P. Lacroix-Desmazes, B. Boutevin, J.-L. Couturier, O. Guerret, R. Martschke, J. Sobek, H. Fischer // in Controlled Radical Polymerization: ACS Symposium Series. Ed. K. Matyjiaszewski. Washington, DC: American Chemical Society, 2000. V.768. Chapter 8. P.108-122.
- 282. Le Mercier, C. Design and use of β-phosphorus nitroxides and alkoxyamines in controlled/"living" free radical polymerizations / C. Le Mercier, S. Acerbis, D. Bertin, F. Chauvin, D. Gigmes, O. Guerret, M. Lansalot, S. Marque, F. Le Moigne, H. Fischer, P. Tordo // Macromol. Symp. 2002. V.182. №1. P.225-247.
- 283. Chauvin, F. Nitroxide-mediated polymerization: the pivotal role of the k<sub>d</sub> value of the initiating alkoxyamine and the importance of the experimental conditions / F. Chauvin, P. E. Dufils, D. Gigmes, Y. Guillaneuf, S. R. A. Marque, P. Tordo, D. Bertin // Macromolecules. 2006. V.39. №16. P.5238-5250.
- 284. Diaz, T. Controlled polymerization of functional monomers synthesis of block copolymers using a β-phosphonylated Nitroxide / T. Diaz, A. Fischer, A. Jonquieres, A. Brembilla, P. Lochon // Macromolecules. – 2003. – V.36. – №7. – P.2235-2241.
- 285. PCT Int. Appl. WO 9624620: Polymerisation en presence d'un radical nitroxyde beta substitute / S.A. Elf Atochem, S. Grimaldi, F. Lemoigne, J.-P. Finet, P. Tordo, P. Nicol, M. Plechot. – 1996.
- 286. PCT Int. Appl. WO 0049027 A1: Alkoxyamines issues de nitroxides ss-phosphores / J.-L. Couturier, C. Henriet-Bernard, C. Le Mercier, P. Tordo, J.-F. Lutz. – 2000.
- 287. PCT Int. Appl. WO 0071501 A1: Polyalcoxyamines obtained from beta -substituted nitroxides / O. Guerret, J.-L. Couturier, J.-F. Lutz, C. Le Mercier, S. Robin, B. Vuillemin. – 2000.
- 288. PCT Int. Appl. WO 2004014926 A2: Alcoxyamines issues de nitroxydes βετα-phosphores, leur utilisation en polymerisation radicalaire / J.-L. Couturier, O. Guerret, D. Bertin, D. Gigmes, S. Marque, P. Tordo, F. Chauvin, P.-E. Dufils. 2004.
- 289. Eur. Patent Appl EP 1464648 A1: Alcoxyamines beta-phosporees et leur utilisation pour la preparation de polymères alpha-omega fonctionnels / J.-L. Couturier, O. Guerret. 2004.
- 290. Couvreur, L. Fest nitroxide-mediated controlled free-radical polymerization of acrylic acid / L. Couvreur, C. Lefay, J. Belleney, B. Charleux, O. Guerret, S. Magnet // Macromolecules. – 2003. – V.36. – №22. – P.8260-8267.
- 291. Nicolas, J. Living character of polymer chains prepared via nitroxide-mediated controlled freeradical polymerization of methyl methacrylate in the presence of a small amount of styrene at low temperature / J. Nicolas, C. Dire, L. Mueller, J. Belleney, B. Charleux // Macromolecules. – 2006. – V.39. – №24. – P.8274-8282.
- 292. Guillaneuf, Y. Nitroxide-mediated polymerization of methyl methacrylate using an SG1-based alkoxyamine: how the penultimate effect could lead to uncontrolled and unliving

polymerization / Y. Guillaneuf, D. Gigmes, S. Marque, P. Tordo, D. Bertin // Macromol. Chem. Phys. – 2006. – V.207. – №14. – P.1278-1288.

- 293. Lessard, B. Styrene/acrylic acid random copolymers synthesized by nitroxide-mediated polymerization: effect of free nitroxide on kinetics and copolymer composition / B. Lessard, S. C. Schmidt, M. Maric // Macromolecules. 2008. V.41. № 10. P.3446-3454.
- 294. Moayeri, A. Nitroxide mediated controlled synthesis of glycidyl methacrylate-rich copolymers enabled by SG1-based alkoxyamines bearing succinimidyl ester groups / A. Moayeri, B. Lessard, M. Maric // Polym. Chem. 2011. V.2. №9. P.2084-2092.
- 295. Marić, M. Poly(methacrylic acid-ran-2-vinylpyridine) statistical copolymer and derived dual pH-temperature responsive block copolymers by nitroxide-mediated polymerization / M. Marić, C. Zhang, D. Gromadzki // Processes. 2017. V.5. №1. P. 7. <u>https://doi.org/10.3390/pr5010007</u>
- 296. Phan, T. N. T. Synthesis and characterizations of block copolymer of poly(n-butyl acrylate) and gradient poly(methyl methacrylate-co-N,N-dimethyl acrylamide) made via nitroxide-mediated controlled radical polymerization / T. N. T. Phan, S. Maiez-Tribut, J.-P. Pascault, A. Bonnet, P. Gerard, O. Guerret, D. Bertin // Macromolecules. 2007. V.40. №13. P.4516-4523.
- 297. Karaky, K. Semicrystalline macromolecular design by nitroxide-mediated polymerization / K. Karaky, G. Clisson, G. Reiter, L. Billon //Macromol. Chem. Phys. – 2008. – V.209. – №7. – P.715-722.
- 298. Perrin, L. Polystyrene-block-poly(ethylene oxide)-block-polystyrene: a new synthesis method using nitroxide-mediated polymerization from poly(ethylene oxide) macroinitiators and Characterization of the Architecture Formed / L. Perrin, T. N. T. Phan, S. Querelle, A. Deratani, D. Bertin // Macromolecules. – 2008. – V.41. – №19. – P.6942-6951.
- 299. Dufils, P.-E. Intermolecular radical addition of alkoxyamines onto olefins: an easy access to advanced macromolecular architectures precursors / P.-E. Dufils, N. Chagneux, D. Gigmes, T. Trimaille, S. R. A. Marque, D. Bertin, P. Tordo // Polymer. 2007. V.48. №18. P.5219-5225.
- 300. Gigmes, D. Intermolecular radical 1,2-addition of the BlocBuilder MA alkoxyamine onto activated olefins: a versatile tool for the synthesis of complex macromolecular architecture / D. Gigmes, P.-E. Dufils, D. Glé, D. Bertin, C. Lefay, Y. Guillaneuf // Polym. Chem. 2011. V.2. №8. P.1624-1631.
- 301. Dire, C. Nitroxide-mediated controlled/living free-radical surfactant-free emulsion polymerization of methyl methacrylate using a poly(methacrylic acid)-based macroalkoxyamine initiator / C. Dire, S. Magnet, L. Couvreur, B. Charleux // Macromolecules. – 2009. – V.42. – №1. – P.95-103.
- 302. Phan, T. N. T. Synthesis of water-soluble homopolymers and block copolymers in homogeneous aqueous solution via nitroxide-mediated polymerization / T. N. T. Phan, D. Bertin // Macromolecules. - 2008. - V.41. - №5. - P.1886-1895.
- 303. Nicolas, J. Nanostructured latex particles synthesized by nitroxide-mediated controlled/living free-radical polymerization in emulsion / J. Nicolas, A.-V. Ruzette, C. Farcet, P. Gerard, S. Magnet, B. Charleux // Polymer. 2007. V.48. № 24. P.7029-7040.
- 304. Debuigne, A. Synthesis and evaluation of sterically hindered 1,1-diadamantyl nitroxide as a low-temperature mediator for the stable free radical polymerization process / A. Debuigne, D. Chang-Seng, L. Lichun, G. K. Hamer, M. K. Georges // Macromolecules. 2007. V.40. №17. P.6224-6232.
- 305. Ruehl, J. A proximal bisnitroxide initiator: studies in low-temperature nitroxide-mediated polymerizations / J. Ruehl, N. L. Hill, E. D. Walter, G. Millhauser, R. Braslau // Macromolecules. 2008. V.41. №6. P.1972-1982.
- 306. Jing, Y. Synthesis of bulky nitroxides, characterization, and their application in controlled radical polymerization / Y. Jing, A. Mardyukov, K. Bergander, C. G. Daniliuc, A. Studer // Macromolecules. - 2014. - V.47. - №11. - P.3595-3602.

- 307. Jing, Y. Synthesis of a bulky nitroxide and its application in the nitroxide-mediated radical polymerization / Y. Jing, M. Tesch, L. Wang, C. G. Daniliuc, A. Studer // Tetrahedron. 2016. V.72. №48. P.7665-7671.
- 308. Simula, A. Novel alkoxyamines for the successful controlled polymerization of styrene and methacrylates / A. Simula, M. Aguirre, N. Ballard, A. Veloso, J. R. Leiza, S. van Es, J. M. Asua // Polym. Chem. - 2017. - V.8. - №10. - P.1728-1736.
- 309. Audran, G. Zinc(II) hexafluoroacetylacetonate complexes of alkoxyamines: NMR and kinetic investigations. First step for a new way to prepare hybrid materials / G. Audran, E. Bagryanskaya, I. Bagryanskaya, M. Edeleva, S. R. A. Marque, D. Parkhomenko, E. Tretyakov, S. Zhivetyeva // ChemistrySelect. 2017. V.2. №12. P.3584-3593.
- 310. Audran, G. Coordination-initiated nitroxide-mediated polymerization (CI-NMP) / G. Audran, E. Bagryanskaya, M. Edeleva, S. R. A. Marque, D. Parkhomenko, E. Tretyakov, S. Zhivetyeva // Aust. J. Chem. – 2018. – V.71. – №5. – P.334-340.
- 311. Ohno, K. Nitroxide-controlled free radical polymerization of a sugar-carrying acryl monomer / K. Ohno, Y. Izu, S. Yamammoto, T. Miyamoto, T. Fukuda // Macromol. Chem. Phys. – 1999. – V.200. – №7. – P.1619-1625.
- 312. Goto, A. Kinetic study on nitroxide-mediated free radical polymerization of tert-butyl acrylate / A. Goto, T. Fukuda // Macromolecules. – 1999. – V.32. – №3. – P.618-623.
- 313. Studer, A. New sterically hindered nitroxides for the living free radical polymerization: X-ray structure of an  $\alpha$ -H-bearing nitroxide / A. Studer, K. Harms, Ch. Knoop, Ch. Muller, T. Schulte // Macromolecules. 2004. V.37. No1. P.27-34.
- 314. Drockenmuller, E. Living/controlled radical polymerization of ethyl and n-butyl acrylates at 90<sup>0</sup>C mediated by β-sulfinyl nitroxides: influence of persistent radical stereochemistry / E. Drockenmuller, J. P. Lamps, J. M. Catala // Macromolecules. 2004. V.37. №6. P.2076-2083.
- 315. Moad, G. Controlled-growth free-radical polymerization of methacrylate esters: reversible chain transfer versus reversible termination / G. Moad, A. G. Anderson, F. Ercole, C. H. J. Johnson, J. Krstina, C. L. Moad, E. Rizzardo, T. H. Spurling, S. H. Thang // in Controlled Radical Polymerization: ACS Symposium Series. Ed. K. Matyjiaszewski. Washington, DC: American Chemical Society, 1998. V.685. Chapter 21. P. 332-360.
- 316. Грачев, В. П. Кинетика и механизм олигомеризации метилметакрилата, инициируемой алкоксиамином / В. П. Грачев, В. А. Голубев, Г. В. Королев // Высокомолек. соед. – 2005. – Т.47А. – №7. – С.1097-1106.
- 317. He, J. Effect of hydrogen transfer reaction on kinetics of nitroxide-mediated free-radical polymerization / J. He, L. Li, Y. Yang // Macromolecules. 2000. V.33. №6. P.2286-2289.
- 318. Ananchenko, G. S. Decomposition of model alkoxyamines in simple and polymerizing systems.
  I. 2,2,6,6-tetramethylpiperidinyl-N-oxyl-based compounds / G. S. Ananchenko, H. Fischer // J. Polym. Sci. A. Polym. Chem. - 2001. - V.39. - №20. - P.3604-3621.
- 319. Ananchenko, G. Decomposition of model alkoxyamines in simple and polymerizing systems. II. Diastereomeric N-(2-methylpropyl)-N-(1-diethyl-phosphono-2,2-dimethyl-propyl)-aminoxyl-based compounds / G. Ananchenko, M. Souaille, H. Fischer, C. Le Mercier, P. Tordo // J. Polym. Sci. Part A. Polym. Chem. 2002. V.40. №19. P.3264-3283.
- 320. Charleux, B. Theoretical expression of the average activation-deactivation equilibrium constant in controlled/living free-radical copolymerization operating via reversible termination. Application to a strongly improved control in nitroxide-mediated polymerization of methyl methacrylate / B. Charleux, J. Nicolas, O. Guerret // Macromolecules. 2005. V.38. №13. P.5485-5492.
- 321. Nicolas, J. A minimal amount of acrylonitrile turns the nitroxidemediated polymerization of methyl methacrylate into an almost ideal controlled/living system / J. Nicolas, S. Brusseau, B. Charleux // Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry. 2010. V.48. №1. P.34-47.

- 322. Lessard, B. Nitroxide-mediated radical copolymerization of methyl methacrylate controlled with a minimal amount of 9-(4-vinylbenzyl)-9H-carbazole / B. Lessard, E. J. Y. Ling, M. S. T. Morin, M. Maric' // J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem. – 2011. – V.49. – №4. – P.1033-1045.
- 323. Brusseau, S. Nitroxide-mediated copolymerization of methacrylic acid with sodium 4-styrene sulfonate: towards new water-soluble macroalkoxyamines for the synthesis of amphiphilic block copolymers and nanoparticles / S. Brusseau, J. Belleney, S. Magnet, L. Couvreur, B. Charleux // Polym. Chem. 2010. V.1. №5. P.720-729.
- 324. Zhang, C. Synthesis and characterization of benzyl methacrylate/styrene random copolymers prepared by NMP / C. Zhang, B. Lessard, M. Maric //Macromol. React. Eng. – 2010. – V.4. – №6-7. – P.415-423.
- 325. Zhang, C. pH- and temperature-sensitive statistical copolymers poly[2-(dimethylamino)ethyl methacrylate-stat-2-vinylpyridine] with Functional succinimidyl-ester chain ends synthesized by nitroxide-mediated polymerization / C. Zhang, M. Maric // J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem. 2012. V.50. №20. P.4341-4357.
- 326. Qiao, X. Nitroxide-mediated polymerization-induced self-assembly of poly(poly(ethylene oxide) methyl ether methacrylate-co-styrene)-b-poly(n-butyl methacrylate-co-styrene) amphiphilic block copolymers / X. Qiao, M. Lansalot, E. Bourgeat-Lami, B. Charleux // Macromolecules. 2013. V.46. №11. P.4285-4295.
- 327. Ting, S. R. S. Lectin recognizable biomaterials synthesized via nitroxide-mediated polymerization of a methacryloyl galactose monomer / S. R. S. Ting, E.-H. Min, P. Escale, M. Save, L. Billon, M. H. Stenzel // Macromolecules. 2009. V.42. №24. P.9422-9434.
- 328. Guillaneuf, Y. First effective nitroxide-mediated polymerization of methyl methacrylate / Y. Guillaneuf, D. Gigmes, S. R. A. Marque, P. Astolfi, L. Greci, P. Tordo, D. Bertin // Macromolecules. - 2007. - V.40. - №9. - P.3108-3114.
- 329. Astolfi, P. Indolinic nitroxides: evaluation of their potential as universal control agents for nitroxide mediated polymerization / P. Astolfi, L. Greci, P. Stipa, C. Rizzoli, C. Ysacco, M. Rollet, L. Autissier, A. Tardy, Y. Guillaneuf, D. Gigmes //Polym. Chem. - 2013. - V. 4. -№13. - P.3694-3704.
- 330. Payne, K. A. Nitroxide-mediated polymerization at elevated temperatures / K. A. Payne, P. Nesvadba, J. Debling, M. F. Cunningham, R. A. Hutchinson //ACS Macro Lett. - 2015. - V.4. - №3 - P.280-283.
- 331. Greene, A. C. Synthesis and evaluation of N-phenylalkoxyamines for nitroxide-mediated polymerization / A. C. Greene, R. B. Grubbs // Macromolecules. – 2009. – V.42. – №13. – P.4388-4390.
- 332. Greene, A. C. Nitroxide-mediated polymerization of methyl methacrylate and styrene with new alkoxyamines from 4-nitrophenyl 2-methylpropionat-2-yl radicals / A. C. Greene, R. B. Grubbs // Macromolecules. 2010. V.43. №24. P.10320-10325.
- 333. Zhu, Z. Nitroxide-mediated polymerization of methyl methacrylate by 4,4'-dimethoxydiphenylbased alkoxyamine / Z. Zhu, G. Shan, P. Pan //RSC Adv. – 2016. – V.6. – №77. – P.73842-73847.
- 334. Zhu, Z. Rate acceleration for 4,4'-dimethoxydiphenyl nitroxide mediated polymerization of methyl methacrylate / Z. Zhu, G. Shan, P. Pan // RSC Adv. 2016. V.6. № 100. P.97995-98000.
- 335. Edeleva, M. V. Controlled/living polymerization of methyl methacrylate using new sterically hindered imidazoline nitroxides prepared via intramolecular 1,3-dipolar cycloaddition reaction / M. V. Edeleva, D. A. Parkhomenko, D. A. Morozov, S. A. Dobrynin, D. G. Trofimov, B. Kanagatov, I. A. Kirilyuk, E. G. Bagryanskaya // J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem. 2014. V.52. №7. P. 929-943.
- 336. Ballard, N. New class of alkoxyamines for efficient controlled homopolymerization of methacrylates / N. Ballard, M. Aguirre, A. Simula, A. Agirre, J. R. Leiza, J. M. Asua, S. van Es //Acs Macro Letters. – 2016. – V.5. – №9. – P.1019-1022.

- 337. Ballard, N. Synthesis of poly (methyl methacrylate) and block copolymers by semi-batch nitroxide mediated polymerization / N. Ballard, A. Simula, M. Aguirre, J. R. Leiza, S. van Es, J. M. Asua // Polym. Chem. – 2016. – V.7. – №45. – P.6964-6972.
- 338. Ballard, N. Nitroxide mediated suspension polymerization of methacrylic monomers / N. Ballard, M. Aguirre, A. Simula, J. R. Leiza, S. van Es, J. M. Asua // Chem. Eng. J. – 2017. – V.316. – P. 655-662.
- 339. Ballard, N. High solids content nitroxide mediated miniemulsion polymerization of n-butyl methacrylate / N. Ballard, M. Aguirre, A. Simula, J. R. Leiza, S. van Es, J. M. Asua // Polym. Chem. 2017. V.8. №10. P.1628-1635.
- 340. Simula, A. Nitroxide mediated copolymerization of acrylates, methacrylates and styrene: the importance of side reactions in the polymerization of acrylates / A. Simula, N. Ballard, M. Aguirre, J. R. Leiza, S. van Esa, J. M. Asua // European Polymer Journal. 2019. V.110. P.319–329.
- 341. Simula, A. Why can Dispolreg 007 control the nitroxide mediated polymerization of methacrylates? / A. Simula, F. Ruipérez, N. Ballard, J. R. Leiza, S. van Esa, J. M. Asua // Polym. Chem. – 2019. – №1. – V.10. – P.106-113.
- 342. Abreu, C. M. R. Nitroxide-mediated polymerization of vinyl chloride at low temperature: kinetic and computational studies / C. M. R. Abreu, P. V. Mendonça, A. C. Serra, B. B. Noble, T. Guliashvili, J. Nicolas, M. L. Coote, J. F. J. Coelho // Macromolecules. – 2016. – V.49. – №2. – P.490-498.
- 343. Abreu, C. M. R. Reversible deactivation radical polymerization of vinyl chloride / C. M. R. Abreu, A. C. Fonseca, N. M. P. Rocha, J. T. Guthrie, A. C. Serra, J. F. J. Coelho // in Reversible Deactivation Radical Polymerization: Mechanisms and Synthetic Methodologies. – ACS Symposium Series. – Ed. K. Matyjiaszewski. – Washington, DC: American Chemical Society, 2018. – V.1284. – Chapter 10. – P. 227-261.
- 344. Audran, G´. Dual-initiator alkoxyamines with an N-tert-butyl-N-(1-diethylphosphono-2,2-dimethylpropyl) nitroxide moiety for preparation of block copolymers / G´. Audran, E. Bagryanskaya, M. Edeleva, S. R. A. Marque, T. Yamasakia // RSC Adv. 2017. V.7. №9. P. 4993-5001.
- 345. Mari', M. Poly(methacrylic acid-ran-2-vinylpyridine) statistical copolymer and derived dual pHtemperature responsive block copolymers by nitroxide-mediated polymerization / M. Mari', C. Zhang, D. Gromadzki //Processes. - 2017. - V.5. - 7.
- 346. Borisova, O. pH-triggered reversible sol-gel transition in aqueous solutions of amphiphilic gradient copolymers / O. Borisova, L. Billon, M. Zaremski, B. Grassl, Z. Bakaeva, A. Lapp, P. Stepanek, O. Borisov // Soft Matter. 2011. V.7. № 22. P.10824-10833.
- 347. Zaremski, M. Yu. Living nitroxide-mediated radical terpolymerization: general concept and synthetic possibilities / M. Yu. Zaremski, A. V. Plutalova, I. Eremeev // Macromol. Theory Simul. 2016. V.25. №4. P.413-429.
- 348. Zaremski, M. Controlled synthesis of random, block-random and gradient styrene, methyl methacrylate and acrylonitrile terpolymers via nitroxide-mediated free radical polymerization / M. Zaremski, I. Eremeev, E. Garina, O. Borisova, B. Korolev // J. Polym. Res. 2017. V.24. №9. 151. DOI 10.1007/s10965-017-1303-7.
- 349. Benkhaled, B. T. Elaboration of antimicrobial polymeric materials by dispersion of well-defined amphiphilic methacrylic SG1-based copolymers / B. T. Benkhaled, S. Hadiouch, H. Olleik, J. Perrier, C. Ysacco, Y. Guillaneuf, D. Gigmes, M. Marescab, C. Lefaya // Polym. Chem. 2018. V.9. №22. P.3127-3141.
- 350. Nicolasa, J. Living radical polymerization: nitroxide-mediated polymerization / J. Nicolasa, Y. Guillaneuf // in: Encyclopedia of Polymeric Nanomaterials. Ed. S. Kobayashi S., K. Müllen. Berlin, Heidelberg: Springer, 2014. DOI 10.1007/978-3-642-36199-9\_191-1.
- 351. Delplace, V. One-step synthesis of azlactone-functionalized SG1-based alkoxyamine for nitroxide-mediated polymerization and bioconjugation / S. Harrisson, H. T. Ho, A. Tardy,

Y. Guillaneuf, S. Pascual, L. Fontaine, J. Nicolas // Macromolecules. – 2015. – V.48. – №7. – P.2087-2097.

- 352. Zubenko, D. 2,5-dihydro-1H-imidozole-based nitroxides as prospective mediators in living radical polymerization / D. Zubenko, I. Kirilyuk, G. Roshchupkina, I. Zhurko, V. Reznikov, S. Marque, E. G. Bagryanskaya // Helv. Chim. Acta. – 2006. – V.89. – №10. – P. 2341-2353.
- 353. Лазарев, М. А. Полимеризация стирола в присутствии нитроксильных радикалов ряда дигидроимидазола / М. А. Лазарев, И. А Кирилюк, И. А Григорьев, Д. Ф. Гришин // Высокомолек. соед. – 2007. – Т.49Б. – №9. – С.1735-1740.
- 354. Павловская, М. В. Полимеризация стирола и метилметакрилата в присутствии 2,2-диэтил-4,5,5-триметил-2,5-дигидроимидазол-1-оксида / М. В. Павловская, И. А. Кирилюк, А. А. Щепалов, И. А. Григорьев, Д. Ф. Гришин // Высокомолек. соед. – 2008. – Т.50Б. – №12. – С.2181-2187.
- 355. Лазарев, М. А. Некоторые аспекты эмульсионной и блочной полимеризации стирола в присутствии нитроксильных радикалов и их источников: дисс. ... канд. хим. наук: 02.00.06 / Михаил Алексеевич Лазарев. – Нижний Новгород, 2008. – С. 143.
- 356. Grishin, D. F. New nitroxide mediators for controlled synthesis of polystyrene, poly(meth)acrylates and their copolymers / D. F. Grishin, E. V. Kolyakina, M. V. Pavlovskaya, M. A. Lazarev, A. A. Shchepalov // in Controlled/Living Radical Polymerization: Progress in RAFT, DT, NMP & OMRP: ACS Symposium Series. Ed. by K. Matyjiaszewski. Washington, DC: American Chemical Society, 2009. V. 1024. Chapter 7. –P. 95–114.
- 357. Колякина, Е. В. Нитроксильные радикалы имидазолинового ряда как агенты псевдоживой полимеризации стирола / Е. В. Колякина, М. А. Лазарев, М. В. Павловская, И. А. Кирилюк, И. Ф. Журко, И. А. Григорьев, Д. Ф. Гришин // Изв. АН. Сер. хим. 2010. № 8. С. 1519-1527.
- 358. Королев, Г. В. Кинетический анализ процесса образования алкоксиаминов, применительно к проблеме «живой» радикальной полимериазции / Г. В. Королев, Г. М. Бакова, М. П. Березин // Высокомолек. соед. – 2001. – Т.43А. –№3. – С.405-411.
- 359. Polymer Handbook / Eds. J. Brandrup, E. H. Immergut, E. A. Grulke, Ass. Eds A. Abe, D. R. Bloch. New York, Chichester, Weinheim, Brisbane, Singapore, Toronto: John Wiley and Sons, 1999.
- 360. Bagryanskaya, E. G. Scavenging of Organic C-Centered Radicals by Nitroxides / E. G. Bagryanskaya, S. R. A. Marque // Chem. Rev. 2014. V.114. №9. P.5011–5056.
- 361. Fischer, H. Steric and polar effects of the cyclic nitroxyl fragment on the C-ON bond homolysis rate constant / H. Fischer, A. Kramer, S. R. A. Marque, P. Nesvadb // Macromolecules. – 2005. – V.38. – №24. – P.9974-9984.
- 362. Lacroix-Desmazes, P. Living radical polymerization: use of an excess of nitroxide as a rate moderator / P. Lacroix-Desmazes, J.-F. Lutz, F. Chauvin, R. Severac, B. Boutevin // Macromolecules. - 2001. - V.34. - №26. - P.8866-8871.
- 363. Краткий справочник физико-химических величин /Под ред. А. А. Равделя, А. М. Пономаревой. – СПб.: Из-во. Иван Федоров, 2003. – С.218.
- 364. Гладышев, Г. П. Радикальная полимеризация при глубоких степенях превращения / Г. П. Гладышев, В. А. Попов. – М.: Наука, 1974. –244 с.
- 365. Cuatepotzo-Dı'aza, R. Nitroxide mediated polymerization using diphenyl azabutane N-oxides. A study of electronic effects and of the [nitroxide]/[initiator] ratio on the polymerization control / R. Cuatepotzo-Dı'aza, M. Albores-Velascoa, E. Saldı'var-Guerrab, F. B. Jime'neza // Polymer. 2004. V.45. №3. P.815-824.
- 366. Fukuda, T. Mechanisms and kinetics of living radical polymerizations / T. Fukuda, A. Goto, K. Ohno // Rapid Commun. 2000. V.21. №4. P.151-165.
- 367. Ильин, А. А. Изучение вторичного ингибирования при полимеризации виниловых мономеров в присутствии нитроксильных радикалов / А. А. Ильин, Б. Р. Смирнов, И. В. Голиков, М. М. Могилевич // Высокомолек. соед. – 1993. – Т.35. – №6. – С.597-601.

- 368. Edeleva, M. Versatile approach to activation of alkoxyamine homolysis by 1,3-dipolar cycloaddition for efficient and safe nitroxide mediated polymerization / M. Edeleva, D. Morozov, D. Parkhomenko, Y. Polienko, A. Iurchenkova, I. Kirilyuk, E. Bagryanskaya // Chem. Commun. 2019. V.55. №2. P.190-193.
- 369. Общая органическая химии. Т.3./ Под ред. Н. К. Кочеткова, Л. В. Бакиновского. Химия, Моска, 1982.
- 370. Gothelf, K. V. Asymmetric 1,3-dipolar cycloaddition reactions / K. V. Gothelf, K. A. Jorgensen // Chem. Rev. 1998. №. P.863-910.
- 371. Ильин, А. А. Вторичное каталитическое ингибирование при полимеризации тетрафторпропилметакрилата в присутствии 2,2,6,6-тетраметилпиперидин-1-оксила / А. А. Ильин, Б. Р. Смирнов // Высокомолек. соед. – 1992. – Т.34А. – №11. – С.53-60.
- 372. Ильин, А. А. Кинетика каталитического ингибированной радикальной полимеризации / А. А. Ильин, Б. Р. Смирнов // Высокомолек. соед. 1993. Т.35. №6. С.591-595.
- 373. U.S. Patent US 6242546 B1: Process for producing vinyl polymers / N. Toru, A. Takesi. -2001.
- 374. Eur. Patent Appl. EP 0860450 A2: A process for producing vinyl polymers / N. Toru, A. Takesi. 1998.
- 375. Гришин Д.Ф., Семенычева Л.Л., Павловская М.В. Ди-трет.-бутилгидроксиламин в синтезе полиметилметакрилата и полистирола // Журнал прикладной химии. 2004. Т.77. № 5. С.783-786.
- PCT Int. Appl. WO 2005021630 A1: Composition and process for the controlled synthesis of block copolymers / H. Wermter, D. Simon, R. Pfaendner. – 2005.
- 377. Семенычева, Л. Л. Контролируемая радикальная полимеризация виниловых мономеров в присутствии источников стабильных радикалов: дис. ... д-ра хим. наук: 02.00.06 / Семенычева Людмила Леонидовна. – Нижний Новгород, 2011. – 268 с.
- 378. Grishin, D. F. Controlled radical polymerization of methyl methacrylate in the presence of 1-tertbutyl-3-phenyl-1-oxytriazene as an iniferter / D. F. Grishin, A. A. Moykin, E. P. Smirnova, M. V. Pavlovskaya, L. L. Semyonycheva // Mendeleev Communications. – 2000. – №6. – P.152-154.
- 379. Гришин, Д. Ф. Радикальная полимеризация виниловых мономеров в присутствии 1трет.бутил-3-фенил-1-окситриазена / Д. Ф. Гришин, М. В. Павловская, Л. Л. Семенычева // Известия ВУЗов «Химия и Химическая технология». – 2001. – Т.44. – №5. – С.33-39.
- 380. Гришин, Д. Ф. Окситриазены как регуляторы радикальной полимеризации акриловых мономеров / Д. Ф. Гришин, М. В. Павловская, Л. Л. Семенычева // Высокомолек. соед. – 2001. – Т.43Б. – №11. – С.1913-1920.
- 381. Гришин, Д. Ф. Синтез полиметилметакрилата в присутствии 1,-3-дифенил-1-окситриазена и нитрозобензола / Д. Ф. Гришин, Л. Л. Семенычева, М. В. Павловская // Журнал прикладной химии. – 2002. – Т.75. – №5. – С.799-802.
- 382. Семенычева, Л. Л. Контролируемый синтез полистирола в присутствии 1,3-дифенил-1окситриазена и нитрозобензола / Л. Л. Семенычева, М. В. Павловская, Д. Ф. Гришин // Известия ВУЗов. «Химия и химическая технология». – 2005. – Т.48. – №5. – С.50-53.
- 383. Павловская, М. В. Полимеризация стирола в присутствии нитроксильных радикалов, генерируемых непосредственно в процессе синтеза полимера (in situ) / М. В. Павловская, Е. В. Колякина, В. В. Полянскова, Л. Л. Семенычева, Д. Ф. Гришин // Журнал прикладной химии. 2002. Т.75. № 11. С.1905-1909.
- 384. Гришин Д. Ф. Особенности радикальной полимеризации винилхлорида в присутствии нитроксильных радикалов / Д. Ф. Гришин, Л. Л. Семенычева, М. В. Павловская, К. В. Соколов // Журнал прикладной химии. – 2001. – Т.74. – №9. – С.1546-1550.
- 385. U.S. Patent US 6320007 B1: Process for producing thermoplastic resin polymers / P. M. Kazmaier, M. K. Georges, R. P. N.Veregin, B. Keoshkerian, G. K. Hamer, K. A. Moffat, M. Saban. – 2001.
- 386. U.S. Patent US 2004002606 A1: Process for the synthesis for alkoxy amines and their use in controlled radical polymerization / C. Detrembleur, T. Gross, R.-V. Meyer. 2004.

- Eur. Patent Appl. EP 1375476 A1: A new process for the synthesis of alkoxyamines active in controlled radical polymerization / C. Detrembleur, T. Gross, R.-V. Meyer. – 2004.
- 388. U.S. Patent US 20030236368 A1: Preparation of functionalized alkoxyamine initiator and its use / C. Detrembleur, T. Gross, R.-V. Meyer. 2003.
- 389. Eur. Patent Appl. EP 1375457 A1: One-pot process for the preparation of functionalized alkoxyamines / C. Detrembleur, T. Gross, R.-V. Meyer. 2004.
- 390. Eur. Patent Appl. EP 1428838 A1: In situ-polymerization of monoethylenically unsaturated monomers with secondary amines / C. Detrembleur, T. Gross, R.-V. Meyer. 2004.
- 391. U.S. Patent US 2004122270 A1: In situ-polymerization of monoethylenically unsaturated monomers with secondary amines / C. Detrembleur, T. Gross, R.-V. Meyer. 2004.
- 392. Eur. Patent Appl. EP 1428837 A1: The in situ polymerization of monoethylenically unsaturated monomers with oligomeric or polymeric secondary amines / C. Detrembleur, C. Rüdiger, R.-V. Meyer. – 2004.
- 393. Sciannamea, V. Fast controlled radical polymerization of styrene mediated by oligomeric nitroxides formed in situ / V. Sciannamea, J. M. Catala, R. Jerome, C. Detrembleur // Macromol. Rapid Commun. - 2007. - V.28. - №2. - P.147-151.
- 394. Павловская, М. В. Синтез полистирола в присутствии ди-трет.бутиламина и гидропероксида третичного бутила / М. В. Павловская, А. В. Горькова, Е. В. Сазонова, Л. Л. Семенычева, Д. Ф. Гришин // Вестник ННГУ. – 2004. – Вып. 4(1). – С.121-127.
- 395. Колякина, Е.В., Радикальная полимеризация метилметакрилата в присутствии дитрет.бутиламина / Е. В. Колякина, Д. Ф. Гришин// Высокомолек. соед. – 2005. – Т.47Б. – №12. – С.2197-2202.
- 396. Полянскова, В. В. Пространственно-затрудненные азотсодержащие соединения в радикальной полимеризации стирола / В. В Полянскова, Е. В. Колякина, Д. Ф. Гришин // Журнал прикладной химии. – 2006. – Т.79. – №2. – С.288-293.
- 397. Колякина, Е. В. Пространственно затрудненные алифатические амины в контролируемом синтезе полистирола / Е. В. Колякина, В. В. Полянскова, Д. Ф. Гришин // Изв. АН. Сер. хим. – 2007. – №1. – С.159-164.
- 398. Колякина, Е. В. Особенности синтеза гомо- и сополимеров стирола в присутствии аминов пиперидинового основания и пероксидного инициатора / Е. В. Колякина, В. В. Полянскова, Д. Ф. Гришин // Высокомолек. соед. – 2007. – Т.49А. – № 7. – С.1471-1479.
- 399. Оудиан, Дж. Основы химии полимеров / Дж. Оудиан. Мир, 1974. 564 с.
- 400. Долгоплоск, Б. А. Окислительно-восстановительные системы как источники свободных радикалов / Б. А. Долгоплоск, Е. И. Тинякова. М.: Наука, 1972. 240 с.
- 401. Гладышев, Г. П. Радикальная полимеризация при глубоких степенях превращения / Г. П. Гладышев, В. А. Попов. М.: Наука, 1974. 244 с.
- 402. Inamoto, N., Reactions of nitro compaunds with 1-cyano-1-methylethyl radicals produced by the decomposition of  $\alpha, \alpha'$ -azobisisobutironitrile / N. Inamoto, O. Simamura // J. Org. Chem. 1958. V.23. No3. P.408-410.
- 403. Grishin, D. F. 2-Methyl-2-nitrosopropane a new type of regulators of the polymer chain growth / D. F. Grishin, L. L. Semyonycheva, E. V. Kolyakina // Mendeleev communications. – 1999. – №6. – P.250-252.
- 404. Семенычева, Л. Л. «Псевдоживая» радикальная полимеризация стирола в присутствии полимерных нитроксильных радикалов / Л. Л. Семенычева, Е. В. Колякина, М. В. Павловская, Д. Ф. Гришин // Вестник Нижегородского университета, Серия «Химия». – 2001. – Вып. 3. – С.46-52.
- 405. Смирнова, Н. Н. Влияние молекулярной массы полистирола на его термодинамические свойства / Н. Н. Смирнова, Е. В. Колякина, Т. Г. Кулагина, Д. Ф. Гришин // Изв. АН. Сер. хим. 2013. №10. С.2251-2257.

- 406. Wang, S. Bone-tissue-engineering material poly(propylene fumarate): correlation between molecular weight, chain dimensions, and physical properties / S. Wang, L. Lu, M. J. Yaszemski // Biomacromolecules. – 2006. – V.7. – № 6. – P.1976-1982.
- 407. Paris, R. Glass transition temperature of allyl methacrylate-n-butyl acrylate gradient copolymers in dependence on chemical composition and molecular weight / R. Paris, J. L. Fuente // J. Polym. Science. B: Polym. Physics. 2007. V.45. №14. P.1845-1855.
- 408. Fox, T. G. Second-Order Transition Temperatures and Related Properties of Polystyrene. I. Influence of Molecular Weight / T. G. Fox, P. J. Flory // J. Appl. Phys. 1950. V.21. №6. P.581-591.
- 409. Fox, T. G. The glass temperature and related properties of polystyrene. Influence of molecular weight / T. G. Fox, P. J. Flory // J. Polym. Sci. 1954. V.14. №75. P.315-319.
- 410. Blanchard, L. F. Effect of Molecular Weight on Glass Transition by Differential Scanning Calorimetry / L. F. Blanchard, J. Hesse, S. L. Malhotra// Can. J. Chem. – 1974. – V.52. – №18. – P.3170-3175.
- 411. Kim, Y. W. Molecular thermodynamic model of the glass transition temperature: dependence on molecular weight / Y. W. Kim, J. T. Park, J. H. Koh, B. R. Min, J. H. Kim // Polym. Adv. Technol. – 2008. – V.19. – №8. – P.944-946.
- 412. Dobkowski, Z. Influence of molecular weight distribution and long chain branching on the glass transition temperature of polycarbonate / Z. Dobkowski // Eur. Polym. J. 1982. V.18. №7. P.563-567.
- 413. Amorphous Materials / Eds. R. W. Douglas, B. Ellis. New York: Wiley-Interscience, 1972.
- 414. Ueberreiter, K. Die kettenlängenabhängigkeit des volumens, des ausdehnungskoeffizienten und der einfriertemperatur von fraktionierten polystyrolen / K. Ueberreiter, G. Kanig // Naturoforsch. - 1951. – V.6a. – P.551-559.
- 415. Couchman, P. R. The effect of degree of polymerization on glass-transition temperatures / P. R. Couchman // Polym. Eng. Sci. 1981. V.21. №7. P.377-380.
- 416. Claudy, P. Glass transition of polystyrene versus molecular weight // P. Claudy, J. M. Letoffe, Y. Camberlain, J. P. Pascault // Polym. Bull. 1983. V.9. №4-5. P.208-215.
- 417. Roberts, D. E. Heat of polymerization of alpha-methylstyrene from heats of combustion of monomer and four polymer fractions / D. E. Roberts, R. S. Jessup // J. Res. Natl. Bur. Stand. – 1951. – V.46. – №1. – P.11-17.
- 418. Joshi, R. M Heats of polymeric reactions. Part I. Construction of the calorimeter and measurements on some new monomers / R. M. Joshi // J. Polym. Sci. 1962. V.56. №164. P.313-338.
- 419. Лебедев, Б. В. Термодинамика альтернантного сополимера этилена и монооксида углерода в области 0–600 К / Б. В. Лебедев, К. Б. Жогова, Я. В. Денисова, Г. П. Белов, О. Н. Голодков //Изв. АН. Сер. хим. 1998. №2. С.284-288.
- 420. Смирнова, Н. Н. Термодинамика низкомолекулярного регулярно чередующегося сополимера этилена с монооксидомуглерода в области 0-520 К / Н. Н. Смирнова, Л. В. Никищенкова, Л. Я. Цветкова, Г. Н. Черноруков, Г. П. Белов, О. Н. Голодков, / Вестник Нижегородского университета им. Н.И. Лобачевского. 2010. №4. С.86-91.
- 421. Смирнова, Н. Н. Термодинамика низкомолекулярного регулярно чередующегося сополимера пропилена с монооксидом углерода в области 0-350 К / Н. Н. Смирнова, Л. В. Никищенкова, Л. Я. Цветкова, Ю. А. Захарова, А. В. Маркин, В. Ф. Смирнов, О. Н. Голодков, Г. П. Белов // Вестник Нижегородского университета ИМ. Н.И. Лобачевского. - 2011. - №4. - С.103-107.
- 422. Лебедев, Б. В. Термодинамика чередующегося сополимера пропилена и СО в области 0– 550 К / Б. В. Лебедев, А. В. Цветкова, Н. Н. Смирнова, Г. П. Белов, О. Н. Голодков, Ю. А. Курский // Изв. АН. Сер. хим. – 1999. – №8. – С.1527-1532.
- 423. Лебедев, Б. В. Термодинамика полистиролов / Б. В. Лебедев, Н. Н. Смирнова // Высокомолек. соед. 2001. Т.43Б. №12. С.2190-2210.
- 424. Зубарев, В. Е. Метод спиновых ловушек / В. Е. Зубарев. М.: Изд-во МГУ, 1984 188 с.
- 425. Зубарев, В. Е., Применение спиновых ловушек для исследования радикальных процессов / В. Е. Зубарев, В. Н. Белевский, Л. Т. Бугаенко// Успехи химии. 1979. Т.48. №8. С.1361-1392.
- 426. Общая органическая химия / Под ред. Н. К. Кочеткова, Л. В. Бакиновского– М.: Химия, 1982. Т.3. 736 с.
- 427. Hamer, J. Nitrones / J. Hamer, A. Macaluso // Chem. Rev. 1964. V.64. №4. P.473-495.
- 428. Gowenlock, B. G. Preparations of C-Nitrosocompounds / B. G. Gowenlock, G. B. Richter-Addo // Chem. Rev. - 2004. - V. 104. - №7. - P.3315-3340.
- 429. Гришин, Д. Ф. Контролируемая радикальная полимеризация метилметакрилата в присутствии С-фенил-N-трет-бутилнитрона / Д. Ф. Гришин, Л. Л. Семенычева, Е. В. Колякина// Доклады Академии наук. 1998. Т.362. №5. С.634-638.
- 430. Гришин, Д. Ф. Нитроны новый класс регуляторов роста полимерной цепи / Д. Ф. Гришин, Л. Л. Семенычева, Е. В. Колякина // Высокомолек. соед. 1999. Т.41А. № 4. С. 609-614.
- 431. Гришин, Д. Ф. Регулируемая полимеризация метилметакрилата в присутствии С-фенил-N-трет.бутилнитрона и промышленных радикальных инициаторов / Д. Ф. Гришин, Л. Л. Семенычева, Е. В. Колякина// Журнал прикладной химии. 2001. Т.74. №3. С.483-486.
- 432. Колякина, Е. В. Влияние добавок С-фенил-N-трет.бутилнитрона на процесс радикальной полимеризации бутилакрилата и бутилметакрилата / Е. В. Колякина, Л. Л. Семенычева, Д. Ф. Гришин // Высокомолек. соед. – 2001. – Т.43А. – №12. – С.2092-2096.
- 433. Колякина, Е. В. Особенности полимеризации высших алкилметакрилатов в присутствии С-фенил-N-трет.бутилнитрона и 2-метил-2-нитрозопропана как регулятора роста полимерной цепи / Е. В. Колякина, О. В. Казакова, Д. Ф. Гришин// Вестник Нижегородского государственного университета. – Серия «Химия». – Выпуск 1 (5). – 2006. – С.108-120.
- 434. Гришин, Д. Ф. Радикальная гомо- и сополимеризация стирола и акрилонитрила в присутствии С-фенил-N-трет-бутилнитрона / Д. Ф. Гришин, Л. Л. Семенычева, С. А. Булгакова, Л. М. Мазанова, Е. В. Колякина// Высокомолек. соед. 2003. Т.45А. №4. С.533-539.
- 435. Гришин, Д. Ф. Контролируемая радикальная полимеризация винилхлорида в присутствии С-фенил-N-трет.бутилнитрона / Д. Ф. Гришин, Л. Л. Семенычева, К. В. Соколов, Е. В. Колякина // Высокомолек. соед. 2000. Т.42Б. № 7. С.1263-1264.
- 436. Семенычева, Л. Л. Новые методы регулирования роста цепи при полимеризации винилхлорида / Л. Л. Семенычева, Д. Ф. Гришин // Журнал прикладной химии. – 2003. – Т.76. – Вып.6. – С.881-887.
- 437. Гришин, Д. Ф. Синтез гомо- и сополимеров N-винилпирролидона с метилметакрилатом в присутствии С-фенил-N-трет.бутилнитрона / Д. Ф. Гришин, Е. В. Колякина, В. В. Полянскова // Высокомолек. соед. 2006. Т.48А. №5. С.764-770.
- 438. Lazarev, M. A. Synthesis of di-and triblock-copolymers of vinylic monomers in the presence of high molecular weight nitroxyl radicals formed in situ from N-tert-butyl-C-phenylnitrone / M. A. Lazarev, D. F. Grishin // Russian Chemical Bulletin. 2009. V.58. №11. P.2385-2392.
- 439. Лазарев, М. А. Синтез пост- и блок-сополимеров в присутствии С-фенил-Nтрет.бутилнитрона / М. А. Лазарев, М. В. Павловская, Л. Л. Семенычева, Д. Ф. Гришин// Известия высших учебных заведений. Приволжский регион. Естественные науки. Химия. – 2005. – № 6. – С.265-275.
- 440. Полянскова, В. В. С-фенил-N-трет.бутилнитрон в синтезе поли-N-винилпирролидона / В. В. Полянскова, Е. В. Колякина, Л. Л. Семенычева, Д. Ф. Гришин// Вестник Нижегородского государственного университета. Серия «Химия». Выпуск 4 (1). 2004. С.122-127.

- 441. Гришин, Д. Ф. Радикальная сополимеризация N-винилпирролидона с метилметакрилатом и стиролом в присутствии C-фенил-N-трет-бутилнитрона / Д. Ф. Гришин, Е. В. Колякина, В. В. Полянскова, И. Д. Гришин // Журнал прикладной химии. 2007. Т.80. №1. С.123-132.
- 442. Щепалов, А. А. Фотополимеризация метилметакрилата в присутствии С-фенил-Nтрет.бутилнитрона / А. А. Щепалов, Д. Ф. Гришин // Высокомолек. соед. – 2006. – Т.48А. – №10. – С.1781-1786.
- 443. Гришин, Д. Ф. Эмульсионная полимеризация стирола в присутствии С-фенил-Nтрет.бутилнитрона / Д. Ф. Гришин, М. А. Лазарев, Л. Л. Семенычева, Е. Ю. Николаев // Журнал прикладной химии. – 2005. – Т.78. – №5. – С.831-835.
- 444. Гришин, Д. Ф. Экспериментальное и квантово-химическое исследование контролируемой радикальной полимеризации в присутствии нитроксильных радикалов / Д. Ф. Гришин, С. К. Игнатов, А. Г. Разуваев, Е. В. Колякина, А. А. Щепалов, М. В. Павловская, Л. Л. Семенычева // Высокомолек. соед. 2001. Т.43А. №10. С.1742-1749.
- 445. Kolyakina, E. V. The peculiarities of polymerization of styrene in the presence of high-molecular alkoxyamines synthesized in situ on the basis of nitrones of different structures / E. V. Kolyakina, A. B. Alyeva, D. F. Grishin // Applied solid state chemistry. 2018. №2. P. 29-45.
- 446. Колякина, Е. В. Эффективность низкомолекулярных и высокомолекулярных алкоксиаминов в синтезе полистирола / Е. В. Колякина, А. Б. Алыева, Е. В. Сазонова, А. А. Щепалов, Д. Ф. Гришин // Изв. АН. Сер. хим. № 8. 2019. С 1585-1598.
- 447. Колякина, Е. В. Особенности контролируемой радикальной полимеризации метилметакрилата и бутилакрилата в присутствии дифенилнитрона / Е. В. Колякина, Д. Ф. Гришин, Л. Л. Семенычева, Е. В. Сазонова // Высокомолек. соед. – 2004. – Т.46Б. – №1. – С.120-124.
- 448. Семенычева, Л. Л. Сополимеризация стирола с акрилонитрилом в присутствии 2-метил-2нитрозопропана / Л. Л. Семенычева, М. А. Лазарев, Д. Ф. Гришин // Высокомолек. соед. – 2004. – Т.46Б. – №7. – С.1225-1229.
- 449. Гришин, Д. Ф. Радикальная полимеризация метилметакрилата в присутствии ароматических нитрозосоединений / Д. Ф. Гришин, М. В. Павловская, Е. В. Колякина, Л. Л. Семенычева // Журнал прикладной химии. 2002. Т.75. № 9. С.1500-1504.
- 450. Гришин, Д. Ф. Радикальная гомо- и сополимеризация метилметакрилата и стирола в присутствии нитрозодурола / Д. Ф. Гришин, Л. Л. Семенычева, Е. В. Колякина, В. В. Полянскова // Высокомолек. соед. 2003. Т.45А. №2. С.205-210.
- 451. Колякина, Е. В. Влияние нитрозодурола на радикальную сополимеризацию стирола с акриловыми мономерами / Е. В. Колякина, В. В. Полянскова, М. А. Лопатин, Т. И. Лиогонькая, А. А. Щепалов, Л. Л. Семенычева, Д. Ф. Гришин // Журнал прикладной химии. – 2004. – Т.77. – №1. – С.140-144.
- 452. Щепалов, А. А. Особенности радикальной полимеризации Винилацетата в присутствии спиновых ловушек гак источников нитроксильных радикалов / А. А. Щепалов, С. А. Шибаева, Д. Ф. Гришин // Вестн. Башкирского ун-та. Сер. Химия и хим. технология. – 2008. – Т.13. – №3. – С.474-478.
- 453. Колякина, Е. В. Нитрозосоединения и нитроны в контролируемом синтезе полимеров: дис. ... канд. хим. наук: 02.00.06/ Колякина Елена Валерьевна. Нижний Новгород, 2002. 170 с.
- 454. Павловская, М. В. Синтез полимеров в присутствии нитроксильных радикалов, образующихся непосредственно в полимеризационной системе: дис. ... канд. хим. наук: 02.00.06/ Павловская Марина Викентьевна. Нижний Новгород, 2003. 150 с.
- 455. Полянскова, В. В. Особенности радикальной полимеризации виниловых мономеров в присутствии некоторых азотсодержащих соединений как источников нитроксильных радикалов: дис. ... канд. хим. наук: 02.00.06/ Полянскова Вера Владимировна. Нижний Новгород, 2006. 142 с.

- 456. Щепалов, А. А. Особенности синтеза макромолекул в присутствии некоторых металлоорганических соединений и стабильных радикалов: дис. ... канд. хим. наук: 02.00.06/ Щепалов Александр Александрович. Нижний Новгород, 2006. –130 с.
- 457. Заремский, М. Ю. Псевдоживая радикальная полимеризация с участием макромолекулярных нитроксилов на основе нитронов / М. Ю. Заремский, А. П. Орлова, Е. С. Гарина, А. В. Оленин, М. Б. Лачинов, В. Б.Голубев // Высокомолек. соед. 2003. Т.45А. №6. С.871-882.
- 458. Заремский, М. Ю. Псевдоживая радикальная сополимеризация винилацетата со стиролом в условиях обратимого ингибирования нитроксилами / М. Ю. Заремский, А. Л. Резниченко, Ю. В. Гриневич, Е. С. Гарина, М. Б. Лачинов, В. Б. Голубев // Высокомолек. соед. – 2005. – Т.47А. – №.6. – С.898-908.
- 459. Голубев, В. Б. Количественные характеристики процесса псевдоживой полимеризации стирола в присутствии нитрона / В. Б. Голубев, М. Ю. Заремский, А. П. Орлова, А. В. Оленин // Высокомолек. соед. 2004. Т.46А. №3. С.491-497.
- 460. Заремский, М. Ю. Синтез, характеристика и структура блок-сополимеров, полученных с использованием макронитроксилов / М. Ю. Заремский, О. В. Борисова, Е. С. Гарина, Е. А. Меньшиков, А. В. Большакова, Н. И. Никонорова // Пластмассы со специальными свойствами" Межвуз. сб. науч. трудов С-Пб. – 2006. – С. 48-52.
- 461. Заремский, М. Ю. Псевдоживое равновесие с участием радикалов роста и макронитроксилов разной химической природы / М. Ю. Заремский, О. В. Борисова, А. В. Плуталова, В. Б. Голубев // Высокомолек. соед. 2007. Т.49Б. №2. С.381–384.
- 462. Wong, E. H. H., Enhanced spin capturing polymerization: An efficient and versatile protocol for controlling molecular weight distributions / E. H. H. Wong, T. Junkers, C. Barner-Kowollik // Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry – 2008. – V.46. – №21. – P.7273-7279.
- 463. Wong, E. H. The kinetics of enhanced spin capturing polymerization: Influence of the nitrone structure / E. H. Wong, M. H. Stenzel, T. Junkers, C. Barner-Kowolli// Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry 2009. V.47. №4. P.1098-1107.
- 464. Junkers, T. Formation efficiency of ABA blockcopolymers via enhanced spin capturing polymerization (ESCP): Locating the alkoxyamine function / T. Junkers, E. H. Wong, M. H. Stenzel, C. Barner-Kowollik // Macromolecules 2009. V.42. №14. P.5027-5035.
- 465. Wong, E. H., Spin capturing with "clickable" nitrones: generation of miktoarmed star polymers / E. H. Wong, M. H. Stenzel, T. Junkers, C. Barner-Kowollik// Macromolecules 2010. V.43. №8. P.3785-3793.
- 466. Zang, L. Control of methyl methacrylate radical polymerization via Enhanced Spin Capturing Polymerization (ESCP) / L. Zang, E. H. Wong, C. Barner-Kowollik, T. Junkers // Polymer – 2010. – V.51. – №17. – P.3821-3825.
- 467. Junkers, T. Formation of triblock copolymers via a tandem enhanced spin capturing nitroxide-mediated polymerization reaction sequence / T. Junkers, L. Zang, E. H. Wong, N. Dingenouts, C. Barner-Kowollik // Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry – 2011. – V.49. – №22. – P.4841-4850.
- 468. Wong, E. H. Nitrone-mediated radical coupling reactions: a new synthetic tool exemplified on dendrimer synthesis / E. H. Wong, O. Altintas, M. H. Stenzel, C. Barner-Kowollik, T. Junkers // Chemical Communications 2011. V.47. №19. P.5491-5493.
- 469. Detrembleur, C. Synthesis of star and H-shape polymers via a combination of cobalt-mediated radical polymerization and nitrone-mediated radical coupling reactions / C. Detrembleur, A. Debuigne, O. Altintas, M. Conradi, E. H. Wong, C. Jérôme, C. Barner-Kowollik, T. Junkers // Polymer Chemistry 2012. V.3. №1. P.135-147.
- 470. Barner, L. Thermally responsive core-shell microparticles and cross-linked networks based on nitrone chemistry / L. Barner, A. S. Quick, A. P. Vogt, V. Winkler, T. Junkers, C. Barner-Kowollik // Polym. Chem. - 2012. - V.3. - №8. - P.2266-2276.

- 471. Ranieri, K. Enhanced Spin-capturing Polymerization and Radical Coupling Mediated by Cyclic Nitrones / K. Ranieri, M. Conradi, P. Y. Chavant, V. Blandin, C. Barner-Kowollik, T. Junkers// Australian Journal of Chemistry. – 2012. – V.65. – №8. – P.1110-1116.
- 472. PCT Int. Appl. WO 9903894 A1: Polymerizable compositions containing alkoxyamine compounds derived from nitroso- or nitrone compounds / P. Nesvadba, A. Kramer, A. Steinmann, W. Stauffer. 1999.
- 473. U.S. Patent US 6262206 B1: Polymerizable compositions containing alkoxyamine compounds derived from nitroso- or nitrone compounds / P. Nesvadba, A. Kramer, A. Steinmann, W. Stauffer. – 2001.
- 474. Zink, M-O. New alkoxyamines from the addition of free radicals to nitrones or nitroso compounds as initiators for living free radical polymerization / M-O. Zink, A. Kramer, P. Nesvadba // Macromolecules. 2000. V.33. №21. P.8106-8108.
- 475. JP 2000344809 A: Polymerization initiator system, vinyl polymer and manufacture thereof / T. Asada, S. Ri. 2000.
- 476. Detrembleur, C., Controlled nitroxide-mediated radical polymerization of styrene, styrene/ acrylonitrile mixtures, and dienes using a nitrone / C. Detrembleur, V. Sciannamea, C. Koulic, M. Claes, M. Hoebeke, R. Jerome // Macromolecules. – 2002. – V.35. – №19. – P.7214-7223.
- 477. Sciannamea, V. Ability of nitrones of various structures to control the radical polymerization of styrene mediated by in situ formed nitroxides / V. Sciannamea, C. Guerrero-Sanchez, U. S. Schubert, J.-M. Catala, R. Jerome, C. Detrembleur // Polymer. 2005. V.46. №23. P.9632-9641.
- 478. Sciannamea, V. Kinetics and electron spin resonance study of the radical polymerization of n-butyl acrylate mediated by a nitroxide precursor: C-Phenyl-N-tert-butylnitrone / V. Sciannamea, M. Bernard, J. M. Catala, R. Jerome, C. Detrembleur // Polym. Sci., Part A: Polym. Chem. 2006. V.44. №21. P.6299-6311.
- 479. Sciannamea, V. Controlled radical polymerization of styrene mediated by the C-Phenyl-N-tert-butylnitrone/AIBN pair: kinetics and electron spin resonance analysis / V. Sciannamea, J. M. Catala, R. Jerome, C. Detrembleur // J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem. 2007. V.45. №7. P.1219-1235.
- 480. PCT Int. Appl. WO 2005021630 A1: Composition and process for the controlled syntheses of block copolymers / H. Wermter, D. Simon, R. Pfaender. 2005.
- 481. PCT Int. Appl. WO 9813392 A1: NO-compounds for pseudo-living radical polymerization / L. L. T. Vertommen, H. J. W. Van Den Haak, P. Hope, C. P. M. Lacroix, J. Meijer, A. Talma. – 1998.
- 482. Catala, J.-M. Living /controlled radical polymerization of styrene mediated by nitroso compound: kinetic and ESR studies / J.-M. Catala, S. Jousset, J.-P. Lamps // Macromolecules. 2001. V.34. №25. P.8654-8656.
- 483. Detrembleur, C. In situ nitroxide-mediated polymerization of styrene promoted by the N-tert-butyl-α-isopropylnitrone/bpo pair: ESR investigations / C. Detrembleur, J.-L. Clément, V. Sciannaméa, C. Jérôme, J.-M. Catala, D. Gigmes, L. Autissier, E. Botek, N. Zarycz, B. Champagne // J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem. 2013. V.51. №8. P.1786-1795.
- 484. Detrembleur, C. Nitroxide mediated polymerization of methacrylates at moderate temperature / C. Detrembleur, C. Jérôme, J. De Winter, P. Gerbaux, J.-L. Clément, Y. Guillaneuf, D. Gigmes //Polym. Chem. 2014. V.5. № 2. P.335-340.
- 485. Скубневская, Г. И. 2,2,5,5-тетраметил-2,5-дигидропиразин-1,4-диоксид новая спиновая ловушка / Г. И. Скубневская, Л. Б. Володарский, А. Я. Тихонов // Изв. Ан СССР. – 1985. – №5. – С.1203-1204.
- 486. Королев, Г. В. Производные N-оксидов как ингибиторы радикальной полимеризации / Г. В. Королев, И. С. Кочнева, О. Р. Ключников, В. П. Грачев // Структура и динамика молекулярных систем. – 2003. – Т.10. – №3. – С. 255-258.
- 487. Денисов, Е. Т. Константы скорости гомолитических жидкофазных реакций / Е. Т. Денисов. М.: Наука. 1971. 711 с

- 488. Nilsen, A. Nitroxide decomposition: Implications toward nitroxide design for applications in living free-radical polymerization /A. Nilsen, R. Braslau // J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem. - 2006. - V.44. - P.697-717.
- 489. Black, D. 1,3-Dipollar cycloadditions of nitrones / D. Black, R. Crozier, V. Davis // Synthesis. 1975. – №4. – P.205-221.
- 490. Gothelf, K. V. Asymmetric 1,3-dipolar cycloaddition reactions / K. V. Gothelf, K. A. Jorgensen // Chem. Rev. 1998. №2. P.863-910.
- 491. Eur. Patent Appl. EP 1156041 A2: Organic initiators and their use in the polymerization of unsaturated monomers / N. Cardi, R. Po, G. Schimperna, M. Caldararo, M. A. Cardaci, F. Garbassi. – 2001.
- 492. Steven, Y. Q. Identification of protein-derived tyrosyl radical in the reaction of cytochrome c and hydrogen peroxide: characterization by ESR spin-trapping, HPLC and MS / Y. Q. Steven, Y. R. Chen, L. J. Deterding, Y. C. Fann // Biochem. J. – 2002. – V.363. – P.281-288.
- 493. Faucher, S. Fundamentals and development of high-efficiency supported catalyst systems for atom transfer radical polymerization / S. Faucher, S. Zhu //J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem. - 2007. - V.45. - №4. - P.553-565.
- 494. Petton, L. From one-pot stabilisation to in situ functionalisation in nitroxide mediated polymerisation: an efficient extension towards atom transfer radical polymerization / L. Petton, A. Ciolino, B. Dervaux, F. E. Du Prez // Polym. Chem. – 2012. – V.3. -P.1867-1878.
- 495. Gryn'ova, G. Which side-reactions compromise nitroxide mediated polymerization? / G. Gryn'ova, Ch. Y. Lina, M. L. Coote //Polym. Chem. 2013. V.4. №13. P.3744-3754.
- 496. Zammit, M. D. Evaluation of the mode of termination for a thermally initiated free-radical polymerization via Matrix-Assisted Laser Desorption Ionization Time-of-Flight Mass Spectrometry / M. D. Zammit, T. P. Davis, D. M. Haddleton, K. G. Suddaby //Macromolecules. 1997. V.30. №7. P.1915-1920.
- 497. Гришин, Д. Ф. Контролируемый синтез гомо- и сополимеров на основе акрилонитрила в условиях радикального инициирования / Д. Ф. Гришин, И. Д. Гришин // Успехи химии. – 2015. – Т. 84. – № 7. – С. 712 – 736.
- 498. Кирш, Ю. Э. Поли-N-винилпирролидон и другие поли-N-виниламиды / Ю. Э. Кирш. М.: Наука, 1998. 252 с.
- 499. Лосев, И. П. Тростянская Е.Б. Химия синтетических полимеров / И. П. Лосев, Е. Б. Тростянская. – М.: Госхимиздат, 1966. – 392 с.
- 500. Кудышкин, В. О. Синтез поливинилпирролидона в условиях вторичного ингибирования / В. О. Кудышкин, Т. Р. Абдурахманова, И. Н. Рубан, Н. Л. Воропаева, С. Ш. Рашидова // Журнал прикладной химии. – 2002. – Т.75. – №6. – С.1049-1050.
- 501. Кудышкин, В. О. Радикальна полимеризация N-винилпирролидона в условиях вторичного ингибирования / В. О. Кудышкин, С. Ш. Рашидов, А. В. Сурдина, М. Ю. Заремский, В. Б. Голубев // Высокомолек. соед. – 2007. – Т.49Б. – №12. – С.2206-2210.
- 502. Иванчев, С. С. Радикальная полимеризация / С. С. Иванчев. Л.: Химия, 1985. 277 с.
- 503. Веденеев, В. И. Энергия разрыва химических связей / В. И. Веденеев, Л. В. Гурвич, В. Н. Кондратьев, В. А. Медведев, Е. Л. Франкевич. М.: Изд-во АН СССР, 1962. 215 с.
- 504. Сидельковская, Ф. П. Химия N-винилпирролидона и его полимеров / Ф. П. Сидельковская. М.: Наука, 1970. 150 с.
- 505. Kelen, T. Analysis of the linear methods for determining copolymerization reactivity ratios. IV. A comprehensive and critical reexamination of carbocationic copolymerization data / T. Kelen, F. Tüdöus, B. Turcsányi, J. P. Kennedy // J. Polym. Sci. – 1977. – V.15. – №12. – P.3047-3074.
- 506. Беганцова, Ю. Е. Особенности сополимеризации стирола с акриламидом / Ю. Е. Беганцова, А. С. Малышев, С. Д. Зайцев, Ю. Д. Семчиков // Высокомолек.соед. 2002. Т.44А. №4. С.560-566.
- 507. Хэм, Д. Сополимеризация: пер. с аигл/ Д. Хэм; пер.: А. А. Арест-Якубович, Г. Н. Герасимов, Е. И. Финкельштейн; ред. пер. В. А. Кабанов. М.: Химия, 1971. 616 с.

- 508. Bork, J. F. Nitrogen-containing monomers. II. Reactivity ratios of n-vinyloxazolidone and N-vinylpyrrolidone with vinyl monomers / J. F. Bork, L. E. Coleman // J. Polym. Sci. – 1960. – V.43. – №142. – P.413-421.
- 509. Zou, Jun-Ting. Synthesis and spectroscopic characterization of completely isotactic polyacrylonitrile / Jun-Ting Zou, Yu-Song Wang, Wen-Min Pang, Lei Shi, Fei Lu // Cornel University Library. 2012. arXiv.org:1210.2530.
- 510. Топлива. Смазочные материалы. Технические жидкости. Ассортимент и применение. Справочник / под ред. В. М. Школьникова М: ТЕХИНФОРМ. 1999. 596 с.
- 511. Тертерян, Р.А. Депрессорные присадки к нефтям, топливам и маслам. / Р.А. Тертерян М.: Химия, 1990. 238 с.
- 512. Барамбойм, Н. К. Механохимия высокомолекулярных соединений / Н. К. Барамбойм М.: Химия, 1978 – 384 с.
- 513. Handbook of transition metal polymerization catalysts/ Ed. by R. Hoff, R. T. Mathers A John Wiley & Sons, Inc. Publication, 2010 575 p.
- 514. Sinn, H. «Living Polymers» on Polymerization with Extremely Productive Ziegler Catalysts / H. Sinn, W. Kaminsky, Y.-J. Vollmer, R. Woldt //Angew. Chem. Inter. Ed. – 1980 –V.19. –№5. – P.390.
- 515. Брыляков, К. П. Пост-металлоценовые катализаторы полимеризации олефинов / К. П. Брыляков// Успехи химии. 2007. Т.76. №3. С. 279-303.
- 516. Bielawski, C. W. Living ring-opening metathesis polymerization / C. W. Bielawski, R. H. Grubbs // Progress in Polymer Science. 2007. V.32. №1. P.1–29.
- 517. Fedushkin, I. L. Dialan with a Redox-Active Bis-Amido Ligands: Unique Reactivity toward Alcyne / I. L. Fedushkin, M. V. Moskalev, A. N. Lukoyanov, A. N. Tishkina, E. V. Baranov, G. A. Abakumov // Chem. Eur. J. - 2012. - V.18. - №36. - P. 11264 - 11276.
- 518. Rosa, V. Synthesis, characterisation and solid state structures of α-diimine cobalt(II) complexes: Ethylene polymerisation tests / V. Rosa, S. A. Carabineiro, T. Aviles, P. T. Gomes, R. Welter, J. M. Campos, M. R. Ribeiro // Journal of Organometallic Chemistry. – 2008. – V.693. – №4 – P. 769–775.
- 519. Gao, B. Chromium Complexes with Acenaphthene Imine Derivative Ligands Synthesis and Catalysis on Diene Polymerization / B. Gao, W. Gao, Q. Wu, X. Luo, J. Zhang, Q. Su, Y. Mu // Organometallics. – 2011. – V.30. – №20. – P.5480–5486.
- 520. Pourtaghi-Zahed, H. Polymerization of propylene catalyzed by α-diimine nickel complexes/methylaluminoxane: catalytic behavior and polymer properties / H. Pourtaghi-Zahed, G. H. Zohuri // Polym. Bull. 2013. V.70. №6 P.1769–1780.
- 521. Колякина, Е. В. Дитетрагидрофуранат бис(3,6-ди-трет-бутилкатехолато)олова(IV) в радикальной полимеризации метилметакрилата / Л. Б. Ваганова, А. В. Ладо, А. В. Пискунов, В. К. Черкасов, Д. Ф. Гришин // Известия АН. Серия химическая. 2007. Т.49. №7. С.1314-1320.
- 522. Ваганова, Л. Б. Синтез гомополимеров и блок-сополимеров метилметакрилата и стирола в присутствии бис(3,6-ди-трет-бутилкатехолато)олово(IV) дитетрагидрофураната / Л. Б. Ваганова, Е. В. Колякина, А. В. Ладо, А. В. Пискунов, В. К. Черкасов, Д. Ф. Гришин // Высокомолек. соед. Серия А. 2008. Т.50. №2. С.260-267.
- 523. Ваганова, Л. Б. Радикальная полимеризация стирола с участием катехолатных комплексов олова(IV) / Л. Б. Ваганова, Е. В. Колякина, А. В. Ладо, А. В. Пискунов, Д. Ф. Гришин // Высокомолек. соед. Серия Б. 2009. Т.51. №3. С.530-536.
- 524. Ваганова, Л. Б. Бискатехолатный комплекс германия(IV) в радикальной полимеризации стирола / Л. Б. Ваганова, Е. В. Колякина, А. В. Ладо, А. В. Пискунов, Д. Ф. Гриши // Вестник Башкирского университета. Серия «Химия». 2009. Т.14. №2. С.369-372.
- 525. Ваганова, Л. Б. Катехолатные комплексы элементов IV группы в синтезе полимеров на основе метилметакрилата и стирола: дис.... канд. хим. наук: 02.00.06, 02.00.08 / Ваганова Людмила Боорисовна. Н.Новгород, 2009. 146 с.

- 526. Черкасов, В. К. Синтез и исследование методом ЭПР в растворе состава, строения и динамики координационной сферы парамагнитных моно-о-семихиноновых комплексов переходных металлов: дис. . ... д-ра хим. наук: 02.00.06 / Черкасов Владимир Кузьмич Н.Новгород, 1995. 88с.
- 527. Pierpont, C. G. Studies on charge distribution and valence tautomerism in transition metal complexes of catecholate and semiquinonate ligands / C. G. Pierpont // Coord. Chem. Rev. – 2001. – V.216–217. – P.99-125.
- 528. Pierpont, C. G. Unique properties of transition metal quinine complexes of the MQ3 series / C. G. Pierpont // Coord. Chem. Rev. - 2001. - V.219-221. - P.415-433.
- 529. Poddel'sky, A. I. New four- and five-coordinated complexes of cobalt with sterically hindered oiminobenzoquinone ligands: synthesis and structure / A. I. Poddel'sky, V. K. Cherkasov, G. K. Fukin, M. P. Bubnov, L. G. Abakumova, G. A. Abakumov // Inorg. Chim. Acta. – 2004. – V.357. – №12. – P.3632-3640.
- 530. Abakumov, G. A. Manganese(III) and rhenium(II) complexes with bulky 4,6-di-tert-butyl-N-(2,6-di-iso-propylphenyl)-o-iminobenzoquinonato ligands via carbonyls of corresponding metals
  / G. A. Abakumov, A. I. Poddel'sky, M. P. Bubnov, G. K. Fukin, L. G. Abakumova, V. N. Ikorskii, V. K. Cherkasov // Inorg. Chim. Acta. 2005. V.358. №13. P.3829-3840.
- 531. Абакумов, Г. А. Синтез и строение пятикоординационных бис-о-иминобензохиноновых комплексов M(ISQ-R)<sub>2</sub>X (X =Cl, Br, I, SCN; M = CoIII, FeIII, MnIII) / Г. А. Абакумов, В. К. Черкасов, М. П. Бубнов, Л. Г. Абакумова, В. Н. Икорский, Г. В. Романенко, А. И. Поддельский // Известия АН. Сер. хим. 2006. № 1. С. 43-51.
- 532. Смолянинов, И. В. Комплексы переходных металлов с "небезучастными" лигандами в активации сероводорода / И. В. Смолянинов, А. О. Охлобыстин, А. И. Поддельский, Н. Т. Берберова, И. Л. Еременко // Координационная химия. – 2011. – Т.37. – №1. – С.14– 26.
- 533. Valyaev, A. Redox induced reactions of transition metal vinylidene and related complexes / A. Valyaev, O. Semeikin, N. Ustynyuk //Coordination Chemistry Reviews. - 2004. - V.248. - P. 1679-1692.
- 534. Caille, J. R. Controlled radical polymerization of styrene by quinone transfer radical polymerization (QTRP) / J. R. Caille, A. Debuigne, R. Jérôme // Macromolecules. 2005. V.38. № 1. P. 27-32.
- 535. Caille, J. R. Quinone Transfer Radical Polymerization (QTRP) of styrene : catalysis by different metal complexes / J. R. Caille, A. Debuigne, R. Jérôme // J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem. – 2005. – V.43. – №13. – P. 2723-2733.
- 536. Debuigne, A. Quinone Transfer Radical Polymerization of Styrene Catalyzed by Metal Complexes in the Presence of Various *o*-Quinones / A. Debuigne, J. R. Caille, R. Jerome // Macromolecules. - 2005. - V.38. - №15. - P.6310-6315.
- 537. Debuigne, A. Quinone Transfer Radical Polymerization of Styrene: synthesis of the actual initiator / A. Debuigne, J. R. Caille, R. Jérôme // J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem. – 2005. – V.44. – №3. – P.1233-1244.
- 538. Копылова, Н.А. Радикальная полимеризация стирола и бутилметакрилата в присутствии бис-(трифенилфосфино)-3,6-ди-трет-бутилбензосемихинона-1,2 меди(I) / Н.А.Копылова, С.Г. Спирин, В.К. Черкасов, А.В. Крашилина, Ю.Д. Семчиков, Г.А. Абакумов // Высокомол. соед. 2004. Т.46Б. №6. С.1082-1087.
- 539. Шаменкова, О.А. Фото(со)полимеризация виниловых мономеров в присутствии бис-(трифенилфосфино)-3,6-ди-трет-бутилбензосемихино на-1,2 меди(I) / О.А. Шаменкова, Н.А. Копылова, Ю.Д. Семчиков, Г.А. Абакумов, Ю.А. Курский // Высокомол. соед. - 2005. - Т.47Б. -№11. - С.2045-2049.
- 540. Шаменкова, О.А. Синтез амфифильных блок-сополимеров полистирол-блокполивинилпирролидон на основе активного полистирола / О.А. Шаменкова, Л.К. Мокеева, Н.А. Копылова, Ю.Д. Семчиков // Журн. прикл. химии. – 2006. - Т.79. - №3. - С.455-459.

- 541. Li, Z. H. Atom Transfer Radical Polymerization of Methyl Methacrylate Catalyzed by Cobalt Catalyst System / Z. H. Li, Y. M. Zhang, M. Z. Xue, L. Zhou, Y. G. Liu // J. Polym. Sci. Part A: Polymer Chemistry – 2005. – V.43. – № 21. – P.5207-5216.
- 542. Huang, Z. X. Controlled/"Living" radical polymerization of methyl methacrylate catalyzed by cobalt acetate / Z. H. Huang, Y. M. Zhang, H. Li, Y. G. Liu // Macromol. Chem. Phys. 2008. V.209. №8. P.825-831.
- 543. New Cobalt-Mediated Radical Polymerization (CMRP) of Methyl Methacrylate Initiated by Two Single-Component Dinuclear b-Diketone Cobalt (II) Catalysts / F. Bao, L. Feng, J. Gao, Z. Tan, B. Xing, R. Ma, C. Yan // PLoS ONE. – 2010. – V.5. – № 10. – e13629. www.plosone.org.
- 544. Колякина, Е. В. Радикальная полимеризация виниловых мономеров в присутствии комплекса кобальта с редокс-активным лигандом: реализация различных механизмов / Е. В. Колякина, А. И. Поддельский, Д. Ф. Гришин // Химическая промышленность. – 2013. – Т.90. – №3. – С.107-118.
- 545. Колякина, Е. В. Радикальная полимеризация метилметакрилата с участием бис-[4,6-дитрет-бутил-N-(2,6-диметилфенил)-о-иминобензосемихиноно]кобальта(II)// Е. В. Колякина, А. И. Поддельский, Д. Ф. Гришин // Известия Академии Наук. Серия химическая. – 2014. – №4. – С.987-996.
- 546. Колякина, Е. В. Пространственно-затрудненный о-иминобензосемихиноновый комплекс кобальта в полимеризации виниловых мономеров / Е. В. Колякина, А. И. Поддельский, Д. Ф. Гришин // Высокомолекулярные соединения. 2014. Т.56Б. №5. С.468-479.
- 547. Колякина, Е. В. Полимеризация метилметакрилата с участием оиминобензосемихинонового комплекса кобальта: определение константы передачи цепи / Е. В. Колякина, Ю. Э. Овчинникова, И. Д. Гришин, А. И. Поддельский, Д. Ф. Гришин // Кинетика и катализ. – 2015. – Т. 56. – №3. – С.268-276.
- 548. Kolyakina, E. V. Mechanistic studies of methyl methacrylate polymerization in the presence of cobalt complex with sterically-hindered redox-active ligand / E. V. Kolyakina, I. D. Grishin, A. I. Poddel'sky, D. F. Grishin // Journal of Polymer Research. 2016. V.23. №.11. Номер статьи: 222. DOI: 10.1007/s10965-016-1114-2.
- 549. Bill, E. Molecular and Electronic Structure of Four- and Five-Coordinate Cobalt Complexes Containing Two o-Phenylenediamine- or Two o-Aminophenol- Type Ligands at Various Oxidation Levels: An Experimental, Density Functional, and Correlated ab initio Study / E. Bill, E. Bothe, P. Chaudhuri, K. Chlopek, D. Herebian, S. Kokatam, K. Ray, T. Weyhermüller, F. Neese, K. Wieghardt // Chem. Eur. J. 2005. – V.11. – №1. – P.204.
- 550. Smith, A. L., Redox-Active Ligand-Mediated Oxidative Addition and Reductive Elimination at Square Planar Cobalt(III): Multielectron Reactions for Cross-Coupling / A. L. Smith, K. I. Hardcastle, J. D. Soper // J. Am. Chem. Soc. - 2010. - V.132. - №.41. - P.14358.
- 551. Zwolak, G. Molecular Weight Evolution in the Catalytic Chain Transfer Polymerization of CO<sub>2</sub>-Expanded Methyl Methacrylate / G. Zwolak, F. P. Lucien // Macromolecules. – 2008. – V.41. – № 14. – P.5141-5147.
- 552. Smolyaninov, I. V. Study of the mechanism of redox transformations of sterically hindered Naryl-o-iminoquinones / I. V. Smolyaninov, N. N. Letichevskaya, A. V. Kulakov, Y. B. Aref'ev, K. P. Pashchenko, N. T. Berberova // Russian Journal of Electrochemistry. – 2007. – V.43. – №10. – P. 1187-1199.
- 553. Abakumov G. A. NMR study of products of thermal transformation of substituted N-aryloquinoneimines / G. A. Abakumov, N. O. Druzhkov, Y. A. Kurskii, A. S. Shavyrin // Russian Chemical Bulletin. – 2003. – V. 52. – №3. – C.712-717.
- 554. Vollmerhaus, R. Tying up loose ends: some mechanistic aspect of catalytic chain transfer / R. Vollmerhaus, S. Pierik, A. Herk //Macromol Symp. – 2001. – V.165. – №1. – P.123–131.
- 555. De la Fuente. J. L. Homopolymerization of methyl methacrylate and styrene: determination of the chain-transfer constant from the Mayo equation and the number distribution for ndodecanethiol / J. L. De la Fuente, E. L. Madruga // J. Polym. Sci. A. Polym. Chem. – 2000. – V.38. – №1. – P.170-178.

- 556. Madruga, E. L. High conversion polymerization of methyl methacrylate in the presence of n-dodecylmercaptan / E. L. Madruga, J. S. Roman, P. Benedi // J. Appl. Polym. Sci. – 1990. – V.41. – №5–6. – P.1133-1140.
- 557. Wang, W. New Thiolate-Cobalt(II) Complexes for Catalytic Chain Transfer Polymerization of Methyl Methacrylate / W. Wang, P. A. Stenson, A. Marin-Becerra, J. McMaster, M. Schroder, D. J. Irvine, D. Freeman, S. M. Howdle // Macromolecules. – 2004. – V.37. – P. 6667-6669.
- 558. Hatada, K. End-group analysis of poly(methyl methacrylate) prepared with benzoyl peroxide by 750 MHz high-rasolution <sup>1</sup>H NMR spectroscopy / K. Hatada, T. Kitayama, K. Ute, Y. Terewaki, T. Yanagida // Macromolecules. – 1997. – V.30. – №22. – P. 6754-6759.
- 559. Barner-Kowollik C. Probing mechanistic features of conventional, catalytic and living free radical polymerizations using soft ionization mass spectrometric techniques / C. Barner-Kowollik, T. P. Davis, M. H. Stenzel// Polymer. - 2004. - V.45. - P. 7791-7805.
- 560. Cacioli, P. The Use of Model Compounds in Interpreting the Thermal Degradation of Poly(Methyl Methacrylate) / P. Cacioli, G. Moad, E. Rizzardo, A. K. Sereiis, D. H. Solomon // Polymer Bulletin – 1984. – V. 8 – P.325-328.
- 561. Берберова, Н. Т. Структурные особенности и электрохимические характеристики комплексов переходных металлов (Pt, Pd, Ni, Co) с «небезучастными» лигандами / Н. Т. Берберова, И. В. Смолянинов, А. О. Охлобыстин, Н. Н. Летичевская, Е. В. Шинкарь // Российский химический журнал (Журнал Российского химического общества им Д.И Менделеева) 2005. Т.XLIX. №5. С 67-74.
- 562. Hayes, P. C. Process principles in minerals and materials production / P. C. Hayes, S. H. Algie et al. Hayes Publishing Co.: Brisbane, 1993. 730 p.
- 563. Lautenberger, J. W. The Reaction of Amines with Haloalkanes. I. The Pho-tochemical Reaction of n-Butylamine with Carbon Tetrachloride / J. W. Lauten-berger, E. N. Jones, J. G. Miller // J. Am. Chem. Soc. – 1968. – V. 90. – № 5. – P. 1110-1115.
- 564. Biaselle, C. J. Reaction of Amines with Haloalkanes. III. The Stability and Photochemical Decomposition of the Complex Formed by n-Butylamine with Carbon Tetrachloride / C. J. Biaselle, J. G. Miller // J. Am. Chem. Soc. – 1974. – V. 96. – № 12. – P. 3813-3816.
- 565. Miller, J. B. Photoinduced Electron-Transfer Substitution Reactions via Unusual Charge-Transfer Intermediates / J. B. Miller, J. R. Salvador // J. Organometal. Chem. – 2002. – V. 67. – P. 435-442.
- 566. Uemura, T. Radical Polymerization of Vinyl Monomers in Porous Coordination Polymers: Nanochannel Size Effects on Reactivity, Molecular Weight, and Stereostructure / T. Uemura, Y. Ono, K. Kitagawa, S. Kitagawa // Macromolecules. – 2008. – V. 41. – № 1. – P. 87-94.
- 567. Колякина, Е. В. Комплексы кобальта и марганца с редокс-активными лигандами в полимеризации акрилонитрила и метилметакрилата / Е. В. Колякина, Л. Н. Груздева, А. И. Поддельский, Д. Ф. Гришин // Известия РАН. Сер. химическая. – 2017. – № 9. – С. 1650-1659.
- 568. Samal, R. K. Transition Metal Chelates as Initiators of Vinyl Polymerization / R. K. Samal, J. Macromol. Sci., Part A: Chemistry. 1982. V.18. №5. P.719-757.
- 569. Fujisawa, K. Development of new polymerization catalysts with manganese (II) complexes / K. Fujisawa, M. Nabika // Coordination Chemistry Reviews. V.257. №1. P. 119-129.
- 570. Ciftci, M. Macromolecular design and application using Mn<sub>2</sub>(CO)<sub>10</sub>-based visible light photoinitiating systems / M. Ciftci, M. A. Tasdelen, Y. Yagc // Polym. Int. 2016. V.65. № 9. P.1001-1014.
- 571. Asandei, A. D. Photomediated Controlled Radical Polymerization and Block Copolymerization of Vinylidene Fluoride / A. D.Asandei // Chem Rev. 2016. V.116. №4. P. 2244-2274.
- 572. Koumura, K. Mn<sub>2</sub>(CO)<sub>10</sub>-Induced Controlled/Living Radical Copolymerization of Methyl Acrylate and 1-Hexene in Fluoroalcohol: High α-Olefin Content Copolymers with Controlled Molecular Weights / K. Koumura, K. Satoh, M. Kamigaito // Macromolecules. 2009. V. 42. №7. P. 2497-2504.

- 573. Koumura, K. Mn<sub>2</sub>(CO)<sub>10</sub>-Induced Controlled/Living Radical Copolymerization of Vinyl Acetate and Methyl Acrylate: Spontaneous Formation of Block Copolymers Consisting of Gradient and Homopolymer Segments / K. Koumura, K. Satoh, M. Kamigaito //Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry. – 2009. – V.47. – P.1343-1353.
- 574. Miao, X. Dimanganese decacarbonyl/2-cyanoprop-2-yl-1-dithionaphthalate: toward sunlight induced RAFT polymerization of MMA / X. Miao, J. Li, Z. Zhang, Z. Cheng, W. Zhang, J. Zhu, X. Zhu// Polym. Chem. – 2014. – V. 5. – №16. – P. 4641-4648.
- 575. Гришин, И. Д. Устойчивые 17-электронные комплексы марганца в синтезе макромолекул / И. Д. Гришин, В. В. Кривых, А. А. Щепалов, Е. С. Тайц, Н. А. Устынюк, Д. Ф. Гришин // Известия АН. Сер. Хим. – 2009. – Т.58. – №4. – С.1808-1813.
- 576. Котлова, Е. С. η<sup>5</sup>-Циклопентадиенил-η<sup>2</sup> -стиролдикарбонилмарганец в инициировании радикальной полимеризации виниловых мономеров / Е. С. Котлова, М. В. Павловская, И. Д. Гришин, О. Н. Семейкин, Н. А. Устынюк, Д. Ф. Гришин // Высокомолек. соед. 2011. Т.53Б. №3. С.456-464.
- 577. Павловская, М. В. Мономерсодержащие комплексы марганца в полимеризации метилметакрилата и стирола / М. В. Павловская, Е. В. Колякина, Е. С. Котлова, Л. Н. Груздева, Д. Ф. Гришин // Журнал прикладной химии. – 2011. – Т.84. – Вып. 10. – С. 1721-1728.
- окружением 578. Колякина, Е. В. Комплексы марганца с различным лигандным В метилметакрилата стирола / Е. В. Колякина, полимеризации И Л. Н. Груздева, А. З. Крейдлин, З. А. Штельцер, Д. Ф. Гришин // Известия РАН. Сер. химическая. - 2017. - №6. - C.1078-1087.
- 579. Bamford, C. H. The use of metal cyclopentadienyl and carbonyl derivatives activated by halogen com pounds as polymerization initiators/ C. H. Bamford, C. A. Finch // Z. Naturforsch. – 1962. – V.17b. – P.500-501.
- 580. Mayo, F. R. The dimerization of styrene / F. R. Mayo // J. Am. Chem. Soc. 1968. V.90. №5. - P.1289-1295.
- 581. Накамура, А. Принципы и применение гомогенного катализа / А. Накамура, М. Цуцуи. М.: Мир, 1983. 231 с.
- 582. Yang, P. F. Holoalkanes as ligands. Spectroscopic and energetic studies of CpMn(CO)<sub>2</sub>XR / P. F. Yang, G. K. Yang // J. Am. Chem. Soc. 1992. V.114. № 17. P.6937-6938.
- 583. Kolyakina, E. V. Polymerization of methyl methacrylate and acrylonitrile in the presence of copper BIAN complex / E. V. Kolyakina, I. D. Grishin, L. N. Gruzdeva, D. F. Grishin // Iranian Polymer Journal. – 2018. – V.27. – №8. – P.599-609.
- 584. Couthouis, J. MALDI-TOF analysis of halogen telechelic poly(methyl methacrylate)s and poly(methyl acrylate)s prepared by atom transfer radical polymerization (ATRP) or single electron transfer-living radical polymerization (SET-LRP) / J. Couthouis, H. Keul, M. Moller // Macromol Chem Phys. – 2015. – V.216. – №17. – P.1791–1800
- 585. Вайсбергер, А. Органические растворители / А. Вайсбергер, Э. Проскауэр, Дж. Риддик, Э. Тупс. М.: ИЛ, 1958. 520 с.
- 586. Мономеры: сборник статей. ч. 1 / Под ред. В. В. Коршака. М.: ИЛ, 1951. 240 с.
- 587. Мономеры: сборник статей. ч. 2 / Под ред. В.В. Коршака. М.: ИЛ, 1953. 270 с.
- 588. Потоловский, Л. А. Получение эфиров метакриловой кислоты и первичных высших спиртов мономеров для производства полиметакрилатных присадок / Л. А. Потоловский, Т. А. Бушуева, Т. М. Боруш, Г. Д. Синицина, Л. А. Акишина // ЖПХ 1980. № 9. С.80.
- 589. Юрьев, Ю. К. Практические работы по органической химии / Ю. К. Юрьев. М.: изд-во московского университета. Вып.II. 1957. С.169.
- 590. Синтезы органических препаратов / Под ред. Б. А. Казанского. М.: ИЛ., 1953. Т.4. 659 с.
- 591. Гороновский, И. Т. Краткий справочник по химии / И. Т. Гороновский, Ю. П. Назарченко, Е. Ф. Некрач. – Киев: Наукова думка, 1974. – 476 с.

- 592. Володарский, Л. Б., Получение и свойства имидазолиниевых солей, содержащих нитрокеильный радикальный центр/ Л. Б. Володарский, В. А. Резников, В. С Кобрин // Журн. орган. хим. 1979. Т.15. №2. С.415-422.
- 593. Zubenko, D. Laser flash photolysis and cidnp studies of steric effects on coupling rate constants of imidazolidine nitroxide with carbon-centered radicals, methyl isobutyrate-2-yl and tert-butyl propionate-2-yl / D. Zubenko, Yu. Tsentalovich, N. Lebedeva, I. Kirilyuk, G. Roshchupkina, I. Zhurko, V. Reznikov, S. R. A. Marque, E. Bagryanskaya // J. Org. Chem. 2006. V.71. №16. P.6044-6052.
- 594. Севастьянова, Т. К. Получение стабильных иминоксильных радикалов 3-имидазолинов / Т. К. Севастьянова, Л. Б. Володарский// Изв. АН СССР Сер. Хим. 1972. №10. С. 2339-2341.
- 595. Журко, И. Ф. Нитроксильные радикалы ряда 3-имидазолина, имидазолидина и пирролидина с объемными заместителями в положениях 2 и 5 гетероцикла: дисс. ... канд. хим. наук: 02.00.03 / Журко Ирина Фридриховна. Новосибирск, 2016. 233 с.
- 596. Кирилюк, И. А. Синтез 2Н-имидазол-1-оксидов и стабильных нитроксильных радикалов на их основе / И. А. Кирилюк, И. А. Григорьев, Л. Б. Володарский // Изв. Акад. АН СССР, Сер. Хим. 1991. № 9. С. 2113-2122.
- 597. Резников, В. А., Ацетат аммония как катализатор конденсации пространственнозатрудненых функционально замещенных гидроксил аминов с кетонами / В. А Резников, Л. Б. Володарский // Изв. РАН. Сер. хим. – 1997. – №9. – С.1654-1658.
- 598. Ивановская, Л. Ю. Масс-спектры производных имидазола. 1. Пространственно затруднённые 3-имидазолин-3-оксиды / Л. Ю. Ивановская, Б. Г. Дерендяев, В. В. Мартин, В. С. Кобрин // Изв. СО АН СССР. Сер. хим. наук. – 1977. – Вып 5. – № 12. – С.136-140.
- 599. Григорьев, И. А. Спектры ЯМР циклических нитронов. 4.Синтез и спектры ЯМР 13С N оксидов и N,N-диоксидов 4H-имидазола / И. А. Григорьев, И. А. Кирилюк, Л. Б. Володарский // Химия гетероцикл. соедин. 1988. №.12. С. 1640-1648.
- 600. Резников, В. А Синтез бифункциональных производных нитроксильных радикалов имидазолина / В. А. Резников, Л. Б. Володарский// Хим. гетероцикл. соедин. 1990. №6. С. 772-778.
- 601. Paulsen, U. Autoxidation of N-hydroxyphenylalkylamines. IV. The formation of Nbenzylidenephenylalkylamine-N-oxides during copper catalyzed autoxidation of beta,Nbis(hydroxy)phenylalkylamines / U. Paulsen, B. Lindeke // Acta. Pharm. Suec. – 1978. – V.15. – P.264-273.
- 602. Kornblum, N. The synthesis of tertiary nitroparaffins / N. Kornblum, R. J Clutter, W. J. Jones // J. Am. Chem. Soc. 1956. V.78. № 16. P.4003-4004.
- 603. Вейганд, К. Методы эксперимента в органической химии. Ч.2. / К. Вейганд. М.: Иностр. лит., 1950. С.122-123.
- 604. Emmons, W. D. The preparations and properties of oxaziranes / W. D. Emmons// J. Am. Chem. Soc. 1957. V.79. №5. P.5739-5744.
- 605. Post, H. W. The reaction of certain orthoesters with aldehydes / H. W. Post //The Journal of Organic Chemistry. 1940. V.05. №3. P.244-249.
- 606. Drefahl, G. Untersuchungen über Stilbene, XLVIII: Synthese von [π-Chrom-tricarbonyl-styryl]-aromaten durch Wittig-Reaktion/ G. Drefahl, H.-H. Hörhold, K. Kühne // Chemische Berichte. – 1965. – V.98. – №6. – P.1826-1830.
- 607. Stowell, J. C. Tert-Alkylnitroso compounds. Synthesis and dimerization equilibriums / J. C. Stowell // J. Org. Chem. 1971. V.36. P.3055–3056.
- 608. Макарова, Л. Г. Методы элементоорганической химии. Ртуть. / Л. Г. Макарова, А. Н. Несмеянов. М.: Наука, 1965. С.69.
- 609. Smith, L. J. Reactions between organomercury compounds and nitrosyl compounds / L. J. Smith, F. L. Taylor // J.Am.Chem.Soc. 1935. V.57. №8. P.2461-2463.
- 610. Синтезы органических препаратов/ Под ред. Б. А. Казанского. М.: Иностр. лит., 1949. Т.2. С.205.

- 611. Grubbs, R. B., One-step synthesis of alkoxyamine for nitroxide- mediated radical polymerization / R. B. Grubbs, J. K. Wegrzyn, Q. Xia// Chem. Commun. 2005. №1. P.80-82.
- 612. Абакумов, Г. А., Свободные радикалы в реакции окисления 1,3-дифенил-3-окситриазена / Γ. А. Абакумов, В. К. Черкасов, Г. А. Разуваев / Докл. АН СССР. – 1971. – Т.197. – №4. – С.823-825.
- 613. I. Brüning, R. Grashey, H. Hauck, R. Huisgen, H. Seid // Org. Synth. 1966. V.46 P.127.
- 614. Артемов, А.Н. Реакции 1,3-диполярного циклоприсоединения η<sup>6</sup>-(арен)хромтрикарбонильных комплексов нитронов со стиролом и η<sup>6</sup>-(стирол)хромтрикарбонилом / А. Н. Артемов, Е. В. Сазонова, Н. Ю. Заровкина // Изв. АН. Сер. Хим. – 2013. – № 6. – С. 1382-1387.
- 615. Артемов, А.Н. Синтез новых η<sup>6</sup>-(арен)хромтрикарбонильных комплексов изоксазолидинов реакцией 1,3-диполярного циклоприсоединения / А. Н. Артемов, Е. В. Сазонова, Е. А. Маврина, Н. Ю. Заровкина // Изв. АН. Сер. Хим. 2012. № 11. С. 2059-2064.
- 616. Потехин, А. А. Своиства органических соединений. Справочник / А. А Потехин. Л.: Химия, 1984. 520с.
- 617. Рабинович, В. А. Краткий химический справочник / В. А. Рабинович, З. Я. Хавин. М. Л.: Химия, 1976. 392с.
- 618. Back, T. G. Chemistry of hindered amines: synthesis and properties of di-t-butylamine and related compounds / T. G. Back, D. H. R. Barton // J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1. – 1977. – №8. – P. 924-927.
- 619. Абакумов, Г. А., Исследование продуктов термического превращения замещенных Nарил-о-хинониминов методом ЯМР / Г. А. Абакумов, Н. О. Дружков, Ю. А. Курский, А. С. Шавырин // Изв. Акад. Наук. Сер. Хим. – 2003. – №3. – С. 682-687.
- 620. Angelici, R. J. Kinetic studies of olefin replacement in cyclopentadienylmanganese-olefindicarbonyl complexes / R. J. Angelici, W. Loewen // Inorg.Chem. – 1967. – V.6. – №4. – P.682-686.
- 621. Antonova, A. B. Vinylidene complexes of transition metals: II. A new method of synthesis of vinylidene complexes. Cymantrene derivatives containing phenylvinylidene ligands / A. B. Antonova, N. E. Kolobova, P. V. Petrovsky, B. V. Lokshin, N. S. Obezyuk, J. Organomet. Chem. 1977. V.137. №1. P.55-67.
- 622. Novikova, L. N. Oxidative dehydrodimerization of manganese vinylidene complexes (η5-C5R5)(CO)(L)Mn=C=CHPh (R = Me, L = CO; R = H, L = PPh3) / L. N. Novikova, M. G. Peterleitner, K. A.Sevumyan, O. V.Semeikin, D. A.Valyaev, N. A. Ustynyuk // Appl. Organomet. Chem. 2002. V.16. №9. P.530-536.
- 623. Колобова, Н. Е. Новый путь синтеза алленилиденовых комплексов марганца / Н. Е. Колобова, Л. Л. Иванов, О. С. Жванко, В. Р. Дерунов, И. И. Чечулина // Изв. АН СССР, Сер. хим. 1982. №11. С.2632-2633.
- 624. Kern, T. Synthesis, crystal structure and charge transfer spectra of dinuclear copper(I) complexes bearing 1,2-bis(arylimino)acenaphthene acceptor ligands // T. Kern, U. Monkowius, M. Zabel, G. Knör // Inorganica Chimica Acta. – 2011. – V.374. – P.632–636.
- 625. Арулин, В. И. Термографический метод исследования кинетики полимеризации в условиях, близких к изотермическим / В. И. Арулин, Л. И. Ефимов // Труды по химии и химической технологии ГГУ.– Горький: Изд-во ГГУ, 1970.– Вып.2. С.74-77.
- 626. Методы анализа акрилатов и метакрилатов/ Под ред. Морозова Л.А. –М.: Химия, 1972. С.211-215.
- 627. Липатов, Ю. С. Справочник по химии полимеров / Ю. С. Липатов, А. Е. Нестеров, Т. М. Гриценко, Р. А. Веселовский. Киев: Наукова думка, 1971. 536 с.
- 628. Кулагина, Т. Г. Термодинамические свойства поли-N-винилпирролидона в области 0-450 К / Т. Г. Кулагина, Б. В. Лебедев // Журн. физ. химии. 1999. Т.73. №5. С. 800-805.
- 629. Смирнова, Н. Н. Химическая термодинамика углеводородных полимеров: дисс. ... д-ра хим. наук: 02.00.04 / Смирнова Наталья Николаевна. Н.Новгород, 2002. 414 с.

- 630. Керрингтон, А. Магнитный резонанс и его применение в химии / А. Керрингтон, Э. Мак-Лечлан. – М.: Мир, 1970. – 447 с.
- 631. Малышев, В. М. Автоматический низкотемпературный калориметр / В. М. Малышев, Г. А. Мильнер, Е. Л. Соркин, В. Ф. Шибакин // Приборы и техн. эксперим. – 1985. – № 6. – С.195-197.
- 632. Varushchenko, R. M. Low-temperature heat capacity of 1-bromperfluorooctane / R. M Varushchenko, A. I. Druzhinina, E. L. Sorkin // J. Chem. Thermodyn. 1997. V.29. №6. P.623-637.
- 633. Honhe, G. W. H. Differential scanning calorimetry / G. W. H. Honhe, W. F. Hemminger, H. F. Flammersheim.–Berlin Heidelberg: Spriger-Verlag, 2003. 298 p.
- 634. Drebushchak, V. A. Calibration coefficient of a heat-flow DSC. Part I. Relation to the Sensitivity of a thermocouple / V. A. Drebushchak // J. Therm. Anal. Calorim. 2004. V.76. №3. P.941-974.
- 635. Тельной, В. И./ В. И. Тельной, К. В. Кирьянов, В. И. Ермолаев, И. Б. Рабинович // Тр. по химии и хим. технологии. Горький: Изд-во ГГУ, 1975. Вып. 4. –С. 109-111.
- 636. Gaussian 94, Revision D.1, Frisch M. J., Trucks G. W., Schlegel H. B., Gill P. M. W., Johnson B. G., Robb M. A., Cheeseman J. R., Keith T., Petersson G. A., Montgomery J. A., Raghavachari K., Al-Laham M. A., Zakrzewski V. G., Ortiz J. V., Foresman J. B., Cioslowski J., Stefanov B. B., Nanayakkara A., Challacombe M., Peng C. Y., Ayala P. Y., Chen W., Wong M. W., Andres J. L., Replogle E. S., Gomperts R., Martin R. L., Fox D. J, Binkley J. S., Defrees D. J., Baker J., Stewart J. P., Head-Gordon M., Gonzalez C., Pople J. A., Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, 1995.
- 637. Mayo, F. R. Chain Transfer in the Polymerization of Styrene: The Reaction of Solvents with Free Radicals / F. R. Mayo // J. Am. Chem. Soc. 1943. V. 65. №12. P. 2324-2329.
- 638. Clay, P. A. Molecular Weight Distributions in Free-Radical Polymerizations. 1. Model Development and Implications for Data Interpretation / P. A. Clay, R. G. Gilbert // Macromolecules. 1995. V.28. №2. P.552-569.
- 639. Vorotyntsev, M. A. Redox properties of titanocene-pyrrole derivative and its electropolymerization / M. A. Vorotyntsev, M. Casalta, E. Pousson, L. Roullier, G. Boni, C. Moise // Electrochimica Acta. 2001. V.46. №26-27. P. 4017-4033.
- 640. ГОСТ 20287 91 Методы определения температур текучести и застывания. Сб. ГОСТов. М.: Стандартинформ, 2006.
- 641. ГОСТ 33-2016 Нефть и нефтепродукты. Прозрачные и непрозрачные жидкости. Определение кинематической и динамической вязкости. М.: Стандартинформ, 2017.
- 642. ГОСТ 25371-97. Нефтепродукты. Расчет индекса вязкости по кинематической вязкости. Сб. ГОСТов. – М.: Стандартинформ, 2006.
- 643. ГОСТ 6794-75. Масло АМГ-10. Технические условия (с Изменениями № 1-5). Сб. ГОСТов. М.: Стандартинформ, 2011.
- 644. Барамбойм, Н. К. Механохимия высокомолекулярных соединений / Н. К. Барамбойм М.: Химия, 1978 – 384 с.
- 645. Maron, S. H. Determination of intrinsic viscosity from one-point measurements / S. H. Maron // J. Appl. Polymer Sci. 1961. V.5. №15. P.282-284.
- 646. Шатенштейн, А. И. Практическое руководство по определению молекулярных весов и молекулярно-весового распределения полимеров / А. И. Шатенштейн, Ю. П. Вырский, Н. А. Правикова, П. П. Алиханов, К. И. Жданова, А. Л. Изюмников. – М., Л.: Химия, 1964. – 188 с.
- 647. Mori, S. Size Exclusion Chromatography / S. Mori, H. G. Barth. Springer: Verlag, Berlin, Heidelberg, 1999. 234 p.
- 648. Рафиков, С. Р. Методы определения молекулярных весов и полидисперсности высокомолекулярных соединений / С. Р. Рафиков, С. А. Павлов, И. И. Твердохлебова. М.: Химия, 1963. 357 с.

- 649. Беленький, Б. Г. Хроматография полимеров / Б. Г. Беленький, Л. З. Виленчик. М.: Химия, 1978. . – 344 с.
- 650. Наканиси, К. Инфракрасные спектры и строение органических соединений / К. Наканиси. М.: Мир, 1965. 216 с.
- 651. Казицына, Л. А. Применение УФ-, ИК-, ЯМР- и масс-спектроскопии в органической химии / Л. А. Казицына, Н. Б. Куплетская. М.: МГУ, 1979. 240 с.
- 652. Слоним, И. Я. ЯМР в полимерах / И. Я. Слоним, А. Н. Любимов. М.: Химия, 1966. 340 с.
- 653. Миронов, В. Л. Основы сканирующей зондовой микроскопии / В. Л. Миронов. Н. Новгород: Институт физики микроструктур РАН, 2004. 110с.
- 654. http://www.netzsch-thermal-analysis.com.

## приложения

**Приложение 1.** <sup>1</sup>Н ЯМР продукта реакции **6** с ДАК в толуоле при 90°С. Темным отмечены линии, соответствующие толуолу. Условия снятия спектра: комнатная температура, растворитель – CDCl<sub>3</sub>.



**Приложение 2.** <sup>1</sup>Н ЯМР продуктов реакции **6** с ПБ в толуоле при 90°С. Условия снятия спектра: комнатная температура, растворитель – CDCl<sub>3</sub>.





пп

3.5

3.0

тп

8.0

8.5

пп

7.0

6.5

7.5

 $\mathbf{m}$ 

6.0

ΠП

5.5

5.0

4.5

4.0

Chemical Shift (ppm)

.....

0

Π

1.0

2.0

2.5

1.5

пΠ

0.5

**Приложение 3.** <sup>1</sup>Н ЯМР спектры ПС, синтезированного в присутствии **6** и ПБ. Температура синтеза 120°С. Конверсия, %: *1*) 17; *2*) 26; *3*) 73. Условия снятия спектров: комнатная температура, растворитель – CDCl<sub>3</sub>.



**Приложение 4.** Хроматограмма (*a*) и масс-спектр (*б*) соединения 7.



**Приложение 5 (а).** <sup>1</sup>Н ЯМР спектр соединения 7. Условия снятия спектров: комнатная температура, растворитель – CDCl<sub>3</sub>.





№ п.п	Мономер	Инициатор (мол.%)	T/°C	<i>t</i> /ч	Конверсия/%	$M_n \times 10^{-3}$	$M_{w} \times 10^{-3}$	Đ
$1^a$		ПБ (1)	90	2.0	90	24.1	61.5	2.55
$2^a$		ПБ (1)	110	1.0	92	18.4	58.9	3.20
3 <sup><i>a</i></sup>		ПБ (1)	120	1.0	91	14.0	49.0	3.50
4 <sup><i>a</i></sup>	СТ	ДАК (1)	70	8.0	100	45.2	225.1	4.98
5 <sup><i>a</i></sup>		ДАК (1)	90	1.3	87	17.6	64.5	3.67
6 <sup><i>a</i></sup>		ДАК (1)	110	4.3	85	15.9	81.4	5.12
$7^a$		ДАК (1)	120	2.0	69	5.8	48.1	8.30
8 <sup>6</sup>	СТ	ДАК (0.8)	70	7.0	84	77.0	246.0	3.20
9 <sup>6</sup>	СТ	ДАК (0.1)	70	20	91	129.0	490.0	3.80
$10^{e}$		ДАК (0.1)	90	20	92	93.0	363.0	3.90
11 <sup>2</sup>		ДАК (0.1)	50	8.0	91	907.5	2722.0	3.00
12 <sup>2</sup>		ДАК (0.1)	70	1.3	74	289.0	1740.0	6.02
13 <sup>2</sup>	MMA	ДАК (0.1)	70	2.0	94	435.0	3293.0	7.57
14 <sup>2</sup>		ДАК (0.1)	90	0.8	95	104.0	594.0	4.12
15 <sup>2</sup>		ДАК (0.1)	110	6.0	100	102.0	496.0	4.88

**Приложение 6.** Молекулярно-массовые характеристики ПС и ПММА, синтезированных в присутствии традиционных инициаторов.

<sup>*a*</sup> [CT]<sub>0</sub> = 8.71 моль/л, [Инициатор]<sub>0</sub> – 1 мол.%, соотношение [CT]<sub>0</sub>: [Инициатор]<sub>0</sub> = 100:1 (строки 1-7); <sup>*б*</sup> [CT]<sub>0</sub> = 8.71 моль/л, [Инициатор]<sub>0</sub> – 0.8 мол.%, соотношение [CT]<sub>0</sub>: [Инициатор]<sub>0</sub> = 1000:8 (строка 8); <sup>*в*</sup> [CT]<sub>0</sub> = 8.71 моль/л, [Инициатор]<sub>0</sub> – 0.1 мол.%, соотношение [CT]<sub>0</sub>: [Инициатор]<sub>0</sub> = 1000:1 (строки 9 и 10);

<sup>2</sup> [MMA]<sub>0</sub> = 9.45 моль/л, [Инициатор]<sub>0</sub> – 0.1 мол.% [MMA]<sub>0</sub>:[Инициатор]<sub>0</sub> = 1000:1 (строки 11-15).

**Приложение 7.** Растворимость нитронов пиразинового ряда в различных растворителях (температура 25°C, 5 мг нитрона на 1 мл растворителя).

Растворитель	CH <sub>3</sub> CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub> CH <sub>3</sub> CH <sub>3</sub> CH <sub>3</sub> O 9
MMA	-	-
СТ	-	-
Ацетон	-	-
Этилацетат	-	-
Ацетонитрил	-	-
H <sub>2</sub> O	+	+/-
$H_2O + ацетон (50:50)$	+/-	+/-
CHCl <sub>3</sub>	+	+
$CH_2Cl_2$	+	+
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	+	+
ДМСО	-	-
ДМФА	+	+/-

Агент	С <sub>s</sub> в среде СТ	С <sub>s</sub> в среде MMA	С <sub>s</sub> среднее значения как агента передачи
	-	_	цепи
$CBr_4$	1.8-13.6	0.1-0.46	2.2
$\mathrm{CCl}_4$	17-300×10 <sup>-4</sup>	0.925-20.11×10 <sup>-4</sup>	0.01
CHCl <sub>3</sub>	$0.41 - 4.0 \times 10^{-4}$	$0.45 - 1.9 \times 10^{-4}$	$0.5 \times 10^{-4}$
$C_{12}H_{25}SH$	13.0-26.0	0.55-0.70	-
бензол	0.01-0.89×10 <sup>-4</sup>	$0.027 - 0.08 \times 10^{-4}$	0.03×10 <sup>-4</sup>
толуол	0.105-2.05×10 <sup>-4</sup>	0.17-0.91×10 <sup>-4</sup>	$0.12 \times 10^{-4}$
<i>п</i> -бензохинон	227-566	5.7	227
ДМФА	0.869-4.0×10 <sup>-4</sup>	-	1×10 <sup>-4</sup>
ДМСО	-	-	0.5×10 <sup>-4</sup>
этилацетат	5.5×10 <sup>-4</sup>	0.10-0.83×10 <sup>-4</sup>	15.5×10 <sup>-4</sup>
триэтиламин	1.4-7.5×10 <sup>-4</sup>	$1.5-8.3 \times 10^{-4}$	7.1×10 <sup>-4</sup>
трипропиламин	24.2×10 <sup>-4</sup>	14.6×10 <sup>-4</sup>	24.2×10 <sup>-4</sup>
Порфириновый комплекс кобальта	_	$3.6 \times 10^{3}$	-
$(CoP)^a$			
<sup><i>а</i></sup> Ссылка [554].			

**Приложение 8.** Константы передачи цепи при полимеризации СТ и ММА в присутствии некоторых агентов [359].

**Приложение 9.** <sup>1</sup>Н ЯМР спектр ПММА (*M<sub>n</sub>*= 18000 Da, *D*=2.10), полученного в присутствии и 2 мол.% ДАК при 70°С в бензоле. V<sub>бензол</sub>: V<sub>MMA</sub>=50:50. Спектр снят в CDCl<sub>3</sub> при 25°С.



Приложение 10. <sup>1</sup>Н ЯМР спектр, снятый в CDCl<sub>3</sub> при 25°С (а) и MALDI-TOF спектр, снятый с использованием DCTB в качестве матрицы и соли натрия (б). ПММА ( $M_n$ = 7200 Da, D=1.46), полученного в присутствии и 2 × 10<sup>-1</sup> M ДАК и 2 × 10<sup>-1</sup> М МНП при 90°С в бензоле. V<sub>бензол</sub>: V<sub>MMA</sub>=50:50.





**Приложение 12.** Спектры MALDI-TOF, ПС (*M<sub>n</sub>*= 3300 Da, *Đ*=1.48), полученного в присутствии и 2 × 10<sup>-1</sup> М ДАК и 2 × 10<sup>-1</sup> М НД при 90°С в бензоле (V<sub>бензол</sub>: V<sub>MMA</sub>=50:50) и продуктов его модификации.

а) спектр снят с использованием DHB в качестве матрицы

б) спектры сняты с использованием DCTB в качестве матрицы и соли серебра.



Таблица. Структуры, соответствующие пикам, приведенным на спектрах MALDI- TOF (приложение 12 а и б) для ПС, полученного в присутствии НД, и продуктов модификации.

Пик	Структура	Теоретическая масса (Da)	Экспериментальная масса (Da)
		DHB	
•	2ДАК+13(СТ)+НД	1653.4	1652.7
	ДАК+14(СТ)+НД	1689.4	1690.3
▼	ДАК+13(CT)+NO-CH <sub>2</sub>	1675.4	1675.4
•	ДАК+15(СТ)	1630.3	1628.3
		DCTB +Ag	
0	2(ДАК)+20(СТ)+Аg	2326.9	2328.6
	ДАК+21(CT)+Ag	2363.0	2365.2
•	2ДАК+19(СТ)+НД+Ад	2385.7	2384.7
•	$19(CT)+C_{20}H_{26}NO+Ag$	2382.7	2384.7
	2(ДАК)+МАН+20(СТ)+Аg	2394.9	2395.1
*	ДАК+19(CT)+CBr <sub>3</sub> - CH <sub>2</sub> +Ag	2496.6	2498.4

**Приложение 13.** Кривые состава сополимеров СТ с ММА полученных при 70°С. Инициатор - ДАК (0.8 мол.%). М<sub>2</sub> и m<sub>2</sub> – содержание ММА в мономерной смеси и в сополимере.



**Приложение 14.** Кривые состава сополимеров ВП с ММА (*a*) и ВП со СТ (*б*) полученных при 60°С (*a*) и 80°С (*б*). Инициатор – ДАК (0.8 мол.%). М<sub>2</sub> и m<sub>2</sub> – содержание N-винилпирролидона в мономерной смеси и в сополимере.



**Приложение 15.** Константы сополимеризации ВП-ММА (60°С) и ВП-СТ (80°С). Инициатор - ДАК (0.8 мол. %).

		ВП-1	MMA	ВП-СТ				
Мото л		Содержание	ФБН, мол.%	Содержание ФБН, мол.%				
меюд	0.0		0.1		0.0		0.1	
	r <sub>1</sub> (ВП)	r <sub>2</sub> (MMA)	r <sub>1</sub> (ВП)	r <sub>2</sub> (MMA)	r <sub>1</sub> (ВП)	r <sub>2</sub> (CT)	r <sub>1</sub> (ВП)	r <sub>2</sub> (CT)
Келена-	0 001+0 01	4 32+0 43	0 001+0 01	4 34+0 48	0 08+0 03	12 3+1 3	0 07+0 02	16 7+1 7
Тюдеша	0.00120.01	1.52=0.15	0.001_0.01	1.5 1=0.10	0.00±0.05	12.5=1.5	0.07±0.02	10.7=1.7
Подогнан- ной кривой	0.04±0.02	4.60±0.45	0.02±0.02	4.14±0.40	0.17±0.05	10.2±1.2	0.13±0.04	14.2±1.4



**Приложение 16.** <sup>1</sup>Н ЯМР спектры блок-сополимеров.

**а)** ПС-б-ПБА-б-ПС, МИ ФБН; **б)** ПС-б-ПВХ-б-ПС, МИ БМФО; **в)** ПС-б-ПВХ-б-ПС, МИ ФБН



**Приложение 16 (продолжение).** <sup>1</sup>Н ЯМР спектры блок-сополимеров.

г) ПС-б-ПВП, МИ ФБН; д) ПС-б-ПВА, МИ ФБН; е) ПС-б-ПВА, МИ БМФО.



**Приложение 16 (продолжение).** <sup>1</sup>Н ЯМР спектры блок-сополимеров.

ж) ПАН-б-ПММА, МИ ПАН2; з) ПАН-б-ПМА, МИ ПАН2; и) ПАН-б-ПС, МИ ПАН2.

Приложение 17. Топография поверхности пленок блок-сополимеров и смесей гомополимеров аналогичного состава.





**Приложение** 18. <sup>13</sup>С ЯМР спектр ПАН, синтезированного в присутствии ФБН (а) и иминобензосемихинонового комплекса кобальта (б).





**Приложение 20.** ИК- спектры Co(ISQ-Me)<sub>2</sub> (1) и продукта взаимодействия комплекса с ДАК (2).



**Приложение 21**. Рентгенограммы исходного Co(ISQ-Me)<sub>2</sub> (*1*) и продукта реакции Co(ISQ-Me)<sub>2</sub> с ДАК при 70°C (*2*).



**Приложение 22**. MALDI-TOF масс-спектры Co (ISQ-Me)<sub>2</sub> (*a*) и продуктов его взаимодействия с ДАК в растворе бензола (*b*) или в MMA-бензоле (1: 1) (*c*).



**Приложение 23**. ИК-спектр продукта, выделенного после полимеризации ММА в присутствии 0.2 мол.% Co(ISQ-Me)<sub>2</sub> и 0.2 мол. % ДАК при 70°С.



**Приложение 24**. Спектр <sup>1</sup>Н ЯМР ПММА (*M<sub>n</sub>*=90000 *Đ*=1.88), синтезированного в присутствии системы Co(ISQ-Me)<sub>2</sub>/ДАК (1/4), концентрация Co(ISQ-Me)<sub>2</sub>=0.025 мол.%, T=70°C.





Приложение 25. ЭСП комплекса и продуктов реакций, полученных в среде MMA (гексан, 25°С). Системы:  $1 - \text{Co}(\text{ISQ-Me})_2, 2 - \text{Co}(\text{ISQ-Me})_2 + \text{CH}_2\text{Cl}_2, 3 - \text{Co}(\text{ISQ-Me})_2 + \text{CCl}_4, 4 - \text{Co}(\text{ISQ-Me})_2 + \text{ЭБИБ}, 5 - \text{Co}(\text{ISQ-Me})_2 + \text{CCl}_4 + \text{Bu}^{\text{t}}\text{NH}_2, 6 - \text{Co}(\text{ISQ-Me})_2 + \text{ЭБИБ} + \text{Ру}.$ 



λ/ нм





**Приложение 27.** ИК-спектры цимантрена, исходного комплекса марганца **33** и продуктов его термолиза при 80°С в среде толуола.



Приложение 28. Электронные спектры поглощения системы: комплекс 37 (0.125 мол. %) и CCl<sub>4</sub> (0.25 мол. %) и продуктов термолиза при 100°C в среде толуола. Время термолиза, ч: *1* – 0, *2* – 1.5, *3* – 3, *4* – 15.



Приложение 29. ИК-спектры комплекса 37 (0.125 мол. %) и продуктов его термолиза в присутствии CCl<sub>4</sub> (0.25 мол. %) и без него в среде толуола при T=100°C. (Спектры сняты в матрице KBr).



**Приложение 30.** Вольтамперограмма 5×10<sup>-3</sup> моль/л раствора комплекса (dpp-BIANCuCl)<sub>2</sub> в 1,2-дихлорэтане в присутствии 0.5 моль/л растворе Bu<sub>4</sub>NPF<sub>6</sub>, зарегистрированная на дисковом Pt-электроде. Скорость развертки потенциала 100 мBc<sup>-1</sup>.



**Приложение 31.** Некоторые характеристики растворов ММА и АН в присутствии (dpp-BIANCuCl)<sub>2</sub> в разных условиях.

№	Мономер	Раство- ритель <sup>а</sup>	Актива- тор	Цвет при 25°С	Цвет при –196°С	Переход -196/ °С
1	MMA	_	_	желтый	голубой	+
2	MMA	—	t-BuNH <sub>2</sub>	желто-зеленый	желто-зеленый	—
3	MMA	—	Et <sub>2</sub> NH	зеленый	бесцветный	+
4	MMA	—	Et <sub>3</sub> N	бесцветный	голубой	+
5	MMA	—	$C_6H_8O_6$	желто-зеленый	светло-голубой	+
6	MMA	—	Ру	голубой	голубой	—
7	AH	бензол	—	светло-коричневая	ярко-розовая	+
8	AH	бензол	t-BuNH <sub>2</sub>	светло-коричневый	светло-коричневый	—
9	AH	бензол	Et <sub>2</sub> NH	желто-коричневый	красный	+
10	AH	бензол	Et <sub>3</sub> N	рыжий	фуксия	+
11	AH	бензол	$C_6H_8O_6$	рыжий	малиновый	+
12	AH	бензол	Bipy	желто-коричневый	желто-коричневый	_

<sup>*a*</sup> V(AH):V(растворитель) = 1:2,  $C_6H_8O_6$  – аскорбиновая кислота.
Приложение 32. Кривые ММР ПАН, синтезированного в присутствии 1.25×10<sup>-3</sup> моль/л (dpp-BIANCuCl)<sub>2</sub>, 1.25×10<sup>-2</sup> моль/л CCl<sub>4</sub>, и 5×10<sup>-2</sup> моль/л Et<sub>3</sub>N. при 90°С в различных растворителях. V(AH):V(растворитель)= 1:2. Растворитель: *1*− бензол, *2* − ДМФА, *3* − ДМСО.



**Приложение 33.** Спектр MALDI-TOF для образца ПАН, синтезированного в присутствии  $5 \times 10^{-3}$  моль/л (dpp-BIANCuCl)<sub>2</sub>,  $1.25 \times 10^{-2}$  моль/л CCl<sub>4</sub> и  $5 \times 10^{-2}$  моль/л триэтиламина.  $M_n = 9.8$  kDa, D = 1.68.



**Приложение 34.** Исследование взаимодействия между (dpp-BIANCuCl)<sub>2</sub> и аминами.

эксперименты проводились В бензольном 25°C. Модельные растворе при  $(dpp-BIANCuCl)_2$  растворяли в бензоле  $(2.5 \times 10^{-5} \text{ моль} \times \pi^{-1})$ , помещали в 10-миллиметровую кювету и регистрировали исходные УФ-спектры. После этого необходимое количество амина (до концентрации 5-10<sup>-2</sup> моль×л<sup>-1</sup>) добавляли в кювету с помощью микрошприца с последующей регистрацией спектра. Спектры поглощения образующихся комплексов меди, представлены ниже, имеет серию электронных переходов ниже 370 нм и дополнительно наблюдается поглощение в видимой области спектра (таблица). Полосы поглощения на более коротких длинах волн относятся к внутрилигандным переходам (IL) с участием сопряженной рэлектронной системы иминоаценафтенового лиганда (переходы  $\pi \rightarrow \pi^*$  и  $n \rightarrow \pi^*$ ). Полосы на длинах волн выше 400 нм соответствуют переносу заряда от металла к лиганду (MLCT) и переносу заряда от лиганда к металлу (LMCT) (переходы  $d \rightarrow \pi^*$  и  $\pi \rightarrow d^*$ ). Полученные результаты показывают, что введение амина приводит к исчезновению адсорбции в видимой области, типичной для MLCT к dpp-BIAN-лиганду. Этот факт может быть обусловлен образованием комплексов меди с исследуемыми аминами и разложением исходного комплекса (dpp-BIANCuCl)<sub>2</sub>. Наблюдаемый гиперхромный эффект для полос при 250-350 нм, соответствующих переходам  $\pi \rightarrow \pi^*$  и  $n \rightarrow \pi^*$  для комплексов меди с аминами, однозначно подтверждает это предположение. Следует отметить, что в области коротковолновой полосы поглощения (275 нм) наблюдается также незначительный батохромный эффект в случае введения аминов в субстрат, что наиболее ярко проявляется для диэтиламина (таблица).



N⁰	Комплекс	Амин	$\lambda_{max}$ (nm)
1	(dpp-BIANCuCl) <sub>2</sub>	-	275
2		-	326
3		-	437
4	(dpp-BIANCuCl) <sub>2</sub>	t-BuNH <sub>2</sub>	276
5		t-BuNH <sub>2</sub>	309
6		t-BuNH <sub>2</sub>	419
7	(dpp-BIANCuCl) <sub>2</sub>	Et <sub>2</sub> NH	279
8		Et <sub>2</sub> NH	419
9	(dpp-BIANCuCl) <sub>2</sub>	Et <sub>3</sub> N	276
10		Et <sub>3</sub> N	419

**Рисунок.** Электронные спектры поглощения **Таблица.** (dpp-BIANCuCl)<sub>2</sub> и продуктов его реакции с аминами в бензоле при 25°С.

Габлица. Основные полосы поглощения (dpp-BIANCuCl)<sub>2</sub> и продуктов его реакции с аминами в бензоле при 25°C.

## БЛАГОДАРНОСТИ

Сотрудникам ИМХ РАН:

чл.-корр. РАН И. Л. Федюшкину, чл.-корр. РАН. В. К. Черкасову, д.х.н. А.И. Поддельскому, к.х.н. М. А. Лопатину, к.х.н. М. А. Батенькину.

Сотрудникам НИОХ СО РАН: к.х.н. И. А. Кирилюку.

Сотруднику ИНЭОС РАН: д.х.н. Н. А. Устынюку.

Сотрудникам ННГУ:

д.х.н. Н. Н. Смирновой, к.х.н. В. И. Фаерману, к.х.н. А. А. Щепалову, д.х.н. А. В. Маркину, к.х.н. С. С. Сологубову, к.х.н. Ю. Б. Малышевой, к.х.н. Е. С. Щегравиной, вед. инж. Е. В. Сазоновой, начальнику-кварцедуву Р. А. Гусейнову, всем сотрудникам кафедры химии нефти (нефтехимического) синтеза, студентами и аспирантам, выполнявшим работы в рамках проблематики диссертации под непосредственным руководством автора.