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

Aigh

АЛЫЕВА АЛИСА БИНЯМИНОВНА

СОПРЯЖЕННЫЕ ДИНИТРОНЫ ГЛИОКСАЛЕВОГО РЯДА КАК РЕГУЛЯТОРЫ РАДИКАЛЬНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ВИНИЛОВЫХ МОНОМЕРОВ

 1.4.7. – Высокомолекулярные соединения
1.4.3. – Органическая химия (химические науки)

Диссертация на соискание ученой степени кандидата химических наук

Научные руководители:

член-корреспондент Российской академии наук, доктор химических наук, профессор Гришин Дмитрий Федорович

доктор химических наук, доцент Колякина Елена Валерьевна

Нижний Новгород – 2022

оглавление

список (СОКРАЩЕНИЙ	Стр. 4
введени	E	6
ГЛАВА 1.	ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР	15
1.1.	Особенности, классификация и практическое применение	15
	процессов обратимо-дезактивируемой радикальной	
	полимеризации	
1.2.	Обратимо-дезактивируемая радикальная полимеризации с	28
	участием стабильных нитроксильных радикалов	
1.3.	Нитроны как источники нитроксилов и алкоксиаминов в	39
	процессах обратимо-дезактивируемой радикальной	
	полимеризации	
1.4.	Нитроксильные радикалы и их предшественники в синтезе	47
	макромолекул сложной архитектуры	
1.5.	Заключение	56
ГЛАВА 2.	ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ	57
2.1	Подготовка исходных веществ	57
2.2	Методика эксперимента	62
2.3	Анализ полимеров и динитронов	63
ГЛАВА 3.	РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ	67
3.1.	Радикальная полимеризация стирола в присутствии α-	67
	динитронов	
3.1.1.	Выбор условий полимеризации стирола в присутствии	67
	сопряженных динитронов	
3.1.2.	Особенности влияния динитронов на процесс полимеризации	71
	стирола при относительно низкой температуре	
3.1.3.	Синтез полистирола в присутствии динитронов в	81
	высокотемпературном режиме	
3.1.4.	Пост-полимеризация с участием алкоксиаминов,	87

синтезированных в присутствии динитронов

- **3.2.** Сопряженные динитроны в гомо- и сополимеризации 91 метилметакрилата
- **3.2.1.** Закономерности гомополимеризации метилметакрилата в 91 присутствии динитронов глиоксалевого ряда
- **3.2.2.** Влияние сомономеров на процесс полимеризации 94 метилметакрилата с участием динитронов
- 3.2.3. Синтез блок-сополимеров на основе полиметилметакрилата 114
- 3.3. Исследование строения и термической стабильности 123 полистиролов, полученных в присутствии сопряженных αдинитронов
- **3.3.1.** Модификация, исследование состава и строения 125 полистирола, синтезированного в присутствии динитронов
- **3.3.2.** Термическая стабильность полистиролов, синтезированных с 142 участием динитронов, и модифицированных продуктов
- 3.4. Гидродинамические и конформационные характеристики 145 макромолекул полистирола, полученных на основе сопряженных динитронов
- 3.5. Изучение температуры стеклования полистиролов, 157 синтезированных с участием α-динитронов

выводы	161
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ	162

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ

AMRP – Aminoxyl-Mediated Radical Polymerization

ATRP – Atom Transfer Radical Polymerization

AGET ATRP – Activators Generated by Electron Transfer ATRP

ICAR ATRP - Initiators for Continuous Activator Regeneration ATRP

CuAAC – Азид-алкиновое циклоприсоединение в присутствии медь-содержащих катализаторов

DCTB – транс-2-[3-(4-трет-бутилфенил)-2-метил-2-пропенилиден]малонитрил

DHB – 2,5-дигидроксибензойная кислота

Dispolreg 007 – 3-(((2-цианопропил-амино)-2,2-диметил-3-фенил-

2)окси)(циклогексил)пропанонитрил

DPAIO – 2,2-дифенил-3 - фенилимино-2,3-дигидроиндол-1-илоксилнитроксил

DTP – Degenerative Transfer Processes

ESARA - the exchange of substituents between alkoxyamines and RAFT agent

ESCP – Enhanced Spin Capturing Polymerization

MONAMS – N-трет-бутил-N-1-диэтилфосфоно-2,2-(диметилпропил)-0,1-

метоксикарбонилэтилгидроксиламин

N – 4,5,5-триметил-2,2-диэтил-2,5-дигидроимидазол-1-оксил

NMRC - Nitrone-mediated Radical Coupling

NMRP - Nitroxide Mediated Radical Polymerization

OMRP – Organometallic Mediated Radical Polymerization

RAFT – Reversible Addition Fragmentation Chain Transfer

RDRP – Reversible-Deactivation Radical Polymerization

SARA ATRP – Supplementary Activator and Reducing Agent ATRP

SG1 – N-*трет*-бутил-N-[1-диэтилфосфоно-(2,2-диметилпропил)]нитроксила

SFRP – Stable Free Radical Polymerization

SR&NI ATRP – Simultaneous Reverse and Normal Initiated ATRP

35Q – 3,5-ди-трет-бутилбензохинон

АА – алкоксиамин

АН – акрилонитрил

БА – бутилакрилат

БДН – N,N – ди-трет-бутилглиоксальдинитрон

- ВА винилацетат
- ВАА высокомолекулярный алкоксиамин
- ВП винилпирролидон
- ВХ винилхлорид
- ГПХ гель-проникающая хроматография
- ДАК динитрил азоизомасляной кислоты
- ДМПО 5,5-диметилпирролин-1-оксид
- ДМСО диметилсульфоксид
- $\mathbf{\mathbf{\mathcal{H}}}$ динитрон
- ДСК дифференциальная сканирующая калориметрия
- $\mathbf{Д}\mathbf{\Phi}\mathbf{H} C, N$ -дифенилнитрон
- КРП контролируемая радикальная полимеризация
- **МДН** N, N-диметилглиоксальдинитрон
- ММ молекулярная масса
- ММА метилметакрилат
- ММР молекулярно-массовое распределение
- ПАН полиакрилонитрил
- ПБ пероксид бензоила
- ПВ поливинилхлорид
- ΠC полистирол
- ПХМС полихлорметилстирол
- $\Pi \Im \Gamma$ полиэтиленгликоль
- РП радикальная полимеризация
- СТ стирол
- ТГА термогравиметрический анализ
- ТЕМПО 2,2,6,6-тетраметил-1-пиперидиноксил
- ФБН *С*-фенил-*N-трет*.-бутилнитрон
- **ФДН** N,N дифенилглиоксальдинитрон

введение

Актуальность темы исследования. Химические превращения с участием радикальных частиц являются одним из краеугольных камней органической химии и химии полимеров. При этом в последние годы свободным радикалам отводится особая роль в направленном синтезе высокомолекулярных соединений, включая макромолекулы с заданным комплексом свойств и характеристик, а также наноразмерные полимерные структуры. Неслучайно одно из наиболее ярких достижений полимерной химии последних лет, существенно расширивших её возможности в плане макромолекулярного дизайна и получения новых связано с открытием методов полимерных материалов, контролируемой радикальной полимеризации или полимеризации с обратимой дезактивацией (в англоязычной литературе «Reversible-Deactivation Radical Polymerization», RDRP). Развиваемые в настоящее время методы RDRP органично объединяют в себе свободно-радикальной достоинства традиционной полимеризации И преимущества живой ионной полимеризации. В целом методы RDRP, включая радикальную полимеризацию с переносом атома, полимеризацию с обратимой передачей цепи по механизму присоединения-фрагментации и радикальную полимеризацию в присутствии нитроксильных радикалов (Nitroxide Mediated Radical Polymerization, NMRP) существенно расширяют область практического применения радикальных реакций, в том числе способствуют достижению высокой степени контроля над молекулярно-массовыми характеристиками полимеров, а также позволяют получать многофункциональные макромолекулы с определенным составом и топологией. Так, указанные направления RDRP создали надежный фундамент для развития эффективных методов синтеза (гипер)разветвленных, звездчатых, циклических и сетчатых макромолекул с новыми свойствами и функциональными возможностями, которые представляют несомненный интерес в плане применения в биомедицине, микроэлектроники и других высокотехнологичных отраслях экономики.

Особая роль среди перечисленных способов RDRP принадлежит полимеризации с участием стабильных нитроксильных радикалов в условиях

обратимого ингибирования. Данный метод относится к числу наиболее изученных и эффективных направлений обратимо-дезактивируемой радикальной полимеризации и обладает рядом существенных преимуществ по сравнению с другими методами RDRP, среди которых отсутствие трудоемких дополнительных стадий очистки получаемой продукции от каталитических систем и агентов обратимой передачи цепи. Вместе с тем NMRP процессам, как и ряду других направлений обратимо-дезактивируемой радикальной полимеризации, присущи некоторые недостатки: низкие скорости полимеризации, избирательность систем по отношению к мономерному составу, необходимость осуществления каскадных получения синтетических методик как для контролирующих агентов полимеризации и многофункциональных инициаторов, так и на стадии создания макромолекул сложной архитектуры и др. Несомненно, что один из путей преодоления указанных недостатков связан с поиском новых регуляторов элементарных стадий радикальных реакций, лежащих В основе синтеза полимеров.

В этой связи, разработка новых эффективных регуляторов радикальных процессов на основе органических соединений, позволяющих проводить полимеризацию широкого круга мономеров в контролируемом режиме, а также осуществлять направленную модификацию топологии макромолекул, является весьма актуальной задачей органической химии и синтетической химии полимеров.

Степень разработанности темы исследования. Анализ литературных источников по полимеризации виниловых мономеров в присутствии стабильных нитроксильных радикалов свидетельствует о существенном развитии данного направления в последние десятилетия. В частности, рассматривая исторический указанного направления, следует отметить пионерские аспект ЭВОЛЮЦИИ исследования M. Georges с коллегами по полимеризации стирола (СТ) в 2,2,6,6-тетраметил-1-пиперидиноксила (TEMIO), присутствии анализ кинетических особенностей указанных процессов группами Т. Fukuda и Н. Fischer, прорывные исследования групп С. J. Hawker и P. Tordo, заключающиеся в

разработке нитроксила SG1 (N-трет-бутил-N-[1-диэтилфосфоно-(2,2-диметилпропил)]нитроксила) и алкоксиаминов на его основе, которые позволили существенным образом повысить скорость контролируемой полимеризации СТ и способных полимеризоваться в присутствии расширить круг мономеров, разработки нитроксилов, a также испанских ученых, предоставившие возможность для осуществления контролируемой радикальной полимеризации метилметакрилата (MMA) в присутствии алкоксиамина Dispolreg 007 (3-(((2цианопропил-2)окси)(циклогексил)амино)-2,2-диметил-3-фенил-пропанонитрила). Особого внимания заслуживают работы российских ученых под руководством Д.Ф. Гришина, В.Б. Голубева и М.Ю. Заремского, а также зарубежных коллег (С. Detrembleur, R.C. Barner-Kowollik), связанные с образованием нитроксильных радикалов непосредственно В полимеризационной среде (in situ) ИЗ соответствующих прекурсоров: нитронов, нитрозосоединений, аминов и других источников. Данный подход существенно расширил спектр мономеров, склонных к полимеризации в режиме «живых» цепей в присутствии нитроксилов, и способствовал разработке методов получения А-В-А блок-сополимеров, а также позволил осуществить процесс контролируемого синтеза в более мягких температурных условиях, приближенных к промышленным режимам. Несмотря достаточную степень разработанности направления NMRP И in на situ полимеризации в присутствии коммерчески доступных соединений, на данный эффективных момент отсутствуют сведения об способах формирования макромолекул определенной топологии, В частности разветвленных И звездообразных структур, в условиях радикальной полимеризации по механизму обратимого ингибирования. Известные в настоящий момент способы синтеза разветвленных макромолекул при участии нитроксилов и спиновых ловушек являются достаточно сложными и состоят из нескольких последовательных этапов. Таким образом, проблема расширения области практического применения нитроксильных радикалов и их источников в химии полимеров, в том числе в плане синтеза макромолекулярных структур различной топологии остается актуальной. Тенденция развития указанного подхода должна заключаться в

поиске новых достаточно доступных и эффективных способов формирования макромолекул сложной архитектуры в присутствии относительно недорогих по себестоимости органических агентов.

В связи с этим основная цель диссертационной работы заключалась в развитии методики синтеза высокомолекулярных алкоксиаминов на основе сопряженных динитронов глиоксалевого ряда как новых регуляторов NMRP, установлении закономерностей полимеризации виниловых мономеров в их присутствии и разработке эффективного одностадийного способа формирования функциональных (со)полимеров, в том числе разветвленных макромолекулярных структур с заданным строением, на их основе.

В соответствии с поставленной целью представлялось целесообразным решить следующие задачи:

- осуществить синтез высокомолекулярных алкоксиаминов на базе αдинитронов глиоксалевого ряда (N,N – диметилглиоксальдинитрон, N,N – ди-*трет*-бутилглиоксальдинитрон, N,N – дифенилглиоксальдинитрон) И оценить их влияние на радикальную гомополимеризацию стирола и метилметакрилата, а также сополимеризацию метилметакрилата с участием небольшого количества второго сомономера (стирола, винилацетата или результативность акрилонитрила), включая контроля кинетических параметров полимеризации молекулярно-массовых И характеристик полимеров;
- выявить особенности протекания процессов (со)полимеризации, роль природы сомономеров и температурных условий на закономерности (со)полимеризации в присутствии высокомолекулярных алкоксиаминов, формируемых *in situ* на основе динитронов;
- разработать эффективные методы проведения пост-полимеризации и блоксополимеризации с участием алкоксиаминов на базе исследуемых динитронов, в том числе с целью установления «живого» характера процессов гомо- и сополимеризации с участием указанных выше динитронов;

- провести модернизацию способов модификации высокомолекулярных алкоксиаминов, синтезированных в присутствии динитронов глиоксалевого ряда, для увеличения термостойкости макромолекул;
- исследовать состав и структуру макромолекул, синтезированных на основе α-динитронов, методом ЯМР-спектрометрии, а также определить расположение нитроксильного фрагмента в полимерной цепи путем проведения термолиза и модификации макромолекул в сочетании с их анализом методом MALDI-TOF;
- оценить влияние условий синтеза полистирола с участием динитронов на конформационные и гидродинамические свойства макромолекул, определить их топологию;
- провести анализ теплофизических свойств (температуры стеклования и термической стабильности) полимеров, полученных в присутствии динитронов глиоксалевого ряда.

Объекты и методы исследования. Основными объектами исследования являлись стирол и метилметакрилат как модельные мономеры в процессах контролируемой радикальной полимеризации. В качестве сомономеров при изучении особенностей сополимеризации ММА использовали СТ, винилацетат (ВА) и акрилонитрил (АН). Источниками стабильных нитроксильных радикалов, образующихся в *in situ* процессах NMRP, служили сопряженные динитроны различного строения: N,N – диметилглиоксальдинитрон (МДН), N,N – ди-*mpem*-бутилглиоксальдинитрон (БДН) и N,N – дифенилглиоксальдинитрон (ФДН). Инициатором радикальной полимеризации был выбран динитрил азоизомасляной кислоты (ДАК). В качестве модифицирующих агентов концевых групп макромолекул использовали ДАК, четырехбромистый углерод, додецилмеркаптан ($C_{12}H_{25}SH$), 4,5,5-триметил-2,2-диэтил-2,5-дигидроимидазол-1-оксил (N) и 3,5-дитрет-бутилбензохинон (**35Q**).

Для решения поставленных задач применяли синтетические методы органической химии и химии полимеров, а также различные физико-химические методы анализа и исследования органических соединений и макромолекул.

Процесс полимеризации в присутствии динитронов (ДН) глиоксалевого ряда осуществляли в массе мономера либо в растворе диметилсульфоксида при отсутствии кислорода воздуха в широком интервале температур (70-130°С). Очистку полимеров осуществляли путем многократного переосаждения по известным методикам. Кинетические данные (со)полимеризации получены на основании гравиметрического анализа образцов полимеров. Молекулярномассовые характеристики (со)полимеров оценивали методами вискозиметрии и гель-проникающей хроматографией (ГПХ), состав (со)полимеров исследовали, ЯМР-спектроскопию и времяпролетную масс-спектрометрию используя С источником МАЛДИ (MALDI-TOF анализ). Анализ теплофизических свойств полимеров проводили методами дифференциальной сканирующей калориметрией (ДСК) и термогравиметрией (ТГА), гидродинамические и конформационные (ПC) характеристики макромолекул полистирола определяли, используя динамическое и статическое рассеяние света, а также на основании данных вискозиметрического анализа.

Научная новизна и практическая значимость. В представленной научноквалификационной работе *впервые*:

- предложены в качестве регуляторов гомополимеризации СТ и сополимеризации ММА с малыми количествами второго сомономера (СТ, ВА и АН) сопряженные динитроны глиоксалевого ряда: МДН, БДН и ФДН. Изучен ряд факторов (концентрационные и температурные параметры процесса, влияние растворителя и строения ДН) и рекомендованы наиболее оптимальные условия проведения обратимо-дезактивируемой радикальной полимеризации с участием α-динитронов;
- разработаны методики синтеза высокомолекулярных алкоксиаминов (ВАА) на основе α-динитронов, а также их модификации и термолиза, позволяющие одновременно устанавливать положение нитроксильного фрагмента ВАА и повышать термостойкость макромолекул;
- на основании исследования температуры стеклования и гидродинамических характеристик полимеров, полученных с участием динитронов, показано,

что путем варьирования концентрации используемых ДН, как акцепторов активных радикалов, возможно формирование звездообразных макромолекул.

Практическая значимость работы состоит в том, что предложенный подход *in situ* формирования ВАА на базе динитронов глиоксалевого ряда, не только вносит существенные дополнения в развитие теоретических основ процессов обратимо-дезактивируемой радикальной полимеризации, HO И расширяет возможности практического применения, ee В частности, предложен одностадийный способ синтеза звездообразных полимеров на основе αдинитронов.

На защиту выносятся следующие положения:

- реализация гомополимеризации СТ и ММА, а также сополимеризации ММА в присутствии малого количества второго сомономера (СТ, АН) с участием α-динитронов в условиях обратимо-дезактивируемой радикальной полимеризации. Результаты исследований кинетических закономерностей и молекулярно-массовых характеристик полимеров, синтезированных в присутствии ДН;
- разработка методик реинициирования гомополимеризации и блоксополимеризации с участием ВАА на базе ДН;
- систематический анализ теплофизических свойств, конформационных и гидродинамических характеристик макромолекул, полученных с участием динитронов глиоксалевого ряда, позволяющий определять разветвленную структуру полимеров;
- синтез высокомолекулярных алкоксиаминов на основе α-динитронов, проведение модернизации способов модификации и термолиза ВАА, которые позволяют одновременно обеспечить установление их строения и увеличить термостабильность.

Личный вклад автора. Диссертантом лично получены все данные по синтезу полимеров в присутствии динитронов глиоксалевого ряда, а также их модификации, проведен анализ литературных данных. Автор принимал непосредственное участие в анализе, обработке, обсуждении всех полученных результатов физико-химическими методами, а также в подготовке публикаций в виде тезисов докладов на научных конференциях и оригинальных статей.

Обоснованность и достоверность полученных результатов обеспечены комплексным подходом проведения экспериментальных исследований: синтезом макромолекул по известному подходу, широким использованием разнообразных современных физико-химических методов анализа полученных образцов, а также подтверждается высокой сходимостью и воспроизводимостью проведённых экспериментов и согласованностью данных, полученных разными методами.

Апробация работы и публикации. По теме диссертационной работы опубликовано более 20 работ, в том числе 6 статей в рецензируемых журналах. Результаты исследований обсуждены на научных конференциях международного, всероссийского и региональных уровней, в том числе: IV и V Всероссийских конференциях «Теоретические и экспериментальные исследования процессов синтеза, модификации и переработки полимеров» (Уфа, 2016 и 2017), Modern Problems of Polymer Science (Saint-Petersburg, 2016, 2019, 12th и 15th International conferences of young scientists on chemistry "Mendeleev-2016" и "Mendeleev-2019" (Saint-Petersburg, 2016 и 2019), Х Международной конференции молодых учёных по химии «МЕНДЕЛЕЕВ-2017» (Санкт Петербург, 2017), XXIV и XXV Международных конференциях студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов-2017» и «Ломоносов-2018» (Москва, 2017 и 2018), Седьмой Всероссийской Каргинской конференции «Полимеры-2017» (Москва, 2017), European Polymer Congress, EPF 2019 (Heraklion, Crete, 2019), International Conference "Materials science of the future: research, development, scientific training" (Nizhny Novgorod, 2019) и др.

Диссертационная работа выполнена при поддержке грантов Российского фонда фундаментальных исследований (проекты №17-03-00498 и №20-03-00150).

Объем и структура диссертационной работы. Диссертационная работа изложена на 183 страницах машинописного текста и состоит из введения, трех глав (литературный обзор, экспериментальная часть, результаты и их

обсуждение), выводов и списка цитируемой литературы, включающего 188 наименований. Работа содержит 42 рисунка и 17 таблиц.

Соответствие диссертации паспорту специальности. Диссертационная работа по своим целям, задачам, содержанию, научной новизне и методам исследования соответствует пунктам 1-3 паспорта специальности 1.4.7. – высокомолекулярные соединения, а также пунктам 1 и 3 паспорта специальности 1.4.3. – органическая химия, химические науки.

Благодарности. Автор выражает благодарность ведущему инженеру Сазоновой Е.В. за помощь в синтезе исследуемых в работе динитронов, д.х.н. Гришину И.Д. за проведения анализа полимеров методом MALDI-TOF массспектрометрии, ведущему инженеру Лизякиной О.С. за помощь в проведении исследований молекулярно-массовых характеристик полимеров методом ГПХ, д.х.н., профессору Маркину А.В. и к.х.н. Сологубову С.С. за изучение полимерных образцов методом ТГА, к.х.н., доценту Малышевой Ю.Б. и к.х.н. Щегравиной Е.С. за помощь в проведении ЯМР-исследований, к.х.н. Захарычеву Е.А. за содействие в изучении образцов методами динамического и статического светорассеяния, начальнику стеклодувной мастерской Гусейнову Т.А. за изготовление химической стеклянной посуды, а также всему коллективу кафедры химии нефти (нефтехимического синтеза) за дружелюбное отношение и поддержку.

Особую благодарность выражаю д.х.н., доценту Колякиной Е.В. за всестороннюю помощь на всех этапах выполнения диссертации, включая обсуждение результатов.

ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

В последние десятилетия методы обратимо-дезактивируемой радикальной полимеризации занимают одну из лидирующих позиций в плане получения полимерных материалов с заданными молекулярно-массовыми характеристиками и физико-химическими свойства. В частности, указанный подход RDRP широко используется при получении статистических, градиентных и блок-сополимеров, а также для контроля топологии макромолекул и получении функциональных материалов. С одной стороны, это обусловлено простотой и технологичностью осуществления радикальной полимеризации, с помощью которой синтезируют более половины всех производимых в мире полимеров. С другой стороны, методы обратимо-дезактивируемой радикальной полимеризации позволяют получать функциональные материалы, которые по своим характеристикам превосходят радикальной продукты традиционной полимеризации И представляют несомненный интерес для высокотехнологичных отраслей экономики, включая биоинженерию, медицинскую промышленность, электронику и др. [1-5].

Данный литературный обзор посвящен анализу фундаментальных аспектов обратимо-дезактивируемой радикальной полимеризации. Особый акцент сделан на результаты исследований в области методологии обратимого ингибирования с участием нитроксильных радикалов, полученных в последнее десятилетие, а также использования в синтезе полимеров нитроксильных радикалов, генерируемых *in situ*. В нем приведены результаты системного анализа литературных данных по основным способам синтеза макромолекул с заданной топологией и архитектурой в контролируемом режиме.

1.1. Особенности, классификация и практическое применение процессов обратимо-дезактивируемой радикальной полимеризации

Как отмечалось выше, радикальная полимеризация (**РП**) является основным способом получения синтетических высокомолекулярных соединений в промышленности, что обусловлено методологической простотой реализации данного метода полимеризации, низкой себестоимостью, малой чувствительностью к примесям и возможностью осуществления процесса для

широкого круга мономеров [1, 5, 6]. Вместе с тем, наряду с преимуществами РП обладает существенными недостатками, связанными с высокой реакционной способности свободных радикалов, что приводит к спонтанному повышению скорости полимеризации (гель-эффект), неконтролируемому росту молекулярной массы макромолекул и получению неоднородных полимеров.

Некоторых из указанных недостатков лишена анионная полимеризация. В частности, в середине двадцатого столетия М. Szwarc была предложена концепция «живой» анионной полимеризации, согласно которой активные центры способны сохранять свою активность в течение длительного времени, при этом обрыва переноса цепи практически отсутствуют стадии И ИЛИ ВНОСЯТ незначительный вклад в процесс полимеризации [7, 8]. Макромолекулы, синтезированные методом «живой» анионной полимеризации, характеризуются узким унимодальным молекулярно-массовым распределением (ММР) и четко заданными значениями молекулярных масс (ММ). В то же время необходимость строгого контроля условий проведения реакции полимеризации существенно ограничивает возможности анионной полимеризации в плане синтеза широкого спектра полимеров в промышленном масштабе. С целью решения данных подход обратимо-дезактивируемой проблем был разработан радикальной полимеризации, позволивший объединить преимущества классической «живой» радикальной полимеризации, с одной стороны, И ионной полимеризаций, с другой.

Отличие механизмов RDRP от классических радикальных процессов заключается в том, что необратимая гибель радикалов роста, осуществляемая протекания бимолекулярных реакций диспропорционирования путем ИЛИ рекомбинации двух растущих макрорадикалов, заменяется на обратимую реакцию активного радикала со специально вводимым агентом. Благодаря данному факту, полимерные цепи являются активными на протяжении всего процесса полимеризации и способны к реинициированию в присутствии новой порции мономера (схема 1) [1-4, 9, 10].



где ~ P_n – полимерный радикал, X – регулирующий агент, k_c , k_d , k_p , k_t – константы скоростей рекомбинации, диссоциации, роста и обрыва, соответственно, M – мономер.

Схема 1. Механизм обратимо-дезактивируемой радикальной полимеризации.

Основные критерии, свидетельствующие о реализации процесса в условиях RDRP, отражены на схеме 2.



Схема 2. Основные критерии обратимо-дезактивируемой радикальной полимеризации [3].

Особенности идеального процесса RDRP заключаются в одновременном инициировании всех цепей, наличии обратимого обрыва радикалов роста на различных агентах и отсутствии побочных реакций, в том числе реакций передачи цепи. Данные особенности RDRP выражаются в следующих закономерностях:

- линейной зависимости концентрации мономера от времени в полулогарифмических координатах $\ln(\frac{M_o}{M}) = k_p [P \bullet] \tau$, что свидетельствует о постоянной концентрации активных центров и вырождении явления «гель-эффекта»;

- в линейном возрастании ММ от степени превращения мономера;

- в возобновление полимеризации при добавлении свежей порции исходного мономера, то есть протекание основной реакции в режиме постполимеризации, или синтезе блок-сополимеров при введении порции другого мономера;

- в наличии узкого унимодального молекулярно-массового распределения синтезируемых полимеров (схема 2) [3, 9, 10].

Кроме того, методы RDRP открывают широкие перспективы для синтеза макромолекул сложной архитектуры с контролированной топологией (гребнеобразные, звездообразные И дендритные высокомолекулярные соединения), способствуют целенаправленному формированию композиционной структуры полимеров (статистические, градиентные и блок-сополимеры), создают возможности для осуществления функционализации полимерных материалов (получения макромолекул, содержащих строго определенные концевые или боковые функциональные группы), формирования a также для наноструктурированных полимерных материалов (схема 3) [1-4, 9, 10].



Схема 3. Разновидности макромолекулярного дизайна, синтезированные обратимо-дезактивируемой радикальной полимеризации.

В зависимости от реакции, лежащей в основе перевода активного центра в «спящее» состояние, процессы RDRP можно разделить на две группы (схема 4). К первой группе относится процессы полимеризации, основу которых составляет реакция обратимого обрыва, протекающая за счет взаимодействия растущего радикала с регулирующим агентом. Данный механизм реализуется для процессов с участием стабильных радикалов (Stable Free Radical Polymerization – SFRP), в частности нитроксильных (NMRP) и металлоцентрированных, а также в случае полимеризации с переносом атома (Atom Transfer Radical Polymerization, ATRP). Ко второй группе относятся способы RDRP, в которых перевод цепи из активного состояние происходит процесса, «спящее» за счет протекающего В С вырожденной передачей цепи (Degenerative Transfer Processes – DTP).



Схема 4. Основные механизмы обратимо-дезактивируемой радикальной полимеризации.

В настоящее время наиболее изученными направлениями контролируемого синтеза макромолекул в условиях радикального инициирования являются процессы ATRP, полимеризация по механизму присоединения-фрагментации Reversible Addition Fragmentation Chain Transfer (RAFT) и полимеризация в условиях обратимого ингибирования с участием стабильных нитроксильных радикалов NMRP [4, 11-19].

Реакция полимеризации по механизму **ATRP**, протекающая в присутствии комплексов переходных металлов, представлена на схеме 5.



Схема 5. Mexaнизм Atom Transfer Radical Polymerization.

Широкому развитию данного метода способствовали пионерские исследования М. Sawomoto и К. Matyjazewski [20, 21]. В условиях ATRP пофрагментарный рост цепи обеспечивается за счет образования радикалов роста при окислительно-восстановительной реакции галогенидных комплексов переходных металлов в низшей степени (n) с алкилгалогенидами.

Метод ATRP был успешно использован для синтеза гомо-, сополимеров широкого круга мономеров: СТ, ММА, метилакрилата, ВА, изопрена и АН. Полимеры, полученные в условиях ATRP, характеризуются низкими значениями полидисперсности (~1.1) коэффициентов вплоть до высоких степеней превращения [22-25]. Однако вследствие использования высоких концентраций металлокомплексов как регуляторов полимеризации конечный продукт может быть загрязнен следами металлсодержащего катализатора, что негативно сказывается на физико-химических свойствах полимеров. С целью исключения отрицательного влияния металлокомплексов на продукты полимеризации и усовершенствования метода ATRP в последние десятилетия были предложены новые подходы К синтезу макромолекул: использование непрерывной регенерации активатора за счет инициаторов (Initiators for Continuous Activator

Regeneration ATRP, ICAR ATRP); применение активаторов, генерируемых одноэлектронным переносом (Activators Generated by Electron Transfer ATRP, AGET ATRP); использование одновременно активирующего и восстанавливающего агента (Supplementary Activator and Reducing Agent ATRP, SARA ATRP); совместное применение прямого и обратного инициирования (Simultaneous Reverse and Normal Initiated ATRP, SR&NI ATRP) и др..

Более подробно особенности указанного направления контролируемого синтеза макромолекул освящены в ряде обзорных статей и оригинальных работ [1, 26-32].

Особое внимание следует уделить перспективам и возможностям использования ATRP в промышленности [1, 4, 11-13]. Так, методология ATRP в последнее время применяется для производства различной промышленной продукции такими химическими компаниями как Arkema, L'Oreal, BYK, Evonik, Dionex, PPG, Mitsui, Ciba, Unilever, Kaneka и др..

Процессы ATRP представляют несомненный интерес для синтеза сложных макромолекулярных структур, включая звездообразные полимеры, которые могут модификаторов быть использованы В качестве реологии (загустителей) полимерных растворов, применяемых в нефтяной промышленности, а также при производстве средств личной гигиены [4]. При этом необходимо отметить, что получение указанных звездообразных полимеров проводят с использованием дорогостоящих соединений (инициаторов сложно синтезированных И И катализаторов), причем в несколько стадий, требующих точного подбора условий проведения полимеризации с целью достижения максимального выхода конечного полимерного продукта (схема 6) [33, 34].



Схема 6. Способ синтез звездообразного полимера методом Atom Transfer Radical Polymerization [34].

Кроме того, как уже указывалось выше, существенным недостатком метода АТRP является наличие следов катализатора в конечном продукте, избавление от которого достаточно трудоемкий и затратный процесс. Наряду с этим немаловажным отрицательным моментом является окисление катализатора в присутствии кислорода воздуха и, как следствие, снижение его эффективности.

способ осуществления Другой указанный выше полимеризации В контролируемом режиме заключается в использование агентов-передатчиков (дитиоэфиров, ксантанатов, дитиокарбаматов и т.п.), позволяющих осуществлять полимеризацию широкого круга мономеров по механизму присоединения фрагментации (**RAFT**). Указанная технология позволяет синтезировать полимеры с заданной молекулярной массой и узким ММР на основе широкого круга реакционноспособными мономеров концевыми группами, которые С В дальнейшем целенаправленно модифицировать можно ДЛЯ получения макромолекул сложной архитектурой [35, 36]. Определяющим фактором выбора

RAFT-агента является его активность в процессе полимеризации. Большее количество актов передачи цепи приводит к усреднению длин полимерных цепей и к сужению MMP макромолекул [35].

Механизм RAFT полимеризации начинается со стандартной стадии инициирования, участием традиционных С радикальных инициаторов. Образовавшийся свободный радикал взаимодействует с молекулами мономерами и образует растущую полимерную цепь (Pn•), которая в свою очередь вступает в реакцию с RAFT-агентом. Таким образом, в системе образуется короткоживущий интермедиат, посредством которого осуществляется обмен растущими полимерными радикалами (схема 7).



Схема 7. Mexaнизм Reversible Addition Fragmentation Chain Transfer.

RAFT полимеризация за последние десятилетия нашла применение в области промышленных исследований и разработок в таких компаниях, как Solvay (Родия), DuPont, Lubrizol, Arkema, Henkel, 3M, Continental, DSM, Dulux, BYK, L'Oréal, Sika и Unilever. Одним из первых коммерческих применений технологии RAFT, разработанной CSIRO совместно с Dulux Australia, стала краска с улучшенной текучестью, адгезией, стойкостью к истиранию и долговечностью. В последние годы CSIRO с применением указанной технологии добилась прогресса в синтезе полимеров, перспективных в плане применения при производстве средств личной гигиены, в биомедицинской области, электронике и др. [4, 14-16].

Технология RAFT имеет ряд существенных достоинств: высокие скорости полимеризации, четко заданные молекулярно-массовые характеристики макромолекул, возможности осуществления макромолекулярного дизайна и т.п..

Так, в исследовании J. Li. C сотрудниками был разработан метод, позволяющий получать звездообразные полимеры (схема 8). Первоначально проведен синтез макромолекулярной цепи с M_n 9 kDa и 14 kDa, которые в дальнейшем присоединяются к функциональному альдегидному ядру, что позволяет получать узкодисперные 8, 11-лучевые полимеры ($M_w/M_n=1.2$, $M_n=132$ kDa). Данная технология синтеза сопровождается достаточно сложными и многостадийными процессами [37], что несколько ограничивает практическую значимость данного метода.



Схема 8. Способ синтеза звездообразного полимера методом Reversible Addition Fragmentation Chain Transfer [37].

Еще одним недостатком агентов RAFT полимеризации является их достаточно резкий и неприятный запах, окраска полимеров, полученных с их участием, вхождение серы в состав макромолекул, что нередко оказывает отрицательное влияние на эксплуатационные свойства полимеров. В этой связи необходимо обязательное удаление тиоэфирой группы из конечных продуктов полимеризации. В настоящее время предложены различные стратегии удаления концевой дитиэфирной группы, например, путем проведения реакций окисления или восстановления, а также термолиза полимеров [38]. При этом обработка продукта после полимеризации в идеале должна полностью освобождать полимер от токсичных остатков серы, причем с минимальными дополнительными затратами на процесс ее удаления [38].

Как и вышеуказанные методы ATRP и RAFT, проведение полимеризации по механизму RDRP с участием стабильных радикалов также имеет свои преимущества и недостатки. К настоящему времени радикальная полимеризация, протекающая в условиях обратимого ингибирования, осуществлена в присутствии целевого ряда стабильных радикалов (схема 9).



Схема 9. Примеры радикалов, используемых в качестве регуляторов в процессах Stable Free Radical Polymerization.

Полимеризация в условиях обратимого ингибирования также может протекать в присутствии комплексов металлов (Со, Мо, Ті, и др.), содержащих в своем составе лабильную σ-связь металл-углерод (в англоязычной литературе данный метод называется Organometallic Mediated Radical Polymerization, OMRP) [39]. Однако, наиболее широкое распространение в качестве регулирующих агентов полимеризации по механизму обратимого ингибирования получили стабильные нитроксильные радикалы (метод NMRP). Причем, некоторые из них нашли практическое применение в промышленности. Так, в начале 2000-х годов Р. Nesvadba [17] и сотрудники Ciba Specialty Chemicals разработали серию нитроксилов и алкоксиаминов пиперазинового и пиперидиного ряда для полимеризации. Именно эти работы легли в основу дальнейшего практического применения метода NMRP. В частности, в 2003 г. EFKA, дочерняя компания Ciba, на основе технологии NMRP в присутствии NOR-регулятора (схема 10) разработала и внедрила в качестве пигментных диспергаторов ряд блоксополимеров.





Блок-сополимеры, полученные на основе NOR-регулятора, содержат два блока, один из которых имеет в своем составе «якорную» группу (группу, хорошо адсорбирующуюся на поверхности пигмента) и блок со стабилизирующими группами, которые предотвращают агломерацию и коагуляцию пигмента. Пигменты, стабилизированные такими диспергаторами, более устойчивы в различных средах, а также обладают хорошими красящими свойствами [4, 18, 19]. Благодаря разработкам Ciba, в настоящее время фирма BASF предлагает для рынка лакокрасочных покрытий широкий ассортимент органо-И водорастворимых акриловых блок-сополимеров в качестве стабилизаторов красок.

В 2011 году Altuglas International, дочерняя компания Arkema Group, выпустила на рынок новое наноструктурированное акриловое стекло марки Altuglas® ShieldUp, полученного на основе BlocBuilder MA (схема 10). Инновационный подход, предложенный компанией Arkema, позволил получить ПММА с уникальным сочетанием свойств: высокой прозрачностью И ударопрочностью даже при различных температурах, повышенной химической стойкостью, легкостью, гибкостью дизайна и т.д. Полученный литой лист Altuglas ShieldUp на основе ПММА предлагается для автомобильного остекления (например, панорамной крыши). Этот материал прошел испытание в соответствии с европейским стандартом безопасности ЕСЕ R43, который представляет собой

перечень требований в плане устойчивости к ударам, истиранию, влажности, химическим веществам и огню, а также атмосферным воздействиям, и при этом обладает хорошими оптическим свойствам [4, 18, 19].

Также на основе BlocBuilder MA (схема 10) компанией Arkema были разработаны технологии получения ряда акриловых блок-сополимеров Flexibloc® и Nanostrength® предназначенных для применения в косметике, композитных материалах, поверхностных покрытиях, электронике и клеях. Кроме того, Arkema продемонстрировала возможность синтеза блок-сополимеров в тоннажном масштабе на базе предприятия в Монте (Франция).

Метод NMRP достаточно широко применяется с целью синтеза разветвленных звездообразных структур. Способы формирования таких макромолекул будут более детально описаны в главе 1.4.

В целом, радикальная полимеризация, контролируемая нитроксильными радикалами, [41-50], является весьма привлекательным методом для синтеза полимеров, перспективных в плане практического применения, поскольку полученные материалы не содержат соединений металлов. Данный способ полимеризации позволяет получать полимеры, которые не имеют постороннего запаха и нежелательной окраски, в процессе их синтеза не применяются токсичные каталитические системы, что обеспечивает легкое выделение и получение продуктов полимеризации. Также важным условием является то, что используемые регуляторы процесса полимеризации являются коммерчески доступными реагентами. В этой связи следующие главы литературного обзора посвящены более детальному анализу радикальной полимеризации в присутствии нитроксильных радикалов.

1.2. Обратимо-дезактивируемая радикальная полимеризации с участием стабильных нитроксильных радикалов

Следует отметить, что в научной литературе при описании процесса полимеризации в присутствии нитроксильных радикалов довольно часто используют термин Nitroxide Mediated Radical Polymerization (NMRP). Вместе с тем номенклатурой IUPAC для описания процессов данного типа рекомендовано

использовать термин Aminoxyl-Mediated Radical Polymerization (AMRP) [51]. В соответствии с историческим контекстом в данном литературном обзоре будет использован термин Nitroxide Mediated Radical Polymerization.

Существует два подхода реализации радикальной полимеризации, контролируемой нитроксильными радикалами. Суть первого подхода заключается том, что В мономерную систему с инициатором вводится заранее В синтезированный, «готовый» стабильный нитроксильный радикал. Данный подход получил название *ex situ* NMRP. Во втором случае образование нитроксильного радикала осуществляется непосредственно в системе из различных прекурсоров (in situ NMRP). В качестве таких прекурсоров могут выступать различные органические соединения: алкоксиамины, нитроны, нитрозосоединения, гидроксиламины, гидрокситриазены, оксид азота, нитрит натрия и др. [41, 46].

В следующих главах подробно рассмотрены особенности реализации процессов по указанным выше подходам, причем при описании второго подхода (*in situ*) в данном литературном обзоре наиболее детальное внимание уделено алкоксиаминам и нитронам, как основным объектам данного диссертационного исследования.

1.2.1. Нитроксильные радикалы как регуляторы контролируемой радикальной полимеризации в условиях обратимого ингибирования

Следует отметить, что на протяжении ряда лет нитроксильные радикалы были известны лишь как ингибиторы процессов радикальной полимеризации [52-56] и только в последние годы им было найдено новое применение в качестве эффективных регуляторов обратимого обрыва цепи [43].

RDRP с участием нитроксильных радикалов впервые была изучена исследовательской группой под руководством М.К. Georges [57, 58]. В данных работах стабильный нитроксильный радикал ТЕМПО был введен в полимеризационную систему «мономер-инициатор» в качестве регулятора. При этом использовались такие традиционные инициаторы полимеризации как динитрил азоизомасляной кислоты или пероксид бензоила (**ПБ**). Как и

классическая радикальная полимеризация, процесс синтеза полимеров с участием нитроксильных радикалов протекает в три стадии: инициирование, рост и обрыв цепи (схема 11). Особенность процесса NMRP в отличие от классической радикальной полимеризации заключается в обратимом захвате растущих радикалов роста нитроксилами с образованием спящих цепей (алкоксиаминов) (Схема 11). Смещение равновесия в сторону образования «спящего» состояния ограничивает необратимый квадратичный обрыв радикалов роста.





В последствии различными исследовательскими группами для полимеризации СТ были предложены замещенные аналоги ТЕМПО (схема 12): соединения ТЕМПО, имеющие в *пара*-положении различные функциональные группы и применяющиеся для синтеза макромолекул сложной архитектуры и создания водорастворимых материалов [59-63] (схема 12, соединения 1, 2); полициклические нитроксилы на базе ТЕМПО, в которых циклы имеют общий атом (спиросоединения) [64-66] (схема 12, соединения 4, 5); аналоги ТЕМПО с замещенными метильными группами на этильные в положениях 2 и 6, а также введенного в положении 4 остатка фосфористой кислоты, что способствовало увеличению скорости полимеризации СТ (схема 12, соединение 3) [67]. Кроме того, в работах [68, 69], сообщалось о полимеризации СТ в присутствии биснитроксилов на основе ТЕМРО и НО-ТЕМРО (схему 12, соединения 6, 7). При исследовании закономерностей полимеризации СТ с участием бис-нитроксилов 6 установлено, что активность нитроксильной группы в исследуемом И 7 бирадикале значительно отличается ОТ ТЕМПО. При этом полистирол, синтезированный с участием бис-нитроксила, характеризуется более высокой полидисперсностью и бимодальным ММР, чем в присутствии ТЕМПО [68, 69].



Схема 12. Нитроксильные радикалы, участвующие в обратимо-дезактивируемой радикальной полимеризации.

Спектр полимеров, синтезированных в присутствии нитроксильных радикалов, начал расширяться с основополагающей работы M. Georges с коллегами [70], в которой сообщалось о полимеризации акрилатов при 145-155°С

в присутствии 4-оксо-ТЕМПО в качестве регулирующего агента. Однако ограничения применения NMRP для широкого круга мономеров связаны с рядом недостатков данной технологии. В частности, устойчивостью стабильных нитроксильных радикалов [71] и возможностью реализации побочных процессов, включая расщепление связи >N-О алкоксиамина, а также внутримолекулярным образующихся [72, 731 диспропорционированием алкоксиаминов И межмолекулярным диспропорционированием нитроксила и радикала роста [72-75]. Кроме того, может иметь место передача цепи на растворитель [76, 77], неодновременное инициирование цепей за счет традиционного инициатора, приводящее к некоторому уширению ММР, и др. [72-77]. В качестве недостатков следует также отметить низкие скорости полимеризации и высокотемпературные режимы реализации процессов NMRP.

Таким образом, проведение исследований в области разработки новых агентов и подходов к реализации NMRP, в том числе в плане поиска новых прекурсоров нитроксильных радикалов, позволяющих решить указанные выше проблемы, представляет несомненный интерес как с теоретической, так и с практической точек зрения.

1.2.2. Алкоксиамины как прекурсоры нитроксильных радикалов в контролируемой радикальной полимеризации

Следует отметить, что алкоксиамины (**AA**), благодаря своим уникальным свойствам, в последние годы находят весьма широкое применение в процессах NMRP. В отличие от нитроксильных радикалов, вводимых в систему *ex situ* наряду с радикальным инициатором, AA одновременно выполняют роль как инициатора полимеризации, так и регулирующего агента, поскольку данный класс соединения при повышенных температурах, а также при облучении квантом света (v) распадается, на активный углерод-центрированный радикал и стабильный нитроксил в мольном соотношении 1:1 [78]. Основной механизм полимеризации с участием AA аналогичен полимеризации в присутствии нитроксильных радикалов, вводимых в полимеризационную систему (*ex situ*), и отличается только стадией инициирования (схемы 11 и 13). Генерирование

стабильных радикалов – регуляторов процессов полимеризации, происходит непосредственно в полимеризационной системе в процессе синтеза макромолекул (*in situ*) (схема 13). Равновесие между активными или «спящими» состояниями радикалов регулируется константой равновесия К, которая определяется как отношение константы диссоциации (k_d) и рекомбинации (k_c) двух радикальных частиц [45]. Данное отношение констант определяет степень контроля над полимеризацией и зависит от реакционной способности растущего радикала, природы нитроксила и условий полимеризации (температура, концентрация реагентов, наличие растворителя) [79, 80].



Схема 13. Обратимо-дезактивируемая радикальная полимеризация с участием алкоксиаминов.

В середине шестидесятых годов прошлого столетия российскими учеными впервые было предложено использовать нитроксильные моно- и бирадикалы в качестве ингибиторов радикальной полимеризации стирола при температуре 5080°С, при этом в системе имело место образование алкоксиаминов [81]. Наряду с данным методом, такие способы синтеза АА как термическая внутримолекулярная перегруппировка третичного N-оксида алифатического амина (перегруппировка Мейзенгеймера), взаимодействие оксоаммониевой соли с алкеном и гидроксиаминат-иона с алкилгалогенидом (схема 14) являются базовыми в настоящее время [45].



Схема 14. Способы синтеза алкоксиаминов [45].

В 1986 году была запатентована концепция радикальной полимеризации, контролируемой нитроксильными радикалами, которая основывается на обратимом разрыве ковалентной связи C-ON<, содержащейся в алкоксиамине [82]. В последующем авторами работы [83] раскрыта кинетика данного процесса, которая основывается на «эффекте стабильных радикалов» («persistent radical effect», PRE), явлении накопления стабильных радикалов в системе). Данная теория заключается в том, что первоначально при квадратичном обрыве высвобождаются нитроксильные радикалы, и с течением процесса их количество возрастает, что было подтверждено методом ЭПР. Таким образом, как высокая концентрация нитроксильных радикалов в системе, так и диффузионные препятствия снижают вероятность квадратичного обрыва радикалов роста между собой.

Важно отметить, на величины констант скорости гомолитического распада алкоксиамина (k_d) и рекомбинации алкильного и нитроксильных радикалов (k_c) влияют: стерическая затруднённость нитроксильного радикала, а также стабильность, образующихся при диссоциации С-центрированного и

нитроксильного связи >C-ON<. Структура радикалов И полярность контролирующего агента (алкоксиамина) имеет превалирующую роль при полимеризации. Так, если у атома углерода находится электроноакцепторная она смещает на себя электронную плотность, то группа, и частично отрицательный заряд на атоме кислорода уменьшается, тем самым уменьшается энергия активации реакции распада алкоксиамина и увеличивается значение k_d. При наличии электронодонорного заместителя у атома углерода связь углеродкислород в алкоксиамине дестабилизируется и становится более полярной. В этом случае затрудняется гомолитический разрыв связи, при этом увеличивается энергия активации реакции диссоциации (схема 15) [84-87].



Схема 15. Влияние заместителей в алкильном и нитроксильном фрагментах алкоксиамина на гомолиз [86].

Прямо пропорциональная корреляция наблюдается между константой диссоциации и стерическими факторами. Увеличение стерической затруднённости как алкильного, так и нитроксильного радикалов увеличивает значение k_d. Точное знание факторов, регулирующих диссоциацию связи C–ON<, стимулирует разработку и синтез новых более эффективных алкоксиаминов.

К настоящему времени разработан широкий ряд коммерчески доступных АА, участвующих в качестве эффективных регуляторов радикальной

Выбор полимеризации акрилатов метакрилатов. AA имеет стирола, И полимеризации указанных первостепенное значение ДЛЯ мономеров, так алкоксиамин BlocBuilder на основе SG1 (N-mpem-бутил-N-[1-диэтилфосфоно-(2.2-диметилпропил)]нитроксила 10) способен схема регулировать полимеризацию широкого круга мономеров (СТ, ММА, БА, ВХ) [87-92]. Следует отметить, что BlocBuilder это коммерчески доступное соединение французской компании ARKEMA (также оно известно под названием MAMA-SG1). Использование AA BlocBuilder, благодаря образованию третичного радикала при диссоциации, дало возможность повысить контроль над полимеризацией, в отличие от AA на основе того же нитроксильного радикала SG1- MONAMS (Nтрет-бутил-N-1-диэтилфофоно-2,2-(диметилпропил)-0,1-метоксикарбонилэтилгидроксиламин – схема 16), при распаде которого генерируется менее стабильный вторичный радикал. При переходе от алкоксиамина MONAMS к алкоксиамину BlocBuilder значение константы диссоциации увеличивается от $5 \cdot 10^{-5}$ до $1.7 \cdot 10^{-2}$ с⁻¹ при температуре 90°С [87].

Разработка вышеприведенных АА позволила устранить ряд трудностей, характерных для осуществления NMRP. Известно, что полимеризация MMA, протекающая по механизму обратимого ингибирования в присутствии нитроксильных радикалов, сложно поддается контролю. Это объяснялось слишком высокой константой равновесия активации-дезактивации (К), которая, в свою очередь, приводила к высокой доле растущих радикалов, усиливая возникновение необратимого обрыва цепи (перенос водорода в β-положение от растущего радикала к нитроксилу – схема 17) [90].




Схема 16. Алкоксиамины, участвующие в обратимо-дезактивируемой

радикальной полимеризации.



Схема 17. Реакции диспропорционирования и рекомбинации при полимеризации метилметакрилата [90].

Простейшим решением данной проблемы является использование алкоксиамина BlocBuilder, а также добавление небольшого количества СТ или АН (2-9 моль% в пересчете на мономеры) в качестве сомономера с целью регулирования радикальной полимеризацией [91, 92]. Небольшое количество

37

сомономера позволило снизить константу равновесия «активации-дезактивации» (К) за счет преимущественного образования макроалкоксиаминов с концевой последовательностью «метакрилат-сомономер-SG1», способной диссоциировать при низкой температуре (обычно ниже 90°С).

Французскими химиками разработан нитроксил, специфичный только для эфиров: 2,2-дифенил-3 фенилимино-2,3-дигидроиндол-1метакриловых илоксилнитроксил (DPAIO), схема 16. Его эффективность связана С соответствующей стабильностью образующегося алкоксиамина наряду С отсутствием переноса атома водорода В β-положении ОТ растущих макрорадикалов к свободному нитроксилу [93-95].

В недавних работах [96, 97] испанской исследовательской группой был предложен AA **Dispolreg 007**, который оказался надежным и легко доступным регулятором полимеризации сложных эфиров метакриловых кислот и стирола (схема 16). Кроме того, в присутствии данного AA можно получать различного строения сополимеры (статистические, градиентные, блочные) как в растворе, так и в дисперсных средах [98-100].

Параллельно с разработкой вышеперечисленных алкоксиаминов был также исследован процесс полимеризации в присутствии дифункциональных алкоксиаминов (AA1, DIAMA – схема 16), поскольку данные AA представляют собой удобный способ синтеза три-*блок*-сополимеров всего в две стадии. Кроме того, такой подход позволил получить полимерные цепи с вдвое более высоким значением среднечисленной молекулярной массы по сравнению с аналогичной полимеризацией с участием моноалкоксиаминового инициатора [101, 102].

Таким образом, синтез новых AA способствовал существенному расширению круга мономеров, для которых возможно протекание полимеризации по механизму RDRP. Однако указанные процессы в присутствии рассмотренных AA реализуются В высокотемпературных режимах, что накладывает определенные ограничения в плане их практического применения. Кроме того, процессом. В этой синтез AA является трудоемким связи с целью NMRP совершенствования метода был прекурсоров предложен ряд

38

нитроксильных радикалов и AA, позволяющих осуществлять *one-pot* методологию RDRP. Особенности полимеризации в присутствии нитронов как прекурсоров AA подробно рассмотрены в следующей главе.

1.3. Нитроны как источники нитроксилов и алкоксиаминов в процессах обратимо-дезактивируемой радикальной полимеризации

Нитроны – коммерчески доступные соединения, известны в органической химии как спиновые ловушки и в этом качестве широко применяются для исследования радикальных процессов методом ЭПР. Данные соединения при взаимодействии со свободными радикалами путем реакции присоединения по кратной связи «углерод-азот» позволяют получать стабильные нитроксильные радикалы, а в дальнейшем алкоксиамины (схема 18).





Первоначально в качестве нитронов как источников стабильных радикалов для осуществления контролируемой полимеризации применялись С-фенил-N-трет-бутилнитрон (ФБН), С,N-дифенилнитрон (ДФН) и 5,5-диметилпирролин-1-оксид (ДМПО) – схема 19 [41, 46].



Схема 19. Нитроны, применяемые в обратимо-дезактивируемой радикальной полимеризации.

Использование нитронов в качестве регуляторов полимеризации впервые предложено Нижегородской школой химиков [103]. Так, в работах [103] изучена особенность полимеризации ММА, инициируемой как ДАК, так и дициклогексилпероксидикарбоната в присутствии ФБН. Было показано, что наилучший контроль полимеризации достигается при соотношении ФБН:ДАК=8:1, при этом полученные образцы с М_n≈3·10⁵-7.5·10⁵ Da имели М_w/M_n≈1.7-2 [104]. Данные работы стали ориентиром в указанной области как для российских, так и для зарубежных ученных. Важным этапом полимеризации в присутствии нитронов является захват свободных радикалов, что приводит к образованию нитроксильных макрорадикалов, контролирующих радикальную полимеризацию. Далее образующийся высокомолекулярный нитроксильный радикал обратимо взаимодействует с растущим радикалом. Благодаря установившемуся динамическому равновесию между стабильным радикалом и радикалом роста, осуществляется контроль над стадией обрыва цепи [103,104]. Данное направление получило название *in situ* NMRP.

Как следует из литературных данных [105-116], проведено детальное изучение полимеризации широкого круга мономеров: бутилакрилата (БА), бутилметакрилата, высших акрилатов, CT. винилхлорида **(BX)**. Nвинилпирролидона (ВП) в присутствии нового на то время регулятора – ФБН. При этом указанные процессы характеризуются основными критериями КРП: отсутствие гель-эффекта, линейная зависимость молекулярной массы OT конверсии, смещение кривых ММР в высокомолекулярную область и др.. Показано, что за счет высокой стерической затруднённости связь >C-ON< в синтезированных макромолекулярных АА является более лабильной в отличие от соответствующих низкомолекулярных АА.

В работах [111-113] было проведено комплексное исследование радикальной полимеризации BX на основе ФБН. Высокая эффективность предложенного процесса наблюдается в температурных условиях полимеризации, приближенных к промышленным режимам синтеза поливинилхлорида. Важно отметить, что полученный поливинилхлорид способен выступать в качестве макроинициатора и способен реинициировать как пост-полимеризацию, так и BX с блок-сополимеризацию метилакрилатом, способствуя получению макромолекул с узким унимодальным ММР, которое с ростом конверсией смещается в высокомолекулярную область.

40

С практической точки зрения в медицинских целях, немаловажным является синтез низкомолекулярных образцов поли(N-винилпирролидона) с участием ФБН [114]. Методом термографического анализа доказано, что ведение ФБН в количестве, соизмеримом с инициатором ДАК, целенаправленно снижает скорость полимеризации указанного мономера, избавляя от нежелательного автоускорения. Также ФБН позволяет контролировать молекулярно-массовые характеристики, что не удавалось при традиционной полимеризации в виду высокой активности мономера. Кроме того, осуществлена контролируемая сополимеризация мономерных пар ВП:ММА и ВП:СТ [114, 115] с участием ФБН как источника нитроксильных радикалов.

Успешно апробирован метод радикальной полимеризации MMA с участием ФБН в условиях фотоинициирования (УФ-свет ближнего диапазона при λ_{max} =365 нм). Установлена оптимальная концентрация нитрона (0.7 мол.%), при которой подавляется гель-эффект. Коэффициент полидисперсности на начальном этапе высок, однако с течением времени уменьшается и на глубоких степенях превращения не превышает 2.2 [116].

В дальнейшем способность была изучена BAA различной MM, синтезированных на основе ФБН в отсутствии растворителя, реинициировать полимеризацию стирола в широком температурном интервале от 70 до 120°С 118]. [117, С побочных выбранные целью минимизации процессов макроинициаторы имели низкие значения коэффициентов полидисперсности. При этом установлено влияние структуры АА и их ММ на оптимальные температурные условия протекания полимеризации в режиме «живых» цепей и молекулярно-массовые характеристики синтезируемых полимеров. Так, в случае ВАА на основе ФБН и его структурного аналога 2-(бензилиденамино)-2-метил-1фенилпропанол-1-N-оксида, в отличие от низкомолекулярных АА, возможно проведение контролируемого процесса уже при температуре 70°C. Синтезированные образцы обладают достаточно низким значением коэффициента полидисперсности ~ 1.26.

Следует отметить, что полимеризация в присутствии ФБН характеризуется наличием индукционного периода, который увеличивается при переходе от третичного (в случаи метакриловых мономеров) к вторичному (в случаи СТ, ВХ, ВП) растущему макрорадикалу, образующемуся из соответствующих мономеров. Это связано с тем, что для более стерически-затрудненных макрорадикалов энергия диссоциации связи >C–ON< ниже, связь (С–О) менее прочная и более лабильная, следовательно, обратимый обрыв цепи может осуществлять при более мягких температурных режимах и высоких концентрация нитрона [100-113].

Также следует рассмотреть особенности полимеризации СТ в присутствии нитронов имидазольного ряда 8-10 (схема 20), которые способны образовывать нитроксильные радикалы при взаимодействии с растущими радикалами. При полимеризации с участием инициатора ДАК скорость полимеризации изменяется в ряду 8>9≈10.



Схема 20. Нитроны имидазольного ряда применяемые в обратимодезактивируемой радикальной полимеризации.

При изучении молекулярно-массовых характеристик синтезируемых полимеров выявлено, что их ММ характеризуется линейной зависимостью от конверсии, однако образцы, синтезированные с участием 8 и 9, обладают высоким значением полидисперсности (2.4 и 3, соответственно). Полидисперсность ПС, полученного с участием нитрона 10, уменьшается в ходе процесса полимеризации и на глубокой конверсии достигает 1.5. Методом ¹Н ЯМР выявлено, что полимеризация протекает только по нитроксильной группе, при ЭТОМ нитронильная группа не принимает участие в процессе [86, 119-121].

Параллельно С работой российских ученых швейцарская группа исследователей под руководством Nesvadba P. использовала два подхода генерирования нитроксильных радикалов как *ex situ*, так и in situ С использованием нитронов [122, 123]. В случаи ex situ на первоначальном этапе низкомолекулярного AA. который осуществлялся проведен синтез взаимодействием нитрона со свободным радикалом, высвобождающимся при термолизе классического азо-инициатора (ДАК 1,1'или азобис(циклогексанкарбонитролом). После очистки синтезированные АА были исследованы в радикальной полимеризации акрилатов и СТ как в массе, так и в растворе при 100-145°С. Были синтезированы низкомолекулярные полимеры с ММ 3000-14000 Da и высоким значением полидисперсности $(1.2 \le M_w/M_n \le 3.4)$.

нитроксилы и Bo подходе исходные АА образовывались втором непосредственно в полимеризационной среде (in situ) реакцией нитрона со свободно-радикальным инициатором. Следует различать два пути проведения полимеризации в зависимости от способа добавления мономера: смешение всех компонентов единовременно (схема 21 п.1), либо добавление мономера в среду инициатора и нитрона по истечению определённого количества времени (схема 21 п.2). В обоих случаях предварительный процесс инициирования был проведен (60-80°C), относительно низкой температуре дальнейший при процесс полимеризации, а именно рост цепи, проходил при температуре 130°С. Показано, нитроксилы и АА способны контролировать образующиеся in situ что радикальную полимеризацию БA, хотя только низкомолекулярный полибутилакрилат с M_n < 10 000 Da характеризовался относительно невысокой полидисперсностью (в диапазоне 1.65-2.0). Стоит отметить, что в целом значение коэффициентов полидисперсности полученных данным методом образцов выше, чем в случае полимеризации по механизму ex situ [122, 123].



Схема 21. Способы проведения полимеризации в присутствии нитронов [41].

Эффективность каждого нитрона определяется не только его строением, но и условиями синтеза макромолекул. Комплексное изучение полимеризации СТ в присутствии различных нитронов проведено в работах С. Detrembleur с сотрудниками [124-129]. Они предложили проводить полимеризацию стирола в присутствии С-изопропил-N-*трет.*-бутилнитрона в двух температурных режимах. На первом этапе при низкой температуре (85°C) образуются нитроксилы в течение 4 часов. Далее температуру полимеризации повышали до

110°С. Данный способ проведения полимеризации позволил сузить ММР и довести значение полидисперсности до 1.6. Методом ЭПР-спектроскопии были изучены нитроксилы, образующиеся *in situ* как на стадии «предреакции», так и на стадии полимеризации, используя два различных способа реализации реакции («предреакции» в присутствии стирола или в среде растворителя – толуола). В ходе исследования было выявлено, что нитрон является не единственным источником нитроксилов. Во время процесса образуется второй предшественник нитроксила – нитрозосоединение, которое также способствует образованию макронитроксила, участвующего в контроле полимеризации (схема 22) [128].



Схема 22. Образование и дальнейшее участие нитрозосоединения [128].

В работе [125] с целью оценки влияния структуры нитрона на процесс полимеризации первоначально проведен синтез АА на основе широкого круга нитронов (ФБН, ДФН, нитроны **11-16**, схема 23) и инициатора ДАК в среде толуола при температуре 110°С, после чего добавлялась необходимая порция мономера. Так, в ходе детального изучения [132] было выявлено, что лучший контроль достигается в случае синтеза макромолекул с участием ФБН $(M_w/M_n=1.3)$.

Наличие как электронодонорноого заместителя (метокси-группа в орто- и пара-положении (нитрон 13, 14, схема 23)), так и электроноакцепторного галогена в пара-положение (нитрон 15, 16, схема 23) в бензольном кольце нитрона практически не сказалось на кинетических характеристиках полимеризации. При этом значение полидисперности полученных образцов незначительно возросло по

сравнению с применением ФБН и составило 1.35. В случае замены бензольного кольца в нитроне на изопроприльную или трет-бутильную группу снижается скорость полимеризации и контроль над ММР полимеров ($M_w/M_n \sim 2$ и 1.7 соответственно). В случаи сопряжённого нитрона, имеющего в своем составе две фенильные группы (ДФН), полимеризация СТ, инициируемая ДАК при 110°С, протекает в неконтролируемом режиме.



Схема 23. Нитроны, применяемые в обратимо-дезактивируемой радикальной полимеризации.

В Ch. Barner-Kowollik работах исследовательской группы стадии «предреакции» В рассмотренных выше процессах было предложено рассматривать как отдельный метод, названный ими Enhanced Spin Capturing Polymerization [130-133]. Как и в работах нижегородских химиков, ими показано, что участие нитрона в полимеризации при температуре 50-60°C позволяет контролировать молекулярно-массовые характеристики полимеров. Также, с помощью данного способа они смогли получить три-блок-сополимеры типа А-В-А в две стадии [134].

Таким образом, имеющиеся в литературе данные показывают удобство использования нитронов для формирования нитроксильных радикалов и, соответственно, алкоксиаминов, *in situ* и свидетельствуют о возможности осуществления контролируемой радикальной полимеризации с их участием. При этом, особый интерес представляет синтез с участием нитроксильных радикалов и их прекурсоров сложных макромолекулярных структур, включая разветвлённые звездообразные полимерные молекулы.

1.4. Нитроксильные радикалы и их предшественники в синтезе макромолекул сложной архитектуры

Последние достижения в области обратимо-дезактивируемой радикальной полимеризации внесли существенный вклад в разработку новых методов синтеза полимерных молекул сложной архитектуры с контролируемыми размерами и функциональностью, в том числе разветвлённых полимеров [135, 136]. В последнее время синтез разветвленных полимеров относится к одному из наиболее перспективных направлений полимерной химии. Высокий потенциал RDRP позволяет получать макромолекулы со звездообразной и методов дендримерной структурой. Отметим, что синтез звездообразного полимера, как правило, осуществляется конвергентным И дивергентным способами. Дивергентный способ («core-first») заключается в наличии ядра, от которого в дальнейшем происходит разветвление. В случаи конвергентного способа первоначально осуществляется синтез ветвей, которые дальнейшем В взаимодействуют с полифункциональными мономерами с последующим образованием ядра («arm-first»), либо путем прямого сочетания лучей на многофункциональном инициаторе, выступающим в роле ядра («coupling-onto»), схема 24.



Схема 24. Способы синтеза звездообразных полимеров [135].

Первая работа по синтезу гиперразветвленного полимера методом NMRP основывалась на использовании стирольного инимера (схема 25. 17). функционализированного инициирующей группой алкоксиамина [137]. При этом за счет низкой энергии диссоциации связи С-О в алкоксиамине (20-30 кДж/моль) по сравнению с энергией связи С-О в других органических соединениях (около 80 кДж/моль) была возможна гомополимеризация при температуре 130°С в течение 72 ч с подавлением гель-эффекта. Среднечисленная молекулярная масса, определенная на основании линейных стандартов полистирола, составила 6000 Da, M_w/M_n = 1.40. В дальнейшем полученный гиперразветвленный полимер был применен в качестве макроинициатора для расширения цепи второй ступени с целью получения гиперразветвленного звездообразного полимера с M_n = 300 kDa и $M_w/M_n = 4.35$.



Схема 25. Алкоксиамин и нитроксильные радикалы, участвующие в синтезе разветвленных макромолекул.

В последующем для получения разветвленных полимеров на основе ПС были использованы нитроксильные радикалы (4-метакрилоилокси-2,2,6,6тетраметил-1-пиперидинилокси (МТЕМРО) и 4-(4-винилфенилметокси)2,2,6,6-(STEMPO) тетраметил-1-пиперидинилокси как В качестве регуляторов полимеризации, так и в качестве начальной точки разветвления (схема 25, 18, 19) [138]. При этом образовывались полимерные цепи с узким ММР, содержащие в своём составе термически лабильную связь, которая может подвергаться распаду [139]. Благодаря данной особенности синтезированных полимеров, они были использованы в качестве макроинициаторов для получения сополимеров с диблочными ветвями.

Способ получения гиперразветвленных полимеров на основе инимеров нитроксильного типа несколько ограничен такими параметрами, как низкая скорость полимеризации, высокая температура синтеза, отсутствие возможности их использования для метакриловых мономеров и необходимость проведения многостадийного синтеза инимеров. Таким образом, разработка новых методик получения гиперразветвленных полимеров является важной и актуально задачей.

В работе [140] представлен синтез серии звездообразных полимеров с участием инициатора на основе полиэдральных олигомерных силсесквиоксанов (POSS) с использованием NMRP. С помощью этого подхода были получены гомополимер и блок-сополимеры на основе стирола, винилпиридина и



ацетостирола. Восемь N-алкоксиаминовых групп были включены в восемь углов куба POSS [140] (схема 26).

Схема 26. Синтез звездообразных полимеров с участием инициатора на основе полиэдральных олигомерных силсесквиоксанов [140]

В последующем, работа [141] стала основой для разработки новых перспективных синтетических стратегий В создании сложных макромолекулярных архитектур с помощью процессов, в которых участвуют нитроны. Австралийской исследовательской группой под руководством Ch. Barner-Kowollik был успешно синтезирован и далее применён для полимеризации СТ и изоборнилакрилата функционализированный в пара-положении ФБН (схема 27). Первоначально, были получены соединения, имеющие в своем составе группу ФБН в середине макромолекулы. Для этого использовали два метода RDRР такие как ESCP, так и радикальную реакцию сочетания с участием нитронов (Nitrone-Mediated Radical Coupling, NMRC) [142]. Различие между методами ESCP и NMRC состоит в том, что в ESCP макрорадикалы образуются в **NMRC** радикальной полимеризации, тогда как макрорадикалы ходе В предварительно синтезируются с помощью метода ATRP. Благодаря алкиновой

группе, входящей в состав фунционализированного ФБН, возможна реакция азидалкинового циклоприсоединения в присутствии медь-содержащих катализаторов (**CuAAC**), в ходе которой получается трех-лучевой звездообразный полимер.



Схема 27. Трех-лучевой полимер на основе функционалиризированного ФБН [141]

Применение алкил-функционализированного расширяет нитрона возможности синтеза полимеров различной архитектуры. Так, в работе [143] применен каскад трех методов RDRP. Первоначально был синтезирован сополимер ПВ-б-ПАН на основе кобальт-содержащего катализатора - кобальт (II) ацетилацетонат, путем внедрения мономерных звеньев по термически-лабильной связи углерод-кобальт. Далее функционализированный нитрон (струкура 20, 28) акцептирует макрорадикалы, схема что приводит к симметричным алкинфункциональным сополимерам. Последней этап взаимодействия алкиновой группы азидом полиэтиленгликоля $(\Pi \Im \Gamma)$ позволил получить с как звездообразный блок-сополимер (ПВ-б-ПАН)₂-ПЭГ (mictoarm star), так и Нобразный полимер (ПВ-б-ПАН)2-ПЭГ-(ПВ-б-ПАН)2. При этом следует отметить интересную особенность изменения M_n: следовало ожидать увеличение MM Hобразного полимера в отличие от трех-лучевого полимера, однако при изучении

образцов методом ГПХ было выявлено незначительное снижение M_n от 45200 до 43200 Da, что связано со снижением гидродинамического объема макромолекулы. Унимодальность кривых ММР конечного продукта также свидетельствует об отсутствии побочных процессов и продуктов в ходе синтеза.



Схема 28. Синтез Н-образного полимера [143].

В работе М. Du с коллегами [144] было показано, что NMRC является мощным и удобным подходом для синтеза разветвленных макромолекул. В качестве мономера служил бифункциональный мономер – 4-хлорметилстирол, который в присутствии хлорида меди (I) и 2,2'-бипиридина (в условиях метода ATRP) позволял получить гиперразветвленный полимер. С участием синтезированного полимера (полихлорметилстирол, ПХМС) в циклогексаноне была проведена реакция сочетания (схема 29). При этом рассмотрены два фактора, которые могут существенно повлиять на эффективность протекания процесса NMRC: концентрация CuCl и концентрация введенного нитрона – ФБН. Выявлено, что увеличение молярного соотношения [CuCl]/[ПХМС] от 1 до 2 приводит к аналогичному росту молекулярной массы (от 15400 до 35800 Da), дальнейшее повышение вплоть до 10 не отражается на изменении ММ. Четкая

зависимость ММ от условий проведения реакции сочетания наблюдается при изменении мольного соотношения [ФБН]/[ПХМС] от 0 до 5. Успешность протекания механизма NMRC доказана не только изменениями MM, но и последующим термолизом при температуре 125°C и анализом продуктов методами ЯМР и ИК-спектроскопии. Так, продукты до термолиза имели пик протонов трет-бутильной группы в области 1.0-1.1 м.д. ЯМР-спектра и наблюдались деформационные колебания метильных групп в области 1360 см⁻¹ от N-трет-бутильной алкоксиаминовой группы, находящейся в середине цепи. После термолиза данные пики отсутствовали. Авторы предполагают, что третбутилалкоксиаминовые группы были термически расщеплены в условиях термолиза.



Схема 29. Гиперразветвленный полимер на основе ФБН [144].

Авторы работы [145] использовали комбинацию технологий радикального сочетания в присутствии нитронов и «clik-chemistry» в качестве дивергентного подхода. Синтез сферических дендримеров осуществляется путем использования трех исходных соединений: ядро – триснитрона (схема 30); мономер AB, который несет азидную функциональность на одном конце и 2-бромпропионатную группу

на другом (при активации каталитической системой медь/лиганд генерирует акрилатные радикалы, которые акцептируются нитроном); мономер CD₂, в состав которого входит алкильная часть и две нитронные группы. Оба мономера (AB и CD₂) имеют длинный линкер между функциональными группами (11CH₂ групп), который обеспечивает достаточную гибкость и минимизирует стерические препятствия при реакции радикального сочетания (схема 30) [146].

Таким образом, во всех проанализированных выше подходах к синтезу разветвленных полимеров, как правило, применяется достаточно сложная цепочка превращений (каскад процессов), включающая в себя комбинацию различных методов RDRP и других технологий. Несомненно, что разработка эффективных и несложных в методическом плане методов получения макромолекул сложной архитектуры в условиях контролируемой радикальной полимеризации в настоящее время весьма актуальна и востребована.



Схема 30. Синтез сферических дендримеров [145].

1.5. Заключение

Анализ литературных данных однозначно свидетельствует о том, что в последние годы достигнут существенный прогресс в решении проблемы синтеза макромолекул с заданными молекулярно-массовыми характеристиками В условиях Reversible-Deactivation Radical Polymerization. На сегодняшний день разработан ряд подходов, позволяющих осуществить полимеризацию не только стирола, но и других виниловых мономеров в присутстивии стабильных радикалов. С этой целью синтезирован и протестирован в процессах полимеризации широкий спектр нитроксильных радикалов и их источников, способных эффективно регулировать синтез как полистирола, так и ряда метакриловых мономеров. Несомненно, что основным достоинством метода Nitroxide Mediated Radical Polymerization является методическая простота и удобство его исполнения, не требующая сложных этапов очистки полимерных материалов. Кроме того, коммерческий потенциал указанного метода обусловлен доступностью эффективных способов синтеза нитроксильных радикалов и их прекурсоров, выступающих в роли регуляторов полимеризации.

Вместе с тем до настоящего времени направление Nitroxide Mediated Radical Polymerization ограничивается довольно узким кругом методик, позволяющих получать полимеры определенной топологии, состава и строения. При этом синтез макромолекул с пространственно затрудненной архитектурой, в частности разветвленных полимеров, с участием нитроксильных радикалов и их источников осуществляется сложными в экспериментальном плане многостадийными способами. В этой связи, поиск новых агентов, с участием которых возможно формирование разветвленных макромолекул сложной архитектуры С использованием достаточно простых экспериментальных подходов, в том числе одностадийных методов, является актуальной задачей органического синтеза и полимерной химии.

ГЛАВА 2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

2.1. Подготовка исходных веществ

2.1.1. Органические растворители

Хлористый метилен, изопропиловый спирт, петролейный эфир, ацетон и диметилсульфоксид (ДМСО), используемые при проведении экспериментов, очищали по общепринятым методикам [147]. Температуры кипения всех растворителей соответствовали литературным данным [148].

Дейтерированные растворители (CDCl₃ и C₂D₆OS) использовали для проведения ЯМР анализов без предварительной очистки.

2.1.2. Очистка мономера

СТ и ММА очищали от стабилизатора (гидрохинона) многократным промыванием 10%-ным водным раствором гидроксида натрия до обесцвечивания водной фазы. Затем промывали водой до нейтральной реакции индикатора. Сушили над прокаленным хлоридом кальция. Очищали вакуумной перегонкой, собирая фракции с температурой кипения 48°С при 20 мм рт. ст. для СТ и с температурой кипения 38°С при 15 мм рт. ст. для ММА [149].

ВА и АН сушили гидридом кальция и перегоняли при атмосферном давлении. Физико-химические константы очищенных мономеров соответствовали литературным данным [149]. Константы сополимеризации ММА приведены в таблице 1 [150].



Схема 31. Формулы исследуемых мономеров.

-	Сомономер	r ₁	r ₂
-	Стирол	0.46	0.52
	Акрилонитрил	1.35	0.18
	Винилацетат	20.0	0.015

Таблица 1. Константы сополимеризации метилметакрилата (r₁) с различными мономерами (r₂) при 60 °C [150]

2.1.3. Подготовка инициатора

ДАК, использованный в качестве инициатора, представлял собой коммерческий продукт, который очищали перекристаллизацией из этанола по стандартной методике [151].

2.1.4. Подготовка динитронов

Синтез N, N-диметилглиоксальдинитрона.

N,N-диметилглиоксальдинитрон был синтезирован модифицированным методом [152] конденсации глиоксаля с *N*-метилгидроксиламином гидрохлорида в присутствии основания.



В круглодонную колбу, снабженную обратным холодильником, помещали водный раствор (5 мл) *N*-метил-гидроксиламин гидрохлорида (3.67 г, 0.044 моль) и раствор глиоксаля (40% водного раствора, 0.02 моль), смесь перемешивали при комнатной температуре. К полученному раствору добавили гидрокарбонат натрия (3.69 г, 0.044 моль). Реакционная смесь кипятилась 3 часа. Затем раствор выпаривали досуха и остаток экстрагировали хлористым метиленом (30 мл), выпавший хлорид натрия отфильтровывали и фильтрат выпаривали досуха. N,N– диметилглиоксальдинитрон очищали методом перекристаллизации из ацетонитрила. Выход N,N–диметилглиоксальдинитрона составил 70%.

¹Н ЯМР (CDCl₃, 400 MHz, δ, м.д.): 3.8 (s, 6H, CH₃), 7.8 (s, 2H, CH=N(O)).

ИК-спектр (КВг, v/см-¹): 3109 с (валентные колебания связей С-Н), 1547 (валентные колебания связей С=N), 1176 ср. (валентные колебания связей N-O).

Синтез N, N – ди-трет-бутилглиоксальдинитрона

N,N – ди-трет-бутилглиоксальдинитрон получали в соответствии со следующими уравнениями реакций:



Синтез 2-метил-2-нитропропана [153]

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°С. Смесь перемешивали в течение 8 ч без подогрева. Затем раствор нагревали на водяной бане до 60°С 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°С. Выход продукта – 40%.

Синтез N, N – ди-трет-бутилглиоксальдинитрона

В круглодонную колбу, снабженную обратным холодильником, помещали 0.9 г (0.012 моль) цинковой пыли, которую активизировали 1.2 мл (0.02 моль) уксусной кислотой. Затем приливали 0.4 мл (0.008 моль) 40 % водного раствора глиоксаля и 1.4 мл (0.012моль) 2-метил-2-нитропропана и 20 мл этилового спирта. Смесь энергично перемешивали в течение двух суток при комнатной температуре. Далее раствор выпаривали досуха, растворяли этилацетатом и отфильтровывали. N,N – ди-трет-бутилглиоксальдинитрон очищали методом перекристаллизации из ацетонитрила. Выход N,N – ди-трет-бутилглиоксальдинитрона составил 67%.

¹Н ЯМР (CDCl₃, 400 MHz, δ, м.д.): 1.57 (s, 18H, C(CH₃)₃), 8.27 (s, 2H, CH=N(O)).

ИК-спектр (КВг, v/см-¹): 3163 с (валентные колебания связей С-Н), 1504 с (валентные колебания связей С=N) 1127 ср. (валентные колебания связей N-O).

Синтез N, N – дифенилглиоксальдинитрона [152]

N, N – дифенилглиоксальдинитрон был получен в две стадии в соответствии с уравнениями:



Синтез фенилгидроксиламина [154]

В стакан помещали 13 г (0.242 моль) хлорида аммония в 400 мл воды и 24.6 г (0.203 моль) нитробензола. Далее при перемешивании прибавляли малыми порциями 36 г (0.551 моль) цинковой пыли, которую предварительно активизировали (несколько раз промывали 5-10% раствором соляной кислоты, 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 ФДН. Выход фенилгидроксиламина составил 70 %. Т_{пл}=80-81°С.

Синтез N, N – дифенилглиоксальдинитрона [152]

В круглодонную колбу, снабженную обратным холодильником, помещали 1.26 мл (0.01 моль) 40 % водного раствора глиоксаля, к нему небольшими порциями добавляли 2.4 г фенилгидроксиламина (0.022 моль), растворенного в воде. Смесь энергично перемешивали при 50°C в течение 3 часов. Смесь приобретала ярко-желтую окраску, а через 3 часа выпадал осадок ФДН. Продукт экстрагировали хлористым метиленом и сушили. Перекристаллизацию вели из

ацетонитрила. Выход N,N – дифенилглиоксальдинитрона составил 91 %. Т_{пл}=162-164°С.

¹Н ЯМР (CDCl₃, 400 MHz, δ, м.д.): 7.85 м.д. (m, 4H, *м*-C₆**H**₅), 7.52 м.д.(m, 6H, *о*- и *n*-C₆**H**₅), 8.67 (s, 2H, C**H**=N(O)).

ИК-спектр (КВг, v/см-¹): 3134 с (валентные колебания связей С-Н), 1500 с (валентные колебания связей С=N), 1477 ср. (скелетные колебания связей С-С) 1092 ср. (валентные колебания связей N-O), 779 ср. (деформационные колебания связей С-Н).

Структура динитронов представлена на схеме 32:





N,N – диметилглиоксальдинитрон (МДН)

N,N – ди-*трет*бутилглиоксальдинитрон (**БДН**)



N,N – дифенилглиоксальдинитрон (ФДН)

Схема 32. Формулы динитронов, использованных в синтезе полимеров.

2.2. Методика эксперимента

2.2.1. Полимеризация стирола в присутствии динитронов

В ампулу помещали 0.8 мл раствора СТ и соответствующее количество динитрона (0.5, 1.5 или 3 мол.%) и ДАК (1 мол.%). При пониженном давлении ампулу трижды дегазировали путем повторения циклов замораживания – размораживания до остаточного давления 2·10⁻² мм рт. ст. и отпаивали. Контроль за кинетикой полимеризации осуществляли гравиметрическим методом. По истечении определенного времени ампулу вынимали и замораживали в жидком азоте для прерывания полимеризации. С целью очистки полимеров от остатков мономера образцы переосаждали из раствора хлористого метилена и высаживали в изопропиловый спирт, затем при пониженном давлении и 50°С сушили до постоянного веса. Степень превращения мономера в полимер рассчитывали по формуле:

$$P = \frac{m(nолимера)}{m(мономера)} \times 100\%$$

2.2.2. Сополимеризация метилметакрилата в присутствии динитронов

Динитрон (0.8 мол.%) (в случаи БДН 0.3, 0.4 и 0.8 мол.%, соответственно) и инициатор (0.1 мол.%) растворяли в мономерной смеси ММА:сомономер состава 91:9 мол. % (в качестве сомономера были выбраны СТ, АН и ВА). Приготовленный раствор дозировали по 0.8 мл в ампулы. Дегазирование ампул проводили аналогично пункту 2.2.1. Образцы переосаждали из раствора хлористого метилена и высаживали в петролейный эфир. Затем при давлении и температуре 50°С сушили до постоянного веса.

2.2.3. Проведение пост-полимеризации и блок-сополимеризации с участием макроинициатора на основе динитронов

В ампулу помещали раствор макроинициатора в мономере с концентрацией 0.1 или 0.05 мол. %. Приготовление ампул осуществляли способом, аналогичным описанному выше в пункте 2.2.1.

Полученные образцы переосаждали из хлористого метилена в изопропиловый спирт. Образцы сушились при пониженном давлении при повышенной температуре. Степень конверсии рассчитывали по формуле:

 $P = \frac{m(noлимера) - m(макроинициатора)}{m(мономера)} \times 100\%$

2.2.4. Модификация и термолиз полистирола, синтезированного в присутствии динитронов

Навески полимера (m=0.01 г) и различных модифицирующих агентов (CBr₄, 35Q, ДАК, додецилмеркаптан и нитроксил N) в пятикратном избытке по отношению к исходному полимеру (m=0.05 г) помещали в ампулы и заливали растворителем (бензол, ТГФ и ДМСО, V=0.5 мл). Для модификации полимеров при пониженном давлении использовали ТГФ и бензол. Приготовление ампул проводили в соответствии с методикой, описанной выше. Модификацию полимеров при атмосферном давлении на воздухе осуществляли в присутствии ДМСО как высококипящего растворителя.

Приготовленные ампулы выдерживали при температуре 90 и 110°C в течение 20 часов, а при 130°C 7 часов. В случае использования растворителя, отличного от ТГФ, проводили его замену на ТГФ путем трехкратного откачивания растворителя при пониженном давлении 2.10⁻² мм рт. ст. с целью последующего анализа методами ГПХ и MALDI-TOF.

2.3. Анализ полимеров и динитронов

2.3.1. Определение молекулярно-массовых характеристик полимеров

Молекулярно-массовые характеристики полимеров определяли методом ГПХ на жидкостном хроматографе KNAUER, снабженном каскадом колонок Phenomenex (300 мм×7.8 мм, феногель, 10 мкм) с диаметром пор 10^5 и 10^3 Å и двумя детекторами (рефрактометрическим и УФ). Элюентом служил ТГФ, температура колонки 25.0±0.1°С. Для калибровки применяли узкодисперсные стандарты ПС и полиметилметакрилата [155].

2.3.2. ЯМР-спектроскопия

Исследование структуры динитронов проводили на спектрометре Agilent DD2 400 с рабочей частотой 400 МГц. ¹Н ЯМР спектры снимали в CDCl₃ при комнатной температуре относительно сигнала остаточных протонов дейтерированного растворителя.

Расчет состава сополимеров проводили по формуле:

$$\% MMA = \frac{\frac{1}{3}I(MMA, -OCH_3)}{\frac{1}{3}I(MMA, -OCH_3) + \frac{1}{5}(CT, -C_6H_5)},$$

$$\% MMA = \frac{\frac{1}{3}I(MMA, -OCH_3)}{\frac{1}{3}I(MMA, -OCH_3) + I(AH, -CH-)}$$

расчет состава блок-сополимеров проводили по формуле:

%MMA =
$$\frac{\frac{1}{3}I(MMA, -OCH_3)}{\frac{1}{3}I(MMA, -OCH_3) + \frac{1}{5}(CT, -C_6H_5) + I(AH, -CH-)}$$

где *I*(MMA, –OCH₃) – интегральная интенсивность для водорода группы –OCH₃ метилметакрилата, определенная в области 3.3-3.7 м.д., *I*(CT,–C₆H₅) – интегральная интенсивность для водородов ароматического кольца стирола, определенная в области 6.8-7.8 м.д., *I*(AH,–CH–) – интегральная интенсивность для водородов группы –CH– акрилонитрила, определенная в области 2.5 м.д. в CDCl₃ и 3.1 м.д. в ДМСО.

2.3.3. Регистрация ИК-спектров

Регистрацию ИК-спектров проводили на приборе Infralum FT-801. Спектры динитронов снимали в прессованных таблетках КВг. Диапазон волновых чисел составил 5500-550 см⁻¹. Погрешность определения ±0.05см⁻¹.

2.3.4. Определение состава полимеров методом MALDI-TOF

Анализ полимеров методом времяпролетной масс-спектрометрии MALDI-ТОF 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-третбутилфенил)-2-метил-2-пропенилиден]малонитрил (DCTB) И 2,5-дигидроксибензойная кислота (DHB). 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 серебра. В случае использования матрицы DHB анализ проводили в отсутствии соли, а при DCTB как в присутствии, так и в отсутствии соли. Затем 2 мкл полученного раствора наносили на подложку из нержавеющей стали и проводили анализ.

2.3.5. Определение молекулярно-массовых и гидродинамических характеристик полимеров

Для определения ММ, статических и гидродинамических размеров макромолекул использовали методы статического И динамического светорассеяния. Гидродинамические характеристики макромолекул синтезированных полимеров измеряли на установке "NanoBrook Omni" ("Brookhaven Instruments", США). В качестве источника света использовали лазер с длинной волны $\lambda_0 = 640$ нм и мощностью 35 мВт. Корреляционную функцию интенсивности рассеянного света получали с помощью коррелятора исследовательского уровня TurboCorr с числом каналов 510. Время накопления корреляционной функции 180-300 с, при этом число фотонов, попадающих на детектор в 1 с, находится в диапазоне 50-450 kcps. Средний гидродинамический диаметр рассчитывали по значению из 5–10 параллельных измерений. Кварцевую кювету перед работой «обеспыливали» двух- или трехкратным ополаскиванием растворителем, отфильтрованным через нейлоновый фильтр (Chromafil Xtra) с диаметром пор 0.2 мкм. Измерения проводили при угле рассеивания $\theta = 173^{\circ}$. Значения гидродинамических радиусов (R_h) были определены по уравнению Стокса–Эйнштейна. В качестве растворителя использовали толуол (плотность $\rho =$

65

0.862 г/см³, динамическая вязкость $\eta_0 = 0.560$ сП и показатель преломления $n_0 = 1.494$). Эксперименты проводили при 25°С. Исследуемые растворы фильтровали через нейлоновые фильтры (Chromafil Xtra) с диаметром пор 0.2 мкм.

Величину M_w и радиус инерции (R_g) измеряли на спектрометре статического светорассеяния на приборе BI-MwA molecular Weight Analyzer ("Brookhaven Instruments", США). Данные величины определяли по методу Дебая [156] и методом двойной экстраполяции Зимма. В качестве источника света использовали лазер с длинной волны $\lambda_0 = 660$ нм и мощностью 30 мВт с вертикальной поляризацией.

Инкремент показателя преломления измеряли на дифференциальном рефрактометре BI-DNDC ("Brookhaven Instruments", США). Величину dn/dc определяли по тангенсу угла наклона зависимости показателя преломления исследуемого раствора от концентрации полимера.

Характеристическую вязкость [η] полимеров измеряли в толуоле при 25 °C в капиллярных вискозиметрах Освальда, время истечения растворителя t₀=49.4 с.

2.3.6. Термогравиметрический анализ полимеров и дифференциальная сканирующая калориметрия

ТГА проведен с использованием термомикровесов TG 209 F1 Netzsch Gerätebau в атмосфере аргона в области 300 – 850 К. Средняя скорость нагрева тигля с веществом достигала 5 К⋅мин⁻¹.

Методом ДСК на приборе DSC 204 F1 Phoenix Netzsch Gerätebau было определено значение температуры стеклования полимеров на основе динитронов. Образцы полистирола помещали в алюминиевые тигли и сканировали в атмосфере аргона в температурном интервале 240 – 430 К. Средняя скорость нагрева тигля с веществом достигала 5 К·мин⁻¹.

ГЛАВА 3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Как указывалось в главе 1, посвященной обзору литературных данных в области NMRP, поиск новых агентов, с участием которых возможно формирование разветвленных макромолекул сложной архитектуры с использованием достаточно простых экспериментальных подходов, в том числе одностадийных методов, является актуальной задачей органического синтеза и полимерной химии. К соединениям, которые могут представлять интерес в качестве регуляторов процессов обратимого ингибирования, относятся αдинитроны, которые были использованы нами при проведении диссертационных исследований.

3.1. Радикальная полимеризация стирола в присутствии α-динитронов

Известно [157], нитроны являются эффективными акцепторами свободных радикалов. Они могут присоединять реакционноспособные радикальные центры, в том числе радикалы роста и инициатора, с образованием достаточно стабильных спин-аддуктов, и традиционно применяются в качестве спиновых ловушек при исследовании свободно радикальных процессов. В этой связи, особенность полимеризации в присутствии нитронов заключается в том, что нитроксилы не вводятся в систему в «готовом» виде, а образуются непосредственно в ходе полимеризации (*in situ*), схема 18. В плане поиска новых медиаторов полимеризации на основе нитроксильных радикалов, формирующихся *in situ*, нами была изучена радикальная полимеризация СТ в присутствии ряда сопряженных динитронов на основе глиоксаля, содержащих в своем составе при атоме азота различные пространственно-затрудненные радикалы. Формулы использованных динитронов приведены ранее на схеме 32.

3.1.1. Выбор условий полимеризации стирола в присутствии сопряженных динитронов

На первоначальном этапе был проведен скрининг полимеризации СТ в присутствии динитронов различного строения в широком температурном интервале. Как видно из данных, представленных в табл. 2, введение ДН

67

структуры приводит существенному независимо OT ИХ К замедлению полимеризации и увеличению времени достижения высоких конверсий, что может быть связано с акцептированием радикалов роста динитронами и образованием стабильных нитроксильных радикалов. При этом с увеличением концентрации ДН наблюдается снижение ММ синтезированных полимеров. Теоретически данные ДН, способны акцептировать два радикала с образование бирадикалов нитроксильного типа (схема 33), однако в литературе имеются лишь единичные примеры участия ДН в реакциях такого типа [158]. В частности, в указанной выше работе [158] установлено, что БДН, имеющий в своем составе объемные трет.-бутильные группы, эффективно акцептирует различные кислород-, серу азот-центрированные радикалы. При углерод-, И ЭТОМ образования бинитроксилов обнаружено не было. Сведений в отношении использования МДН и ФДН для фиксации короткоживущих радикалов в литературе не найдено.



Схема 33. Полимеризация стирола с участием инициатора ДАК и динитрона.

Таблица 2. Молекулярно-массовые характеристики образцов полистирола (ПС), синтезированных в присутствии динитронов и ДАК (1 мол.%) при различных температурах

N⁰		T,°C	Время,	Конверсия,	$M \times 10^{-3}$	1610-3	
ПП	ДН (МОЛ.%)		Ч	%	$M_n \times 10^{\circ}$	$M_W \times 10^{\circ}$	M_w/M_n
1	_	70	8	100	45.2	225.0	4.98
2		90	1.3	87	17.6	64.5	3.67
3		110	4.3	85	15.9	81.4	5.12
4		130	2.2	89	12.2	84.3	6.90
1	МДН (0.5)	70	14	88	32.9	215.8	6.56
2		90	25	85	11.6	64.4	5.57
3		110	100	89	14.2	59.9	4.21
4		130	9	74	16.9	48.1	2.84
5	МДН (1.5)	70	100	68	12.6	77.1	6.12
6		90	120	50	12.5	45.5	3.64
7		110	100	76	12.6	42.1	3.35
8		130	15	73	12.5	23.9	1.91
9 ^a		70	100	41	8.1	26.1	3.21
10 ^a	МПЦ (15)	90	120	50	8.1	20.2	2.49
11 ^a	мдн (1.5)	110	100	86	6.7	15.7	2.35
12 ^a		130	15	89	6.4	11.1	1.75
13		70	140	24	6.8	47.5	6.94
14		90	140	46	10.6	36.1	3.41
15	мдн (3.0)	110	100	77	19.3	34.4	1.79
16		130	24	87	13.5	22.3	1.65
17		70	100	90	17.1	40.4	2.35
18	Е ПЦ (0,5)	90	100	79	12.1	21.7	1.79
19	Б ДН (0.5)	110	100	84	10.7	24.3	2.26
20		130	32	87	9.7	26.8	2.75
21	БДН (1.5)	70	100	28	4.8	7.4	1.54
22		90	100	55	7.0	11.8	1.68
23		110	100	72	7.1	20.6	2.90
24		130	60	79	7.4	21.1	2.83
25	БДН (3.0)	70	100	26	5.8	8.2	1.42
26		90	100	44	5.9	9.3	1.58
27		110	100	76	7.5	15.4	2.06
28		130	73	76	7.4	17.8	2.41
29	ФДН (0.5)	70	11	98	48.3	160.8	3.33
30		90	7	97	18.2	60.1	3.31
31		110	55	89	14.4	59.1	4.09
31		130	6	77	15.4	66.0	4.29
33	ФДН (1.5)	70	28	100	46.0	126.3	2.75
34		90	80	80	14.2	31.5	2.22

Таблица 2, продолжение. Молекулярно-массовые характеристики образцов полистирола (ПС), синтезированных в присутствии динитронов и ДАК (1 мол.%) при различных температурах

N⁰		T°C	Время,	Конверсия,	$M \times 10^{-3}$	$M \times 10^{-3}$	M /M
ПП	ДП (МОЛ. 76)	1, C	Ч	%	$M_n \wedge 10$	M_W^{10}	$1VI_W/1VI_n$
35	ФДН (1.5)	110	100	81	9.3	19.2	2.06
36		130	32	82	17.5	56.4	3.21
37	ФДН (3.0)	70	63	99	35.4	82.1	2.32
38		90	80	80	14.0	29.0	2.06
39		110	100	75	12.1	28.5	2.35
40		130	32	81	13.7	40.9	2.99

^аобразцы, синтезированные в ДМСО, V(СТ):V(ДМСО) =1:1.

Следует отметить некоторые особенности полимеризации СТ, связанные с различным строением использованных ДН. Так, из данных, представленных в табл. 2, можно заключить, что МДН при концентрациях 0.5 и 1.5 мол. % не коэффициенты полидисперсности оказывает значительного влияния на полимеров, синтезированных в температурном интервале 70-90°С. При более высоких температурах происходит уменьшение полидисперсности по сравнению с образцами, полученными на ДАК. Вероятно, что это обусловлено увеличением вклада обратимого ингибирования по сравнению с традиционными способами обрыва цепи при радикальной полимеризации путем рекомбинации И диспропорционирования. В плане синтеза ПС относительно низкой с полидисперсностью предпочтительным является использование высоких концентраций МДН (1.5 и 3 мол. %) и повышенной температуры (130°С). Также следует отметить, эффективное влияние МДН на процесс полимеризации СТ в ДМСО, что обусловлено хорошей растворимостью указанного ДН в полярных растворителях и, следовательно, наиболее высокой акцептирующей способностью по отношению к активным радикалам роста.

При использовании в качестве акцептора свободных радикалов БДН установлено, что данный динитрон оказывает существенное влияние на процесс полимеризации СТ при более низких температурах (70–90°С), фактически приближенных к условиям промышленного синтеза макромолекул (табл. 2). При этом синтезированные образцы имеют меньшее значение коэффициентов

полидисперсности, чем ПС, полученный в условиях инициирования ДАК без добавок ДН. Полидисперсность синтезированных образцов увеличивается с повышением температуры синтеза полимеров. Как показано в работе [158], нитроксильные радикалы на основе углеродцентрированных радикалов и БДН способны распадаться под действием УФ-излучения и высокой температуры с образованием 2-метил-2-нитрозопропана $(\mathbf{M}\mathbf{H}\mathbf{\Pi})$ И mpem.бутилвинилнитроксилов (схема 34). Вероятно, именно такие побочные процессы происходят и в исследуемых нами системах. В частности, о вероятном распаде нитроксильных радикалов при полимеризации СТ в присутствии БДН в условиях высоких температур (110°С и выше) косвенно свидетельствует изменение окраски полимеризационной системы, а также повышение полидисперсности ПС, синтезированного в данных условиях.



Схема 34. Распад нитроксильного радикала на основе N,N – ди-*трет*бутилглиоксальдинитрона [158]

В отличие от МДН и БДН, процесс полимеризации в присутствии ФДН, содержащего в своем составе два фенильных кольца, находящихся в сопряжении с нитронильной группой, сопровождается менее выраженным снижением ММ полимеров и их коэффициентов полидисперсностей, независимо от концентрации динитрона и температурного режима. Хотя во всех случаях отношение M_w/M_n для ПС, полученного в присутствии ФДН, ниже соответствующих значений коэффициентов полидисперсности полимеров, синтезированных в присутствии ДАК без добавок ДН (табл. 2).

3.1.2. Особенности влияния динитронов на процесс полимеризации стирола при относительно низкой температуре

Детальное исследование кинетических особенностей полимеризации СТ с ДH температуре 90°C, поскольку участием проводилось при данный температурный интервал достаточно близок к условиям синтеза полимеров в промышленности. На рис. 1 представлена зависимость ln([M₀]/[M]) от времени полимеризации СТ в присутствии ДН различного строения при концентрации 0.5 мол.% (a), 1.5 мол.% (б) и 3.0 мол.% (в). Как следует из приведенных данных, на кривых полимеризации можно выделить два участка. На первом из них независимо от природы нитрона процесс реализуется практически с одинаковой скоростью (рис. 1). Вероятно, это может быть связано с тем, что на начальном этапе происходит постепенный распад инициатора и акцептирование активных инициирующих радикалов или радикалов роста динитронами с образованием нитроксилов и алкоксиаминов (схема 32). Действительно, период полураспада ДАК при 90°С составляет 0.5 ч, и четкое изменение скорости полимеризации по времени наблюдается после 5 часов, что соответствует 10 периодам полураспада инициатора. Второй этап сопровождается снижением скорости полимеризации СТ, связанным с практически полным распадом инициатора, а также участием образовавшихся нитроксильных радикалов и алкоксиаминов в полимеризации в качестве ингибиторов.


Рис. 1. Полулогарифмические кинетические зависимости полимеризации СТ при 90°С в присутствии 1 мол.% ДАК и 0.5 мол.% (*a*), 1.5 мол.% (*б*) и 3 мол.% ДН (*в*). *1* – МДН, *2* – БДН, *3* – ФДН, *4* – в отсутствии ДН.

Данные закономерности наиболее ярко проявляются при увеличении концентрации ДН до 3-х мол.% в среде мономера (рис. 1в). Как видно из рисунка, ДH непосредственное структура оказывает влияние на кинетические закономерности полимеризации СТ. Так, ФДН обладает меньшей акцептирующей способностью по отношению к радикалам роста, и, неслучайно, в его присутствии скорость полимеризации всегда выше по сравнению с аналогами (МДН и БДН). В случае МДН и БДН метильные и *трет.*-бутильные заместители при атоме азота в структуре динитронов не способны к сопряжению в отличие от фенильных колец и создают меньше препятствий к подходу активных радикалов к нитронильной группе. Следовательно, процесс акцептирования с их участием более эффективен. Отметим, что в случае использования МДН и БДН с увеличением их концентрации снижается предельная степень превращения мономера в полимер и при 3 мол. % конверсия СТ составляет лишь порядка 50%.

На рис. 2 представлены зависимости ММ синтезированных образцов от конверсии. Как следует из представленных данных, при формировании AA *in situ* в присутствии 0.5 мол. % МДН или БДН, обладающих более высокой акцептирующей способностью, на первоначальном этапе не наблюдается линейного роста ММ с конверсией (начальные участки кривых 1 и 2 рис. 2 a), что может быть связано с активным акцептированием образующихся радикалов роста МДН и БДН. В дальнейшем процесс синтеза полимеров сопровождается линейным возрастанием ММ с конверсией. При увеличении концентрации нитронов до 1.5 и 3 мол. % зависимость ММ от конверсии становится линейной для всех использованных ДН, независимо от их строения (рис. 2 δ , ϵ), что характерно для процессов полимеризации, протекающих в режиме «живых» цепей.



Рис. 2. Зависимость М_n образцов ПС, полученных в присутствии 1 мол.% ДАК при 90°С и 0.5 мол.% (*a*), 1.5 мол.% (*б*) и 3 мол.% (*в*) ДН, от конверсии. 1 – МДН, 2 – БДН, 3 – ФДН.

Значения коэффициентов полидисперсности образцов, синтезированных в присутствии ДН, зависят как от структуры и акцептирующей способности нитрона, так и от их концентрации (рис. 3 *а*, *б*, *в*). В случае использования в качестве источника нитроксильных радикалов МДН в концентрациях 0.5 и 1.5 мол.% происходит резкое увеличение коэффициентов полидисперсности с

75

возрастанием степени превращения мономера в полимер. При более высокой концентрации МДН (3 мол. %) полидисперсность образцов ПС увеличивается до определенного значения, а затем на более глубоких степенях превращения коэффициента наблюдается незначительное снижение полидисперсности. Высокие значения M_w/M_n для синтезированных с участием МДН полимеров и отсутствие линейной зависимости ММ с ростом конверсии (рис. 2a, кривая 1), характерной для полимеризации в режиме «живых» цепей [2, 43-45], могут быть связаны с параллельно протекающими в системе несколькими процессами. Приведенные на рис.4 кривые MMP полимерных образцов косвенно подтверждают это предположение.

Показано, что кривые MMP образцов, синтезированных с использованием 0.5 мол.% МДН, на глубоких конверсиях имеют низкомолекулярное плечо (рис. 4 *a*), а в случае 3 мол.% МДН – бимодальны (рис. 4 *б*). При этом вторая мода появляется на конверсии мономера более 20-30% и возрастает по ходу процесса. Образование двух мод может быть связано с разными механизмами обрыва полимерной цепи на начальных и глубоких конверсиях. В начале процесса обрыв растущих цепей главным образом происходит за счет их акцептирования динитроном. Затем в системе начинает преобладать бимолекулярный обрыв цепей, что выражается в появлении второй моды на кривых MMP.



Рис. 3. Зависимость M_w/M_n образцов ПС, полученных в присутствии 1 мол.% ДАК при 90°С и 0.5 мол.% (*a*), 1.5 мол.% (*б*) и 3 мол.% (*в*) ДН, от конверсии. *1* – МДН, *2* – БДН, *3* – ФДН.



Рис. 4. Кривые ММР ПС, синтезированных в присутствии 0.5 мол.% (*a*), 3 мол.% (*б*) МДН и 1 мол.% ДАК при 90°С. Конверсия, %:(*a*) *1* – 9, *2* – 50, *3*– 84, (*б*) *1* – 10, *2* – 25, *3* – 46; *4* – автополимеризация СТ – 56.

В случае синтеза ПС в присутствии БДН независимо от его концентрации, ПС При коэффициент полидисперсности не превышает значения 2.0. концентрации ДН 3 мол.% M_w/M_n составляет 1.22-1.58 (рис. 3 *а и б*). Кривые ММР образцов ПС, синтезированных в присутствии различной концентрации БДН, являются унимодальными (рис. 5 а и б). При этом с ростом степени превращения мономера максимум моды последовательно смещается в высокомолекулярную область. Однако при использовании 3 мол.% БДН смещения низкомолекулярного плеча практически не наблюдается, и имеет место некоторое возрастание полидисперсности.



Рис. 5. Кривые ММР ПС, синтезированного в присутствии 0.5 мол.% (*a*) и 3 мол.% (*б*) БДН при 90°С. ДАК – 1 мол.%. Конверсия, %: (*a*) 1 – 14, 2 – 44, 3 – 68; (*б*) 1 – 16, 2 – 30, 3 – 44.

При синтезе ПС в присутствии ФДН, содержащего в своем составе сопряженные фенильные группы с нитронильными фрагментами динитрона, при повышении концентрации динитрона абсолютные значения полидисперсности уменьшаются и при концентрации 3 мол.% не превышают 2.0 (рис. 3). Кривые MMP образцов ПС, полученных в данных условиях, представлены на рис. 6. Как следует из приведенных зависимостей, в отличие от динитронов, содержащих алкильные заместители в своем составе, MMP ПС, полученного в присутствии ФДН, унимодальное, и с ростом степени превращения мономера наблюдается смещение кривых ММР в область более высоких значений ММ, что в целом характерно для процессов, протекающих в режиме обратимого ингибирования [46, 109, 115].



Рис. 6. Кривые ММР ПС, синтезированного в присутствии 0.5 мол.% (*a*), 1.5 мол.% (*b*) и 3 мол.% (*b*) ФДН. ДАК – 1 мол.%. Т = 90°С. Конверсия, %: (*a*) 1 – 3, 2 – 40, 3 – 96; (*b*) 1 – 14, 2 – 51, 3–73; (*b*) 1 – 21, 2 – 52, 3–68.

Таким образом, проведение полимеризации СТ в присутствии динитронов на основе глиоксаля, выступающих в качестве акцепторов свободных радикалов и источников нитроксилов *in situ*, в данном температурном режиме (90°С) позволяет

регулировать молекулярно-массовые характеристики ПС. Отметим, что структура ДН играет превалирующую роль в акцептировании активных радикалов роста и возможности осуществления полимеризации В условиях обратимого ингибирования. Так, МДН и БДН достаточно эффективно улавливают свободные Однако, как свидетельствуют полученные экспериментальные радикалы. результаты, в данном температурном режиме указанные ДН выступают в качестве взаимодействие ингибиторов полимеризации, обратимое образующихся нитроксилов с радикалами роста не наблюдается. В отличие от МДН и БДН, ФДН, содержащий в своем составе фенильные кольца, обладает меньшей акцептирующей способностью. Вместе с тем, образующиеся in situ на его основе нитроксильные радикалы способны к обратимому взаимодействию с радикалами роста при температуре 90°С, о чем свидетельствует четкое смещение всей кривой ММР с конверсией в область более высоких значений ММ.

3.1.3. Синтез полистирола в присутствии динитронов в высокотемпературном режиме

Известно [43, 46, 45], что эффективность нитроксильных радикалов и АА, как регуляторов радикальной полимеризации, определяется не только их строением, но и температурными условиями протекания процесса. В этой связи и с учетом рассмотренных выше особенностей полимеризации СТ при 90°С нами были исследованы закономерности синтеза ПС с участием ДН различного строения при более высоких температурах (130°С).

Анализ кинетических кривых, приведенных на рис. 7, свидетельствует о том, что независимо от структуры использованных ДН процесс полимеризации СТ на начальных конверсиях протекает практически с одинаковой скоростью. При этом сравнительный анализ полимеризации СТ в присутствии МДН в массе и в растворе ДМСО указывает на то, что в среде растворителя процесс полимеризации протекает до более глубоких конверсий при практически сопоставимых скоростях на начальной стадии (рис. 7).

81



Рис. 7. Полулогарифмические кинетические зависимости полимеризации СТ при 130°С в присутствии 1 мол.% ДАК и 1.5 мол.% ДН: *1* – МДН, в массе мономера; *2* – МДН, в ДМСО, V(СТ):V(ДМСО) =1:1; *3* – БДН, в массе мономера; *4* – ФДН, в массе мономера.

Молекулярная масса ПС, синтезированного в присутствии МДН в массе мономера, до глубоких конверсий растет линейно (рис. 8). При этом абсолютные значения ММ образцов ПС, синтезированных в присутствии ДН, в несколько раз ниже ММ полимеров, образующихся при термическом инициировании полимеризации (MM = 150 kDa). Однако в случае синтеза полимера в массе после 70% конверсии наблюдается выраженный рост ММ. Аналогичная закономерность наблюдается и для ПС, полученного с участием ФДН в высокотемпературном режиме (рис. 8).



Рис. 8. Зависимость М_n образцов ПС, полученных в присутствии 1 мол.% ДАК при 130°С и 1.5 мол.% ДН, от конверсии: *1* – МДН, в массе мономера; *2* – МДН, в ДМСО, V(СТ):V(ДМСО) =1:1; *3* – БДН, в массе мономера; *4* – ФДН, в массе мономера.

В случае проведения полимеризации СТ в присутствии МДН в среде ДМСО ММ образцов имеют более низкие значения, чем при синтезе полимера без растворителя. При этом линейная зависимость роста ММ с конверсией сохраняется вплоть до 90 %-ной степени превращения мономера в полимер.

Несмотря на идентичные кинетические закономерности и особенности роста ММ с конверсией в присутствии исследуемых систем в высокотемпературном режиме зависимость коэффициентов полидисперсности от конверсии имеет индивидуальный характер, определяемый структурой нитрона (рис. 9). Так, коэффициенты полидисперсности образцов ПС, полученных в присутствии МДН и ФДН в массе мономера, имеют на начальных степенях превращения более высокие значения ($M_w/M_n=2.8 - 3.0$), как и их ММ, в отличие

от полимеризации в присутствии БДН и МДН в ДМСО как растворителе (M_w/M_n =1.65 – 1.70). Данный параметр для систем на основе ФДН остается высоким вплоть до глубоких степеней превращения мономера в полимер. В случае БДН, несмотря на линейный рост ММ с конверсией, индекс полидисперсности значительно возрастает и на предельных степенях превращения имеет значение ~ 3.0. Такой существенный рост полидисперсности в присутствии БДН, вероятно, обусловлен реализацией ряда процессов, В том числе осуществлением полимеризации в присутствии нитроксилов различной природы. В частности, как было отмечено в работе [158], при высоких температурах возможен распад нитроксильного радикала, образующегося в присутствии БДН, на МНП и трет.бутилвинилнитроксил. MHΠ является эффективной спиновой ловушкой, способной взаимодействовать с активными радикальными центрами с образованием нитроксильных радикалов in situ.



Рис. 9. Зависимость M_w/M_n образцов ПС, полученных в присутствии 1 мол.% ДАК при 130°С и 1.5 мол.% ДН, от конверсии: *1* – МДН, в массе мономера; *2* – МДН, в ДМСО, V(СТ):V(ДМСО) =1:1; *3* – БДН, в массе мономера; *4* – ФДН, в массе мономера.

В отличие от ФДН и БДН их менее пространственно замещенный аналог МДН позволяет синтезировать ПС при температуре 130°С с относительно низкими значениями коэффициентов полидисперсности (рис. 9). При этом в случае синтеза ПС в массе мономера полидисперсность снижается к концу процесса, а при осуществлении полимеризации в среде ДМСО остается невысокой (M_w/M_n <1.75) во всем интервале конверсий.

Коэффициенты полидисперсности ПС, полученного в присутствии БДН и ФДН, имеют высокие значения, а кривые ММР для данных систем достаточно широкие (рис. 10). При этом в случае БДН, который нестабилен при высоких температурах, наблюдается уширение ММР с конверсией, и на кривых появляется бимодальность (рис. 10). Кривые ММР полимеров, полученных в массе мономера с участием термически более стабильных МДН и ФДН, имеют бимодальный вид на начальных этапах процесса. В процессе полимеризации моды кривых ММР смещаются в область более высоких значений ММ. При этом уменьшается доля низкомолекулярных продуктов, что в случае МДН приводит к образованию узкодисперсного образца, характеризующегося унимодальным распределением (рис. 10). В случае проведения процесса полимеризации СТ в среде ДМСО в присутствии МДН кривые ММР ПС унимодальные и четко смещаются в высокомолекулярную область с конверсией.



Рис. 10. Кривые ММР ПС, синтезированных в присутствии 1.5 мол.% ДН и 1 мол.% ДАК при 130°С. (а) МДН, в массе мономера. Конверсия, %: 1 – 29, 2 – 56, 3 – 77. (б) МДН, в среде ДМСО, V(СТ):V(ДМСО) =1:1. Конверсия, %: 1 – 29, 2 – 52, 3 – 89; (в) БДН, в массе мономера, Конверсия, %: 1 – 46, 2 – 60, 3 – 79. (г) – ФДН, в массе мономера. Конверсия, %: 1 – 26, 2 – 66, 3 – 82.

Таким образом, закономерности полимеризации СТ в присутствии ДН в высокотемпературном режиме существенно отличаются от проведения процесса при 90°С. В присутствии БДН и ФДН контроль молекулярно-массовых характеристик ПС ухудшается, что связано с акцептирующей способностью, указанных ДН при температуре 130°С и стабильностью полученных продуктов в процессе акцептирования радикалов роста динитронами. МДН, содержащий в своем составе менее пространственно-затрудненные группы, В высокотемпературном режиме проявляет большую эффективность в качестве контролирующего агента молекулярно-массовых характеристик ПС, о чем свидетельствуют достаточно низкие значения коэффициентов полидисперсности образцов ПС, синтезированных в среде ДМСО.

3.1.4. Пост-полимеризация с участием алкоксиаминов, синтезированных в присутствии динитронов

Как было показано выше, высокомолекулярные АА, полученные *in situ* на основе ДН, в зависимости от их исходной структуры и акцептирующей способности позволяют регулировать процесс полимеризации СТ по механизму обратимого ингибирования в различных температурных режимах. С целью более детального доказательства реализации полимеризации СТ в условиях обратимого ингибирования нами была проведена пост-полимеризация СТ с участием высокомолекулярных АА, полученных *in situ* полимеризаций СТ в присутствии ДН. Основные результаты пост-полимеризации обобщены в табл. 3.

Результаты пост-полимеризации подтверждают особенности гомополимеризации СТ с участием ДН. Так в случае проведения процесса в низкотемпературном интервале образуются образцы с достаточно высокой полидисперсностью (табл. 3, строки 2, 7, 10 и 14). При этом ММР продукта полимеризации имеет бимодальный вид для АА на основе МДН и БДН, а для АА на базе ФДН наблюдается достаточно интенсивное низкомолекулярное плечо. На рис. 11aпредставлено MMP пост-полимера, синтезированного В низкотемпературном режиме на примере АА – 1МДН.

87

№ п.п.	AA	Условия	T,⁰C	Время, ч	Конверсия, %	$M_n \times 10^{-3}$	$M_{w} \times 10^{-3}$	M_w/M_n
1 ^a	1МДН	СТ +1 мол.% ДАК+ 1.5 мол.% МДН	130	15	89	6.4	11.1	1.73
2 ⁶	-	СТ + 0.1 мол.% АА 1МДН	70	100	25	32.0	419.0	13.1
3 ⁶	-	СТ + 0.1 мол.% АА 1МДН	130	17	82	111.0	174.0	1.57
4 ^a	2МДН	СТ +1 мол.% ДАК+ 3 мол.% МДН	90	5	24	3.8	9.3	2.45
5 ⁶	-	СТ + 0.1 мол.% АА 2МДН	130	17	91	53.0	93.0	1.75
6 ^a	1БДН	СТ +1 мол.% ДАК+ 1.5 мол.% БДН	90	60	47	6.2	10.5	1.69
7 ⁶	-	CT + 0.1 мол.% АА 1БДН	70	100	42	55.0	332.0	6.05
8^{6}	-	CT + 0.1 мол.% АА 1БДН	130	17	83	50.0	120.0	2.40
9 ^a	2БДН	СТ +1 мол.% ДАК+ 3 мол.% БДН	90	60	30	4.8	7.0	1.46
10 ⁶	-	СТ + 0.1 мол.% АА 2Б ДН	70	100	41	39.0	173.0	4.43
11 ⁶	-	СТ + 0.1 мол.% АА 2БДН	110	57	92	89.0	135.0	1.52
12 ^б	-	СТ + 0.1 мол.% АА 2БДН	130	17	91	60.0	102.0	1.70
13 ^a	1ФДН	CT +1 мол.% ДАК+ 3 мол.% ФДН	90	0.8	45	10.7	19.0	1.78
14 ⁶	-	СТ + 0.1 мол.% АА 1ФДН	70	100	52	51.0	217.5	4.26
15 ⁶	-	СТ + 0.1 мол.% АА 1ФДН	90	100	88	73.0	282.5	3.87
16 ⁶	-	СТ + 0.1 мол.% АА 1ФДН	130	17	91	36.4	99.6	2.74

Таблица 3. Пост-полимеризация СТ в присутствии высокомолекулярных алкоксиаминов на основе ДН

^{*а*} Исходный высокомолекулярный алкоксиамин, ⁶пост-полимер





Рис. 11. ММР пост-полимеров, синтезированных в присутствии АА на основе ДН. 1 – исходный АА, 2 – пост-полимер, штриховая линия – полимер, образующийся в результате термичекого инициирования. Условия синтеза и молекулярно-массовые характеристики АА представлены в табл. 3. Условия синтеза пост полимеров: (*a*) 1МДН, 70°С, (*б*) 1МДН, 130°С, (*в*) 2БДН, 110°С, (*г*) 1ФДН, 90°С, (*д*) 1ФДН, 130°С.

Повышение температуры пост-полимеризации до 110-130°С, как и в случае гомополимеризации СТ, позволяет осуществлять процесс в контролируемом режиме. Так, для всех исследуемых систем наблюдается увеличение ММ постполимеров по сравнению с исходными ММ используемых АА, при этом в присутствии МДН и БДН возможен синтез полимеров с достаточно низкими значениями индекса полидисперсности (табл. 3). ММР таких продуктов унимодальное (рис. 116 и в). В случае синтеза пост-полимеров в присутствии АА на основе ФДН температурный режим процесса не играет столь существенной роли как для МДН-, так и БДН-содержащих АА. Независимо от температурного режима полимеризации образуется продукт с более высокими значениями MM по сравнению с исходным АА, но полидисперсность образцов достаточно высокая (табл. 3, строки 13-15). При этом ММР пост-полимера всегда имеет низкомолекулярное плечо, независимо от температурного режима (рис. 11e, d). В целом полученные данные по пост-полимеризации СТ однозначно свидетельствуют о возможности протекания полимеризации с участием ДН и АА на их основе в условиях обратимого ингибировании. Достаточно высокие значения коэффициентов полидисперсности указывают на протекание побочных процессов, приводящих к гибели нитроксильных радикалов и высокомолекулярных АА с образованием «мертвого» полимера.

3.2. Сопряженные динитроны в гомо- и сополимеризации метилметакрилата

С целью расширения области практического приложения процессов радикальной полимеризации по механизму обратимого ингибирования с участием α-ДН и оценки возможности синтеза блок-сополимеров разнообразного строения нами был проведен углубленный анализ процессов гомо- и сополимеризации ММА в различных температурных режимах.

3.2.1. Закономерности гомополимеризации метилметакрилата в присутствии динитронов глиоксалевого ряда

На первоначальном этапе был проведен скрининг гомополимеризации ММА в присутствии 0.8 мол.% сопряженных α-ДН различного строения в широком температурном интервале 70-110°C. Установлено, что влияние ДН на молекулярно-массовые характеристики образцов ПММА непосредственно зависит от строения нитрона (табл. 4). Так, введение в систему БДН и ФДН приводит к снижению общей скорости полимеризации (здесь и далее под скоростью полимеризации (сополимеризации) имеется ввиду зависимость конверсии мономера от времени), ММ и полидисперсности синтезируемых образцов. В случае проведения полимеризации в присутствии МДН также наблюдается снижение степени превращения ММА за определенный промежуток времени, но при этом полидисперсности полученных полимеров сопоставимы или даже превышают значения M_w/M_n , которые характерны для образцов. синтезированных только на ДАК без добавок нитрона (табл. 4). Указанное влияние может быть обусловлено низкой растворимостью МДН в ММА. Действительно, в случае синтеза ПММА с участием МДН в полярном апротонном

растворителе ДМСО (в котором МДН хорошо растворим), образцы характеризуются более низкими значениями полидисперсности равными 1.8-2.0. Сравнивая температурные режимы полимеризации, стоит отметить, что наиболее эффективное влияние ДН на процесс полимеризации ММА в массе мономера и, в частности, на полидисперсность ПММА, проявляется в высокотемпературном режиме (110°С).

Таблица 4. Молекулярно-массовые характеристики ПММА в присутствии 0.8 мол.% динитронов и 0.1 мол.% ДАК.

N⁰	Динитрон	T,°C	Время, ч	Конверсия, %	M _n ×10 ⁻³	M _w /M _n
1		70	2	95	407.8	7.2
2	_	90	0.75	95	119.2	5.0
3		100	7	100	101.7	4.9
4 ^a		70	3	63	69.0	1.8
5 ^a		110	7	95	36.5	2.0
6	МДН	70	3	70	149.5	9.1
7		90	3	95	123.7	6.8
8		110	7	100	84.8	4.6
9		70	3	72	196.1	2.3
10	БДН	90	3	80	121.1	2.2
11		110	7	80	121.1	2.2
12		70	3	90	322.6	6.3
13	ФДН	90	1	90	129.7	4.4
14		110	7	58	64.3	3.0

^а образцы, синтезированные в ДМСО, V(СТ):V(ДМСО) =1:1.

Вместе с тем представленные данные в табл. 4 свидетельствуют о возможности осуществления ряда побочных процессов, приводящих К существенному возрастанию индекса полидисперсности и при наличии ДН. Как свидетельствуют литературные данные [90], контроль полимеризации ММА с использованием нитроксильных радикалов выражен менее явно, чем в случае СТ. Процесс полимеризации ММА с участием низкомолекулярных нитроксилов реализуется лишь до низких предельных конверсией (~30-40%). Данные особенности обусловлены: во-первых, высокими значениями констант равновесной диссоциации между «спящими алкоксиаминами» и растущими

полиметилметакрилатными цепями, во-вторых, эффективной реализацией необратимой реакции диспропорционирования между нитроксилами и полиметилметакрилатными радикалами роста, приводящей к образованию «мертвого» полиметилметакрилата с двойными связями на конце цепи и гидроксиламинового производного (схема 35) [91, 92].



Схема 35. Образование гидроксиламинового производного при взаимодействии нитроксила и растущего радикала ПММА.

С целью выявления возможности реализации механизма обратимого ингибирования при полимеризации ММА в присутствии ДН, способных situ, генерировать нитроксильные радикалы in полученные продукты полимеризации (табл. 4 строки 5, 8, 11, 14) были апробированы в качестве потенциальных макроинициаторов в процессах блок-сополимеризации со СТ при 90-110°С. Однако установлено, что независимо от исходного макроинициатора, синтез которого проводился на представленных ДН, полученные продукты сополимеризации характеризовались широким ММР и имели две четко Детальный анализ компонентного состава продуктов выраженные моды. сополимеризации ПММА со СТ, а именно отмывка гомо-полимеров в присутствии *θ*-растворителей (циклогексана для СТ и ацетонитрила для MMA) показал, что практически нацело происходит разделение продукта полимеризации на два индивидуальных гомополимера. Следует отметить, что наряду с гомополимерами (ПММА и ПС) также выделялись следовые количества сополимеров порядка 2-5 %, образование которых наблюдалась за счет реакции прививки ПС на полиметилметакрилатную цепь. При этом образцы ПММА, отмытые ацетонитрилом, имели схожие с исходными макроинициаторами молекулярно-массовые характеристики. Молекулярные массы отмытого ПС не выбранного исходного макроинициатора были практически зависимо OT

идентичны и сопоставимы с ММ ПС, синтезированного термическим путем при 90-110°С.

Таким образом, полученные результаты по полимеризации ММА в присутствии ДН свидетельствуют о том, что введение α-ДН в процесс MMA гомополимеризации позволяет улучшить молекулярно-массовые характеристики гомополимеров, однако, вследствие превалирования реакции вторичного каталитического ингибирования и образования «мертвого» полимера дальнейшая модификация полимеров невозможна [159, 160]. В этой связи, с полимеров заданными целью получения С молекулярно-массовыми характеристиками и проведения дальнейшей модификации и синтеза блоксополимеров нами была применена методика осуществления контролируемого малых количеств мономеров, синтеза MMA В присутствии способных образовывать устойчивые алкоксиамины с более высокими значениями энергии связи «кислород-углерод» (>N-O-C<).

3.2.2. Влияние сомономеров на процесс полимеризации метилметакрилата с участием динитронов

С целью снижения вклада необратимого бимолекулярного обрыва двух растущих цепей и вероятности диспропорционирования (схема 34) при полимеризации ММА в присутствии нитроксильных радикалов в ряде работ [91, 92, 161, 162] было предложено осуществлять процесс полимеризации ММА в присутствии небольших количеств сомономеров, для которых реализуется контролируемая полимеризация в присутствии нитроксильных радикалов [91, 92]. Данный подход позволил реализовать процесс полимеризации ММА в условиях обратимого ингибирования.

Так, авторами работы [91] для осуществления контролируемой полимеризации ММА в присутствии нитроксила SG1 впервые было предложено использовать малые количества СТ. Установлено, что в присутствии 5-10 мол.% СТ процесс полимеризации ММА при 90°С протекает до глубоких конверсий, при этом наблюдался линейный рост ММ с увеличением степени превращения

94

мономеров. Отметим, что с участием источника нитроксильных радикалов – нитрона ФБН наблюдались несколько иные закономерности сополимеризации ММА с небольшим содержанием СТ [161]. Процесс, описанный в работе [161], реализуется в условиях Enhanced Spin Capturing Polymerization и характеризуется такими особенностями, как отсутствие линейного роста ММ ПММА с конверсией (вплоть до глубоких конверсий - 80%), возможность синтеза макромолекул, содержащих функциональные нитроксильные группой внутри полимерной цепи и позволяющих проводить дальнейшую модификацию ПMMA. Полимеры, синтезированные, как в присутствии нитроксила SG1, так и ФБН, способны выступать в качестве макроинициаторов при блок-сополимеризации, ЧТО свидетельствует о наличии «живых» цепей. Аналогичные закономерности наблюдаются при сополимеризации ММА с участием АН и 4-винилпиридина в присутствии алкоксиамина Blocbuilder [92, 162].

Нами впервые изучены особенности полимеризации ММА при введении ДН глиоксалевого ряда в присутствии малых количеств сомономеров, включая СТ, АН и ВА. Синтез полимеров проводили при соотношении ММА : сомономер = 91:9 мол.% при температурах 70 и 110°С.

Ha начальном этапе с целью выявления роли ДΗ В процессах сополимеризации ММА с вышеуказанными мономерами нами проведен сравнительный анализ скорости полимеризации И молекулярно-массовых характеристик полимеров, синтезируемых как на традиционном радикальном инициаторе ДАК, так и в присутствии ДН. Показано, что при осуществлении радикальной сополимеризации ММА на традиционном инициаторе в отсутствии ДН введение малых количеств СТ, АН и ВА приводит к снижению общей скорости полимеризации и ММ сополимеров, в сравнении с процессом гомополимеризации. Вместе с тем значения полидисперсности остаются достаточно высокими независимо от природы вводимого сомономера (табл. 5). В случаи введения в систему ДН различного строения наряду со СТ, АН или ВА наблюдается более существенное снижение скорости сополимеризации И изменение молекулярно-массовых характеристик полученных сополимеров.

Особенности сополимеризации метилметакрилата со стиролом в присутствии динитронов. Анализ кинетических закономерностей сополимеризации ММА со СТ в присутствии алифатического МДН в различных температурных режимах свидетельствует о существенном влияние данного ДН (рис. 12) на синтез макромолекул. В частности введение МДН приводит к снижению скорости полимеризации как при 70, так и 110°C. В то же время следует отметить различие в кинетических закономерностях сополимеризации ММА со СТ в низко- и высокотемпературных режимах.

Таблица 5. Молекулярно-массовые характеристики ПММА и сополимеров, синтезированных с участием 91 мол.% ММА и 9 мол.% второго сомономера и 0.1 мол.% ДАК.

N⁰	Мономер	T,°C	Время, ч	Конверсия, %	M _n ×10 ⁻³	M_w/M_n
1		70	2	95	407.8	7.2
2	-	110	7	100	101.7	4.9
3		70	3	82	289.1	3.8
4	СТ	70	7	90	286.4	4.8
5		110	0.5	35	54.2	4.1
6		110	3	93	63.5	5.4
7		70	3	79	252.8	3.5
8	BA	70	7	86	271.6	4.1
9		110	0.5	47	56.6	4.4
10		110	3	85	93.7	4.9
11		70	3	78	303.6	3.9
12	АН	70	7	88	316.3	4.4
13		110	0.5	48	61.5	3.4
14		110	3	57	82.9	3.5

Скорость сополимеризация ММА со СТ в присутствии МДН в течение первых пяти часов зависит от температуры традиционным образом: при более высокой температуре наблюдается более высокие значения скорости сополимеризации (рис. 12). На данном этапе происходит распад инициатора и взаимодействие образующихся радикалов с ДН с образованием ВАА. По истечении пятичасового периода, что соответствует 10 периодам полураспада ДАК при 110°С, скорость полимеризации ММА при 110°С снижается. Отметим, что при практически полном исчерпании инициатора при 110°С за первые 5 часов процесс сополимеризации не прекращается, а протекает до более высоких значений конверсий. Данный факт свидетельствует о непосредственном участии ВАА, образующихся на базе ДН, в стадии реинициирования сополимеризации.

В отличие от высокотемпературного режима процесс полимеризации при 70°С постоянно протекает на фоне высоких концентраций инициатора ДАК в системе, поскольку период полураспада ДАК при данной температуре составляет 5 ч. В связи с этим процесс сополимеризации ММА со СТ при 70°С реализуется с некоторым ускорением (рис. 12). Однако и при данных условиях нельзя исключить образование ВАА в течение всего времени процесса в присутствии восьмикратного избытка МДН.



Рис. 12. Полулогарифмические кинетические зависимости сополимеризации MMA с СТ (91:9 мол.%) в присутствии 0.1 мол.% ДАК (1, 2) и 0.8 мол.% МДН в ДМСО (3, 4), V (мономерной смеси):V(ДМСО)=1:1 при температуре 1, 3 – 70°C, 2, 4 – 110°C.

Введение МДН при сополимеризации ММА со СТ отражается и на молекулярно-массовых характеристиках синтезируемых сополимеров. Так,

независимо от используемого температурного режима в присутствии МДН наблюдается линейная зависимость M_n полученных сополимеров от конверсии (рис. 13). Следует отметить, что в случае синтеза образцов при температуре 70°С достигаются более высокие значения ММ, в отличие от процесса при 110°С. Однако коэффициенты полидисперсности сополимеров, синтезированных в присутствии МДН, достаточно высокие (рис. 14).



Рис. 13. Зависимость M_n образцов от конверсии. Процесс сополимеризации проводили в условиях ММА с СТ (91:9 мол.%) в присутствии 0.1 мол.% ДАК и 0.8 мол.% МДН в ДМСО, V(мономерной смеси):V(ДМСО)=1:1 при температуре 1 – 70°С, 2 – 110°С.



Рис. 14. Зависимость М_w/M_n образцов от конверсии при сополимеризации ММА с СТ (91:9 мол.%) в присутствии 0.1 мол.% ДАК и 0.8 мол.% МДН в ДМСО, V(мономерной смеси):V(ДМСО)=1:1 при температуре *1* − 70°C, *2* − 110°C.

Отметим некоторые особенности формирования макромолекул в различных 70°C. режимах. При температуре коэффициенты температурных полидисперсности постоянно возрастают и на глубоких степенях превращения 3.3. Данная сомономеров составляют значения около закономерность соответствует кинетическим закономерностям полимеризации при 70°С и обусловлена накоплением «мертвых» цепей в процессе полимеризации за счет необратимого бимолекулярного обрыва двух растущих цепей. Однако несмотря на реализацию побочных процессов, кривые ММР полимеров, синтезированных с участием МДН при 70°С, унимодальные и смещаются в область более высоких значений MM с ростом конверсии (рис. 15a), что свидетельствует о возможности реализации механизма обратимого ингибирования в данных температурных условиях.



Рис. 15. Кривые ММР образцов сополимеров ПММА-со-ПС, синтезированных в присутствии 0.1 мол. % ДАК (1) и 0.8 мол.% МДН в ДМСО (2-4), V(мономерной смеси):V(ДМСО)=1:1 при температуре 70°С (а), 110°С (б). Конверсии: (а) 1–90%, 2–18%, 3–59%, 4–99%; (б) 1-93%, 2–39%, 3–58%, 4–78%.

В высокотемпературном режиме (110°С) полидисперсность образцов, выделенных на первоначальном этапе полимеризации, более высокая. В течение процесса сополимеризации наблюдается некоторое снижение индекса полидисперсности до значения 2.1, при этом указанный параметр значительно меньше коэффициентов полидисперсности образцов, полученных на ДАК в отсутствие ДН (рис. 14, табл. 5). Также следует отметить смещение кривых ММР в процессе сополимеризации в область более высоких значений ММ (рис. 15 б).

Процесс сополимеризации ММА и СТ в присутствии другого алифатического нитрона – БДН изучался при различных концентрациях нитрона: 0.3, 0.4 и 0.8 мол.%. Следует отметить существенное влияние концентрации БДН на процесс сополимеризации. Так, установлено, что в случае использования БДН в концентрации 0.8 мол. % при 70°С сополимеризации ММА со СТ реализуется с низкими скоростями в отличие от ранее описанного процесса с участием МДН. При этом за 50 часов наблюдается лишь 15%-ное превращение мономера в

100

полимер, а синтезированный сополимер MMA со CT характеризуется достаточно низкими значениями MM и полидисперсности (табл. 6, строки 7, 8).

Таблица 6. Молекулярно-массовые характеристики образцов сополимеров ПММА-со-ПС (ММА:СТ=91:9 мол.%), синтезированных в присутствии БДН и ДАК (0.1 мол.%) при температуре 110°С.

N⁰	[БДН], мол.%	Время, ч	Конверсия, %	M _n ×10 ⁻³	$M_w\!/M_n$
1		0.5	17	43.3	1.8
2	0.3	1	31	43.8	1.8
3		41	45	41.8	1.7
4		7	34	29.6	1.8
5	0.4	20	40	30.8	1.9
6		40	42	30.8	1.9
7 ^a		4.3	6	21.5	1.7
8 ^a		50	15	19.8	2.3
9	0.8	7	19	18.6	1.8
10		20	29	22.9	1.8
11		50	36	22.6	1.8

^а образцы, синтезированные при 70°С

Показано, что при проведении синтеза полимеров при 110°C с участием 0.8 мол.% БДН наблюдается аналогичные закономерности, как В случае сополимеризации при 70°C, однако конверсия мономера несколько возрастает и достигает 36% за 50 часов. Синтезированные полимеры имеют достаточно низкие значения ММ и полидисперсности (табл. 6). Снижение концентрации ДН до 0.3 мол.% способствует повышению значений предельной конверсии (табл. 6) и приводит к возрастанию значений ММ полученных сополимеров с 22 kDa до 43 kDa (рис. 16). При этом коэффициенты полидисперсности имеют невысокие значения (1.7-1.8), как и в случае введения БДН в более высоких концентрациях (табл. 6).



Рис. 16. Кривые ММР образцов сополимеров ПММА-со-ПС, синтезированных в присутствии 0.1 мол.% ДАК (1) и 0.3 мол.% (2), 0.4 мол.% (3), 0.8 мол.% (4) БДН при 110°С. Конверсии: 1–35%, 2–35%, 3–34%, 4–36%.

Анализ кинетических данных сополимеризации ММА со СТ в присутствии 0.3 мол.% БДН выявил, что процесс, как и в случае МДН, реализуется в два этапа (рис. 17). На первом этапе до 5 часов сополимеризация протекает с высокими скоростями и достигает 35%-ной степени превращения мономеров. На втором этапе скорость полимеризации резко падает и за 40 часов достигается только 45%ная конверсия. В отличие от процесса с участием МДН, ММ сополимеров и коэффициенты полидисперсности образцов, полученных в присутствии БДН, остаются постоянными во всем исследуемом интервале степеней превращения мономеров в полимер и составляют значения около 43 kDa и 1.74 соответственно (рис. 18). Указанные особенности сополимеризации ММА со СТ в присутствии БДН могут быть обусловлены меньшей стабильностью БДН-содержащих нитроксилов. Как отмечалось выше нитроксильные радикалы данного типа распадаются с образованием нитрозосоединения – МНП и трет.бутилвинилнитроксилов, которые также взаимодействуют с радикалами роста ингибируя процесс полимеризации (см. схему 34 в разделе 3.1.1.).



Рис. 17. Полулогарифмические кинетические зависимости сополимеризации ММА с СТ (91:9 мол.%) в присутствии 0.1 мол.% ДАК и 0.3 мол.% БДН при температуре 110°С.



Рис. 18. Зависимость M_n (*1*) и коэффициентов полидисперсности (*2*) образцов от конверсии мономеров при сополимеризации ММА с СТ (91:9 мол.%) в присутствии 0.1 мол.% ДАК и 0.3 мол.% БДН при температуре 110°С.

Оценка состава сополимеров на примере образца, синтезированного в присутствии 0.8 мол.% БДН с M_n =18600 Da, проводилась методом ¹Н ЯМР спектроскопии на основании сравнения интегральных интенсивностей сигналов характеристических групп, присутствующих в составе сополимера ПММА-со-ПС мономерных звеньев (рис. 19). Сигналы в области 6.8-7.8 м.д. соответствуют протонам стирола в ароматическом кольце, три пика в области 2.4-3.7 м.д. принадлежат метильным протонам, входящим в состав сложноэфирной группы метилметакрилатного звена в сополимере. В соответствии с концепцией, представленной в работе [163], пик в области 3.3-3.7 соответствует триаде метилметакрилатного радикала без стирольного фрагмента, пик в области 2.9 – триаде с одним звеном стирола, и пик 2.4-2.5 м.д. с двумя стирольными звеньями:

Сдвиг сигнала метильных протонов сложноэфирной группы в триадах MMS и SMS в область более сильного поля обусловлен тем, что данная группа попадает в область экранирования магнитным полем фенильного кольца стирола.



Рис. 19. ¹Н-ЯМР спектр, снятый в CDCl₃ при 25°С, сополимера ММА-СТ (MMA:CT=91:9 мол.%), синтезированного в присутствии 0.1 мол.% ДАК и 0.8 мол.% БДН при температуре 110°С.

На основании указанных сигналов, установлено, что полученный образец сополимера содержит в своем составе порядка 86 мол.% ММА и 14 мол.% СТ (на конверсии 19% и M_n=18600 Da), при этом количество звеньев каждого мономера соответствует: ММА₁₅₉-со-СТ₂₆. Полученные результаты в пределах ошибки эксперимента совпадают с теоретически рассчитанным составом сополимера на указанной степени превращения с использованием известных констант сополимеризации для ММА и СТ.

Процесс полимеризации MMA со СТ в присутствии ароматического динитрона (ФДН) в различных температурных режимах реализуется до глубоких конверсий, как и в случае использования алифатического динитрона глиоксалевого ряда – МДН (табл. 7). Подчеркнем, что в случае использования ФДН общая скорость сополимеризации выше по сравнению с МДН, при этом образцы сополимеров характеризуются достаточно широким ММР (рис. 20) и высокими значениями индексов полидисперсности (табл. 7).

Таблица 7. Молекулярно-массовые характеристики образцов сополимеров ПММА-со-ПС (ММА:СТ=91:9 мол.%), синтезированных в присутствии ФДН (0.8 мол.%) и ДАК (0.1 мол.%).

N⁰	T, ℃	Время, ч	Конверсия, %	M _n ×10 ⁻³	$M_w\!/M_n$
1		1.5	10	59.8	2.9
2	70	3	58	136.9	3.6
3		10	82	247.7	3.3
4		0.5	40	41.1	2.2
5	110	1.5	49	51.5	2.2
6	110	3	50	50.3	2.3
7		10	64	62.1	2.6



Рис. 20. Кривые ММР образцов сополимеров ПММА-со-ПС, синтезированных в присутствии 0.1 мол.% ДАК (1) и 0.8 мол.% ФДН (2 – 4) при температуре 70°С (*a*), 110°С (*б*). Конверсии: (*a*) 1 – 90%, 2 – 10%, 3 – 58%, 4 – 82%; (*б*) 1– 93%, 2 – 40%, 3 – 49%, 4 – 64%.

Вместе с тем значения коэффициентов полидисперсности для образцов, полученных с участием ФДН, ниже, чем для образцов, синтезированных на

традиционном инициаторе (табл. 5), а кривые ММР сополимеров унимодальные и в процессе сополимеризации смещаются в область более высоких значений ММ (рис. 20).

Таким образом, анализ представленных данных по сополимеризации ММА со СТ в соотношении 91:9 мол.% с участием ДН различного строения свидетельствует о возможности осуществления контролируемой радикальной полимеризации ММА в присутствии *in situ* образующихся нитроксилов при введении в систему небольших количеств СТ. При этом показано, что в случае введения СТ кинетические закономерности сополимеризации аналогичны гомополимеризации СТ, однако образующиеся макромолекулы обогащены метилметакрилатом.

Представилось интересным исследовать закономерности сополимеризации ММА в присутствии других мономеров - АН и ВА. Процесс полимеризации АН в присутствии нитроксильных радикалов протекает в условиях обратимого ингибирования [92]. В соответствии с этим следует ожидать его эффективное влияние и на особенности полимеризации MMA. В случае использования BA, как второго сомономера, ожидалось существенное возрастание энергии диссоциации связи >NO-C, что также может приводить к образованию более стабильных ВАА на базе ММА и более выраженному влиянию источников нитроксильных радикалов на молекулярно-массовые характеристики полимеров. Действительно, ранее в работе [164] методами квантово-химических расчетов были определены энергии связи между рядом растущих макрорадикалов и нитроксилом на основе ФБН. Показано, что энергия связи для макрорадикалов на основе ВА намного выше (114.4 кДж/моль), чем для третичного полиметиметакрилатного радикала (39.7 кДж/моль) [164]. Аналогичную закономерность повышения энергии диссоциации связи при встраивании ВА следует ожидать И В случае использования других нитронов, а именно МДН, БДН и ФДН.

Влияние динитронов на сополимеризацию метилметакрилата с акрилонитрилом. На примере АН установлено, что наличие МДН в полимеризационной системе позволяет проводить сополимеризацию ММА с АН до глубоких степеней превращения в различных температурных режимах (рис. 21). Представленные кинетические закономерности сополимеризации ММА с АН ΜДΗ присутствии сопоставимы с описанным выше особенностям В сополимеризации ММА с участием малых количеств СТ в его присутствии. Так, при 70°С процесс протекает с некоторым ускорением на глубоких степенях превращения. В высокотемпературном режиме в отличие от сополимеризации на традиционном инициаторе ДАК процесс протекает до более высоких конверсий, отметим, что скорость сополимеризации ММА с АН в присутствии МДН при 110°С выше скорости сополимеризации ММА со СТ (рис. 12 и 21).



Рис. 21. Полулогарифмические кинетические зависимости сополимеризации MMA с AH (91:9 мол.%) в присутствии 0.1 мол.% ДАК (1, 2) и 0.8 мол.% МДН в ДМСО (3, 4), V(мономерной смеси):V(ДМСО)=1:1 при температуре 1, 3 – 70°С, 2, 4 – 110°С.

В случае выбранной системы ММА с АН в присутствии МДН наблюдается линейный рост ММ синтезированных полимеров с конверсией как при 70°С, так и при 110°С (рис. 22). Как и следовало ожидать, абсолютные значения ММ при 70°С выше, чем при 110°С, что связано с быстрым распадом инициатора и
образованием более коротких макромолекулярных цепей и как следствие ВАА с более низкими значениями ММ.



Рис. 22. Зависимость M_n образцов от конверсии мономера сополимеризации ММА с АН (91:9 мол.%) в присутствии 0.1 мол.% ДАК и 0.8 мол.% МДН в ДМСО, V(мономерной смеси):V(ДМСО)=1:1 при температуре *1* – 70°C, *2* – 110°C.

Использование МДН в качестве контролирующего агента при сополимеризации ММА и АН позволяет получить полимеры с унимодальным ММР (рис. 23). При этом мода в процессе сополимеризации с ростом конверсии наблюдается смещение кривой ММР в область более высоких значений ММ.



Рис. 23. Кривые ММР образцов сополимеров ПММА-со-ПАН, синтезированных в присутствии 0.1 мол. % ДАК (1) и 0.8 мол.% МДН в ДМСО, V(мономерной смеси):V(ДМСО)=1:1 при температуре 70°С (*a*), 110 (*б*). Конверсии: (*a*) 1 –88%, 2 – 29%, 3 – 42%, 4 – 99%; (*б*) 1 – 56%, 2 – 19%, 3 – 51%, 4 – 94%.

Особенности сополимеризации ММА с АН в присутствии 0.8 мол.% более пространственно-затрудненных динитронов – БДН и ФДН аналогичны процессам сополимеризации ММА со СТ в их присутствии. Так, в случае использования БДН в высоких концентрациях предельная степень превращения мономера достигает лишь 28%, при этом сополимеры имеют достаточно низкие значения ММ и индексов полидисперсности (табл. 8), т. е. проявляется более ярко выраженное ингибирующее влияние в отличие от МДН.

Образец, синтезированный в присутствии БДН с $M_n = 16.7$ kDa (P=28%), был охарактеризован методом ¹H-ЯМР спектроскопии (рис. 24). По сигналам в области 3.5-3.7 м.д., относящимся к протонам сложноэфирной группы (ОСН₃) ПММА, и в области 2.5 м.д., соответствующему метиновому протону (СН) в αположении нитрильной группы АН, установлено, что в состав сополимера входит 90 мол.% ММА и 10 мол.% АН, при этом количество звеньев соответствует: ММА₁₅₆-со-АН₁₉. Данный состав сополимеров в пределах ошибки метода **Таблица 8.** Молекулярно-массовые характеристики образцов сополимеров ПММА-со-ПАН (ММА:АН=91:9 мол.%), синтезированных в присутствии ДН (0.8 мол.%) и ДАК (0.1 мол.%).

N⁰	ДН	T,°C	Время, ч	Конверсия, %	M _n ×10 ⁻³	M_w/M_n										
1			3	18	28.6	1.8										
2		70	20	28	25.0	2.0										
3	гпи		50	29	21.3	2.4										
4	БДП		3	26	15.6	2.0										
5		110	7	25	14.5	2.0										
6				20	28	16.7	1.9									
7			0.5	8	83.1	2.2										
9		70	1.5	41	163.9	2.4										
10	காப													3	83	235.9
11	ΨДП		1	62	50.8	2.7										
12		110	10	63	46.7	2.7										
13			15	65	52.7	2.6										



Рис. 24. ¹Н-ЯМР спектр, снятый в CDCl₃ при 25°С, сополимера ММА-АН (ММА:АН=91:9 мол.%), синтезированного в присутствии 0.1 мол.% ДАК и 0.8 мол.% БДН при температуре 110°С.

В отличие от МДН и БДН, динитрон ФДН, содержащий в своем составе бензольные кольца, оказывает менее выраженное влияние как на кинетику сополимеризации ММА с АН, так и на молекулярно-массовые характеристики полученных полимеров. Так, процесс сополимеризации в присутствии ФДН при 70°С реализуется до глубоких конверсий, но при этом наряду с ростом ММ с конверсией наблюдается возрастание и индексов полидисперсности, что свидетельствует об образование «мертвых» цепей в конечном продукте. В высокотемпературном режиме (110°С) вследствие быстрого распада инициатора, но малоэффективного акцептирования радикалов роста ФДН, процесс протекает до 62%-ной конверсии за первый час, при этом получаются сополимеры MM = 50 kDa и $M_w/M_n = 2.7$. Дальнейшее увеличение времени сополимеризации не приводит к росту конверсии и видимому изменению каких-либо параметров (табл. 8).

Таким образом, сравнение закономерностей полимеризации ММА с АН и СТ свидетельствует об аналогичном влиянии ДН на кинетику полимеризации и молекулярно-массовые характеристики синтезируемых сополимеров.

Сополимеризация метилметакрилата с винилацетатом в присутствии оинитронов различного строения. Сополимеризация ММА и ВА с участием МДН исследовалась в растворе ДМСО. Сравнение кинетики полимеризации при различных температурах в присутствии МДН для гомополимеризации ММА(табл. 4, строки 4 и 5) и его сополимеризации с ВА (табл. 9, строки 7-11) указывает на некоторое снижение скорости процесса в присутствии ВА. Установлено, что в данной системе ММ синтезированных сополимеров возрастают с конверсией, но при этом коэффициенты полидисперсности образцов существенно увеличиваются, хотя и имеют более низкие значения, чем для образцов, синтезированных в отсутствии ДН (табл.9).

N⁰	ДН	T,°C	Время, ч	Конверсия, %	M _n ×10 ⁻³	M_w/M_n
1 ^a		70	3	90	322.6	6.3
2^{a}	-	110	7	58	129.7	4.4
3		70	3	79	252.8	3.5
4		/0	7	86	271.6	4.1
5	-	110	0.5	47	56.6	4.4
6		110	3	85	93.7	4.9
7 ⁶			3	39	94.2	1.9
8 ⁶		70	7	95	138.5	2.8
9 ⁶	МДН		20	100	154.2	3.1
10 ⁶		110	3	78	63.7	2.3
11 ⁶		110	10	90	68.3	2.1
12	гпц	110	3	32	26.5	2.0
13	бдп	110	20	38	26.4	2.0
14			0.5	13	102.0	2.2
15		70	1.5	32	145.2	2.2
16			3	78	220.0	4.5
17	ФДН		1.5	43	39.3	1.9
18		110	3	47	42.9	2.2
19		110	10	48	43.9	2.0
20			15	51	43.4	2.0

Таблица 9. Молекулярно-массовые характеристики образцов ПММА-со-ПВА, синтезированных в присутствии ДН (0.8 мол.%) и ДАК (0.1 мол.%).

^а полимеризация ММА в отсутствии сомономера

⁶ в ДМСО, V(мономерной смеси):V(ДМСО)=1:1

Процесс сополимеризации ММА с ВА в присутствии других нитронов исследовался в массе мономера. Как и в случае вышеописанных предыдущих систем со СТ и АН, наблюдается идентичное влияние нитронов БДН и ФДН. В присутствии БДН проявляется более существенное влияние на кинетику полимеризации в сравнении с МДН. ФДН, содержащий в составе ароматические кольца, вследствие своей меньшей акцептирующей способности оказывает менее выраженное влияние как на скорость сополимеризации, так и на молекулярно-массовые характеристики сополимеров (табл. 9). В целом, при сополимеризации и молекулярно-массовыми характеристиками менее выражен. Данный факт, вероятно, обусловлен низкой константой сополимеризации ВА с ММА (г_{ва} =

0.015, $r_{MMA} = 20$,) и, соответственно с его неэффективным встраиванием в структуру сополимера [150].

Таким образом, в ходе проведенных исследований установлено, что алифатические и ароматические ДН, как источники стабильных нитроксильных радикалов, оказывают непосредственное влияние на процесс сополимеризации ММА с участием малых количеств сомономеров (СТ, АН и ВА). Наличие в полимеризационной системе ДН приводит к изменению кинетики процесса и молекулярно-массовых характеристик сополимеров. При этом следует отметить влияние природы второго сомономера и исследуемых ДН. Используемые в малых количествах сомономеры по эффективности влияния на кинетику процессов полимеризации И молекулярно-массовые характеристики синтезируемых сополимеров можно расставить в следующий ряд: **СТ≈АН>ВА**. Влияние природы ДH кинетику сополимеризации проявляется на В следующем ряду: БДН>МДН>ФДН. При использовании МДН и ФДН процесс реализуется до глубоких конверсий в отличие от БДН. С позиции влияния исследуемых динитронов на MM и полидисперсность их можно расположить следующим образом: БДН>ФДН>МДН. В отличие от ФБН и МДН, в случае которых наблюдается рост ММ сополимеров с конверсией, в присутствии БДН молекулярно-массовые характеристики остаются практически неизменными на протяжении всего процесса.

3.2.3. Синтез блок-сополимеров на основе полиметилметакрилата

Контролируемая радикальная полимеризация является ОДНИМ ИЗ незаменимых инструментов макромолекулярного дизайна, в частности синтеза блок-сополимеров, которые обладают рядом уникальных свойств. Кроме того, образование продуктов блок-сополимеризации является прямым доказательством реализации механизма обратимого обрыва цепи. В этой связи, продукты сополимеризации ММА со СТ и АН, синтезированные в присутствии МДН и БДН, были использованы нами в качестве макроинициаторов для проведения процессов блок-сополимеризации. Синтез сополимеров проводили при

температуре 110°С. Выбор макроинициаторов, полученных в присутствии указанных ДН, был обусловлен тем, что МДН и БДН в большей степени влияли на кинетику сополимеризации ММА и молекулярно-массовые характеристики продуктов, чем ФДН.

Установлено, что ПММА-со-ПС и ПММА-со-ПАН, полученные с участием МДН, способны выступать в качестве макроинициаторов полимеризации при добавлении сомономера – СТ. В обоих случаях синтез блок-сополимеров сопровождается ростом ММ относительно исходных образцов (табл. 10, рис. 25 а, б). Следует отметить, что при добавлении СТ к макроинициатору ПММА-со-ПАН прирост ММ несколько меньше, чем в случае ПММА-со-ПС. Данная особенность, низкой эффективностью инициирования блоквозможно, связана с сополимеризации используемыми макроинициаторами или с более низкой концентрацией исходных ВАА вследствие гибели радикалов роста в процессе синтеза макроинициаторов и наличия в ИХ составе «мертвых» цепей. Коэффициенты полидисперсности несколько возрастают в ходе процесса, но остаются сопоставимыми с индексами полидисперсности исходных макроинициаторов (табл. 10).

В качестве макроинициаторов в процессах блок-сополимеризации также исследовался ряд статистических сополимеров, полученных в присутствии БДН: ΠMMA -co- ΠC , ПММА-со-ПАН И ПММА-со-ПВА 10). (табл. Вторыми сомономерами в процессе блок-сополимеризации выступали СТ и АН. В ряду данных сомономеров наибольший прирост ММ наблюдался при введении СТ, но при этом также отмечалось уширение кривых ММР (рис. 25 в-д). Блоксополимеризация с АН протекает с менее выраженным возрастанием ММ, но при этом получаются более узкодисперсные образцы сополимеров по сравнению с процессом с среде СТ (табл. 10, рис. 26 а-в). Значения коэффициентов полидисперсности составляет 1.2-1.8 (табл. 10, строки 7, 10, 13).

Таким образом, представленные данные по блок-сополимеризации исследуемых мономеров в присутствии ВАА, синтезированных на основе МДН и

115

БДН, свидетельствуют об их способности к реинициированию, что характерно для процессов, протекающих в режиме «живых» цепей (RDRP).

Таблица 10. Блок-сополимеризация с участием высокомолекулярных алкоксиаминов на основе МДН и БДН при 110°С. Концентрация макриинициатора 0.05 мол.%.

№ пп	МИ	Условия синтеза	Время,	Конверсия,	$M_n \times 10^{-3}$	$M_w \times 10^{-3}$	M_w/M_n
1ª	1МДН	ММА-СТ (91:9 мол.%)+0.1 мол.% ДАК+ 0.8 мол.% МДН	7	47	43.7	91.7	2.1
2 ⁶	-	1МДН +СТ	35	43	190.0	530.0	2.8
3ª	2МДН	ММА-АН (91:9 мол.%)+0.1 мол.% ДАК+ 0.8 мол.% МДН	20	94	59.7	139.5	2.3
4 ^б	-	2МДН +СТ	35	53	97.2	256.5	2.6
5 ^a	1БДН	ММА-СТ (91:9 мол.%)+0.1 мол.% ДАК+ 0.8 мол.% БЛН	50	36	22.6	39.7	1.8
6 ⁶	-	1БДН+СТ	53	53	127.8	418.2	3.3
76	-	1БДН +АН	20	38	39.0	57.6	1.5
8 ^a	2БДН	ММА-АН (91:9 мол.%)+0.1 мол.% ДАК+ 0.8 мол.% БЛН	20	28	16.7	32.5	1.9
9 ⁶	-	2БДН +СТ	35	53	125.3	350.8	2.8
10 ⁶	-	2БДН +АН	20	48	54.7	68.1	1.2
11ª	збдн	ММА-ВА (91:9 мол.%)+0.1 мол.% ДАК+ 0.8 мол.% БДН	7	34	21.7	46.8	2.2
12 ⁶	-	3БДН +СТ	35	51	122.1	370.2	3.0
136	-	3БДН +АН	20	46	50.5	82.4	1.8

^а исходный макроинициатор, ^бблок-сополимер



Рис. 25. ММР блок-сополимеров, синтезированных в присутствии ВАА на основе ДН при добавлении СТ. 1 – исходный макроинициатор, 2 – блок-сополимер. Условия синтеза и молекулярно-массовые характеристики макроинициаторов на основе динитронов и блок-сополимеров представлены в табл. 10. Условия синтеза блок-сополимеров: *а* - 1МДН, *б* - 2МДН, *в* - 1БДН, *г* - 2БДН, *д* - 3БДН при температуре 110°С.

117



Рис. 26. ММР блок-сополимеров, синтезированных в присутствии ВАА на основе ДН при добавлении АН. *1* – исходный макроинициатор, *2* – блоксополимер. Условия синтеза и молекулярно-массовые характеристики ВАА блок-сополимеров представлены в табл. 10. Условия синтеза блоксополимеров: *a* - **1БДН**, *б* – **2БДН**, *в* – **3БДН** при температуре 110°С.

Анализ протонных спектров синтезированных макромолекул подтверждает образование блок-сополимеров (рис. 27-30). Так, в спектрах ¹Н-ЯМР блоксополимеров П(ММА-со-АН)-б-ПС (рис. 27, 28), синтезированных в присутствии МДН и БДН, наблюдаются сигналы, характерные для исходного макроинициатора П(ММА-со-АН) и привитого блока СТ. В частности, сигналы в

118

области 3.65 м.д. (пик **в**) и 0.8-1.1 м.д (пики **б**) соответствуют протонам метоксигруппы (ОСН₃) и СН₃ звеньев ПММА, а также сигнал в области 2.5 м.д. (пик **д**), принадлежащий метиновому протону (СН) АН в исходном макроинициаторе. О содержании стирольных звеньев в блок-сополимере свидетельствуют сигналы в области 6.4-6.7 м.д. (протоны в *орто*-положении) и 6.9-7.2 м.д. (протоны в *мета*и *пара*-положении).

Рассчитанный на основании интегральных интенсивностей состав блоксополимера с $M_n = 97200$ Da, синтезированного с участием МДН, соответствует MMA : AH : CT = 49 : 7 : 44 (мол.%) и позволяет определить количество звеньев каждого мономера: П(MMA)₄₈₃-П(AH)₆₉-П(CT)₄₃₄. В случае полученного на основе БДН блок-сополимера с M_n = 125300 Da состав равен MMA : AH : CT = 12:5:83 (мол.%), а количество звеньев каждого мономера – П(MMA)₁₄₉-П(AH)₆₁-П(CT)₁₀₂₉.



Рис. 27. ¹Н-ЯМР спектр, снятый в CDCl₃ при 25°С, блок-сополимера П(ММА-со-АН)-б-ПС, синтезированного в присутствии 0.05 мол.% макроинициатора **2МДН** при температуре 110°С. Молекулярно-массовые характеристики приведены в табл. 9 (строка 4).



Рис. 28. ¹Н-ЯМР спектр, снятый в CDCl₃ при 25°С, блок-сополимера П(ММА-со-АН)-б-ПС, синтезированного в присутствии 0.05 мол.% макроинициатора **2БДН** при 110°С. Молекулярно-массовые характеристики приведены в табл. 10 (строка 9).

Отметим, что при проведении блок-сополимеризации в среде АН с участием макроинициаторов ПММА-со-ПС и ПММА-со-ПАН, полученных в присутствии БДН, наблюдаются аналогичные закономерности (табл. 10 строки 7, 10). Анализ молекулярно-массовых характеристик блок-сополимеров свидетельствует о том, что АН более активно «прививается» к сополимеру ПММА-со-ПАН, чем к ПММА-со-ПС. Для синтезированных продуктов в спектрах ¹Н ЯМР наблюдаются характерные пики протонов каждого мономера (рис. 29, 30). Блок-сополимер П(ММА-со-СТ)-б-ПАН с $M_n = 39000$ Da и конверсией 38% имеет в своем составе 53 мол.% звеньев ММА, 16 мол.% звеньев СТ и 31 мол.% звеньев АН. При этом количество звеньев каждого мономера составляет ПММА₂₄₀-ПС₇₃-ПАН₁₄₀. В случае блок-сополимера П(ММА-со-АН)-б-АН с $M_n = 54700$ Da и конверсией 48% возрастает содержание АН по сравнению с исходным макроинициатором с 10 до

15 мол.%, при этом состав блок-сополимера характеризуется следующим соотношением: ПММА₅₀₀-ПАН₈₈.



Рис. 29. ¹Н-ЯМР спектр, снятый в ДМСО при 25°С, блок-сополимера П(ММА-со-СТ)-б-ПАН, синтезированного в присутствии 0.05 мол.% макроинициатора **1БДН** при температуре 110°С. Молекулярно-массовые характеристики приведены в табл. 10 (строка 7).



Рис. 30. ¹Н-ЯМР спектр, снятый в ДМСО при 25°С, блок-сополимера П(ММА-со-АН)-б-ПАН, синтезированного в присутствии 0.05 мол.% макроинициатора **1БДН** при температуре 110°С. Молекулярно-массовые характеристики приведены в табл. 10 (строка 10).

Таким образом, сополимеры, полученные с участием МДН и БДН, способны выступать в качестве макроинициаторов при полимеризации СТ и АН и могут быть использованы для синтеза ди- и три-*блок*-сополимеров. При этом наблюдается смещение кривых ММР в область более высоких молекулярных масс относительно используемых макроинициаторов. В случае полимеризации СТ имеет место б`ольший прирост молекулярной массы, чем при полимеризации АН независимо от исходного макроинициатора и состава сополимера. Вместе с тем продукты блок-сополимеризации АН обладают более низкими значениями коэффициентов полидисперсности.

122

3.3. Исследование строения и термической стабильности полистиролов,

полученных в присутствии сопряженных α-динитронов

Отличительной особенностью использования динитронов в процессах контролируемого синтеза макромолекул является тот факт, что строение ДН предполагает возможность получения разветвленных трех- и четырехлучевых полимеров (схема 36).

Как уже указывалось литературном обзоре, для образования В звездообразных полимеров используют подхода: дивергентный, два заключающийся В формировании структур центра к периферии, OT И конвергентный – от периферии к ядру [165]. В этом плане процесс *in situ* формирования ВАА с участием α-динитронов на базе глиоксаля может быть оригинальным подходом, позволяющим синтезировать полимеры разветвленного (схема 36). эффективность строения конвергентным методом Однако ВАА разветвленной формирования структуры может быть обусловлена стерическими факторами, которые создают заместители α-динитронов, и перераспределением электронной плотности в исходных ДН и образующихся ВАА, а также устойчивостью промежуточных продуктов и ВАА в процессе полимеризации. В целом указанные факторы будут отражаться на константе скорости акцептирования радикалов роста исследуемыми ДН и, как следствие, на способности образования звездообразных структур.



Схема 36. Возможные структуры макромолекул при синтезе полистирола с участием динитрона.

С целью установления строения полимеров, образующихся в процессе *in situ* формирования ВАА, нами была проведена модификация, анализ молекулярно-массовых характеристик ряда полимеров и их структуры методами ГПХ и MALDI-TOF анализа.

3.3.1. Модификация, исследование состава и строения полистирола, синтезированного в присутствии динитронов

На первоначальном этапе нами был исследован состав полимеров, образующихся на базе МДН и БДН, методом MALDI-TOF анализа. Для детального анализа были выбраны низкомолекулярные образцы ПС с M_n=6000 на основе МДН и М_n=4200 на основе БДН. Анализ ВАА на базе ДН проводили в транс-2-[3-(4-трет-бутилфенил)-2-метил-2присутствии различных матриц пропенилиден]малонитрил (DCTB) и 2,5-дигидроксибензойная кислота (DHB) (рис. 31 и 32). Так, в ходе анализа ВАА, синтезированного на основе МДН, в присутствии матриц DHB и DCTB было выявлено, что спектры представляют собой серию основных сигналов (■ – рис. 31а; □ – рис. 31б), характерных для ВАА, содержащего МДН и два цианизопропильных фрагмента. Кроме того, наблюдаются более низкие по интенсивности сигналы с периодичностью 104.15 Da, соответствующие продуктам распада МДН-содержащих макромолекул в условиях MALDI-TOF анализа в присутствии обоих матриц (*, \bullet , \bullet – рис. 31a; ×, \circ , \diamond – рис. 316, табл. 10). Основные направления распада полистирольной цепи, не содержащей ДН, приведены на схеме 37.



Схема 37. Основные направления распада полистирольной цепи.



Рис. 31 а. Спектр MALDI-TOF в области 1700-2100 Da для ПС, синтезированного в присутствии 3 мол.% МДН и 1 мол.% ДАК при 90°С (М_n=6000). Матрица – DHB, без соли.



Рис. 31 б. Спектр MALDI-TOF в области 1700-2100 Da для ПС, синтезированного в присутствии 3 мол.% МДН и 1 мол.% ДАК при 90°С (М_n=6000). Матрица – DCTB, соль – Ag.



Рис. 31 в. Спектр MALDI-TOF в области 1700-2100 Da для полистирола, модифицированного в присутствии CBr₄ при 130°C BAA, синтезированного с участием МДН (M_n=4600). Матрица – DCTB, соль – Ag.

Спектр MALDI-TOF полистирола, синтезированного в присутствии БДН, на матрице DHB представлен на рис. 32 а. В отличие от MДH-содержащего BAA, для ПС, синтезированного с участием БДН, в спектре MALDI-TOF превалирует один интенсивный сигнал (•), соответствующий продукту распада ПС в условиях ионизации MALDI-TOF анализа (табл. 10, схема 37). Кроме того, на уровне шумов периодически с интервалом 104.15 Da встречаются еще два сигнала (▲ – продукт распада BAA по связи С-С ДН, содержащий только один нитроксильный фрагмент; > – протонированная полистирольная цепь).

Таблица 10. Структуры, соответствующие пикам, приведенным на спектре MALDI-TOF (рис. 31 и 32) для ВАА, синтезированных на основе МДН и БДН, и их модифицированных продуктов.

Рисунок	ВАА на основе ДН	Пик	Структура соединения ^а	MМ теор./Da	ММ эксп./Da
		*	МДН(ДАК) ₂ CT ₁₅ C ₆ H ₅ CH ₂ H ⁺	1906.7	1905.3
Рис. 31 а	мпц		$MДH(ДАК)_2CT_{16}H^+$	1919.8	1921.6
Гис. 51 а	мдп	•	$MДH(ДАК)_2CT_{16}CH_2H^+$	1933.8	1935.2
		•	$(ДАК)CT_{18}CH_2H^+$	1957.9	1959.8
		×	$MДH(ДАК)_2CT_{14}C_6H_5CH_2Ag^+$	1909.4	1903.1
Duo 216	МДН		МДН(ДАК) ₂ CT ₁₅ Ag ⁺	1922.5	1921.1
Рис. 310		0	$MДH(ДАК)_2CT_{15}CH_2Ag^+$	1936.5	1934.0
		\diamond	(ДАК) $CT_{17}CH_2 Ag^+$	1960.6	1961.4
	МДН ^б		МДН(ДАК) ₂ CT ₁₅ Ag ⁺	1922.5	1921.4
			(ДАК)CT ₁₆ BrAg ⁺	1922.3	1921.4
Рис. 31 в		*	(ДАК)CT ₁₇ Ag ⁺	1946.6	1946.1
		\diamond	(ДАК) $CT_{17}CH_2 Ag^+$	1960.6	1958.7
		\diamond	МДН(ДАК)CT ₁₆ Ag ⁺	1958.5	1958.7
		•	(ДАК)CT ₁₈ CH ₂ H ⁺	1957.9	1956.2
Рис. 32 а	БДН		(БДН) _{0.5} (ДАК) ₂ СТ ₁₇ Н ⁺	2007.9	2010.1
		\triangleright	(ДАК)CT ₁₉ H ⁺	2048.0	2044.1
Рис. 32 б	БДН	\Diamond	(ДАК)CT ₁₇ CH ₂ Ag ⁺	1960.6	1955.7
Duo 22 p	гпцб	*	(ДАК)CT ₁₇ Ag ⁺	1946.6	1946.6
гис. <i>32</i> в	Ҍдп	\diamond	$(\Pi AK)CT_{17}CH_2A\sigma^+$	1960.6	1961 9

^{*а*}ДАК–цианизопропильный радикал (C₄H₆N), CT–C₈H₈; МДН–(CH₃NOCH)₂; БДН – (C(CH₃)₃NOCH)₂. ^{*б*}ВАА, модифицированный в присутствии CBr₄.

Спектр MALDI-TOF BAA на основе БДН на матрице DCTB (рис. 32 б) аналогичен спектру, полученному на матрице DHB, в котором также наблюдается один основной пик (\diamond – рис. 32б), относящийся к полистирольной цепи (схема 37), образовавшейся при распаде BAA. Действительно, известно, что нитроксильные радикалы на основе БДН неустойчивы под воздействием УФ-излучения и высокой температуры и распадаются с образованием МНП и *трет.*-бутилвинилнитроксилов [158]. Следовательно, продукты распада, наблюдаемые в спектрах MALDI-TOF для BAA на основе БДН, могут быть сформированы как в процессе полимеризация, также и при ионизации макромолекул в условиях эксперимента.



Рис. 32 а. Спектр MALDI-TOF в области 1900-2400 Da для ПС, синтезированного в присутствии 3 мол.% БДН и 1 мол.% ДАК при 90°С (М_n=4200). Матрица – DHB.



Рис. 32 б. Спектр MALDI-TOF в области 1900-2400 Da для ПС, синтезированного в присутствии 3 мол.% БДН и 1 мол.% ДАК при 90°С (M_n=4200). Матрица – DCTB, соль – Ag.



Рис. 32 в. Спектр MALDI-TOF в области 1900-2400 Da для модифицированного в присутствии CBr₄ при 110°C BAA, синтезированного с участием БДН (M_n=3100). Матрица – DCTB, соль – Ag.

Результаты MALDI-TOF анализа однозначно свидетельствуют о наличие нитроксильных фрагментов в ВАА, однако структуру, в частности расположение нитроксильной группы в полимерной цепи (концевой фрагмент или фрагмент, расположенный внутри цепи), определить указанным методом не представляется более детального возможным. С целью анализа структуры полимеров, полученных в присутствии α-динитронов, нами проведена их модификация в присутствии передатчиков цепи (додецилмеркаптан (C₁₂H₂₅SH) и CBr₄), а также термолиз полученных ВАА с обрывом цепи на различных ингибиторах (кислород воздуха, нитроксил – 4,5,5-триметил-2,2-диэтил-2,5-дигидроимидазол-1-оксил, хинон – 3,5-ди-трет-бутилбензохинон-1,2) и на цианизопропильном радикале, образующемся при распаде динитрила азобисизомасляной кислоты (схема 38). Первоначальные исследования по модификации полимеров показали, что при температуре 90°С модификация ВАА за 20 часов протекает полностью, при более высокой температуре (130°С) реализуется за 7 часов. По истечении данного периода времени дальнейшего снижения ММ ВАА не наблюдалось.



Схема 38. Одностадийная модификация высокомолекулярных алкоксиаминов.

Оценку расположения нитроксильного фрагмента для ВАА определяли по понижению ММ модифицированных полимеров по сравнению с исходным, в частности, по значениям молекулярной массы пика кривой молекулярномассового распределения (ММР) – M_p (табл. 11 – 12). Отметим, что распад и модификация ВАА на базе α -динитронов, содержащих в своем составе внутримолекулярные нитроксильные группы, будут протекать с понижением ММ конечного продукта (схема 39, реакции 2-4). В случае низкомолекулярных АА и ВАА с концевым нитроксильным фрагментом не должно наблюдаться изменения их молекулярно-массовых характеристик (схема 39, реакция 1).



Схема 39. Возможные направления распада высокомолекулярных алкоксиаминов, синтезированных на основе динитронов.

Модификацию МДН-содержащего ПС проводили в присутствии СВг₄, как эффективного агента передачи цепи (константа передачи составляет 2.2 при температуре 60°С [166]), а также ингибиторов радикальных процессов: 35Q, кислорода воздуха и нитроксильного радикала (N) при 130°С. Данный температурный интервал является наиболее оптимальным с точки зрения осуществления КРП в условиях обратимого ингибирования для ПС в присутствии МДН. Следовательно, в выбранных условиях распад ВАА на базе МДН будет происходить наиболее эффективно. Изменение ММ оценивали по значениям М_w как наименее подверженным ошибке эксперимента. Установлено, что для исходных образцов ПС, синтезированных в присутствии 0.5 мол.% МДН, но выделенных на различных степенях превращения СТ, наблюдается снижение ММ модифицированных продуктов (табл. 11). При этом кривые ММР смещаются в процессе модификации или термолиза в сторону более низких значений MM (рис. 33). Отметим, что с увеличением MM исходного образца с 3.8 до 10.5 kDа разность значений М_w также увеличивается. Это может свидетельствовать как о смещении нитроксильного фрагмента к середине полимерной цепи в процессе полимеризации СТ в присутствии МДН, так и о возможности формирования звездообразного полимера, в случае распада которого отрываются две полимерных цепи (схема 39, реакция 4). Важно отметить, что в случае модификации ВАА, синтезированных в одинаковых условиях, но выделенных на различных степенях превращения мономера (табл. 11, сравнение строк 2 и 7, 4 и 8), наблюдается изменение ММ обоих осколочных фрагментов (столбцы M_w и Δ M_w , табл. 11). Возрастание ММ обоих осколочных фрагментов, в том числе и нитроксильного, может свидетельствовать о том, что в первоначальный момент времени в основном образуются линейные полимеры, которые трансформируются в ходе процесса в четырехлучевые звездообразные структуры (схема 39, реакции 3 и 4).

Таблица 11. Молекулярно-массовые характеристики продуктов термолиза и модификации ВАА, синтезированных *in situ* в присутствии 1 мол.% ДАК и 0.5 мол.% МДН.

N⁰	Компоненты	T,⁰C	$t_{\scriptscriptstyle MOO}{}^a,$ Ч	$M_n \times 10^{-3}$	$M_{w} \times 10^{-3}$	M_w/M_n	ΔM_w
1	Исходный 1	90	-	3.8	9.3	2.45	-
2	1, CBr 4, ΤΓΦ	130	7	3.7	5.5	1.49	3800
3	1,35Q , ΤΓΦ	130	7	4.4	6.0	1.36	3300
4	1, О _{2,} ДМСО	130	7	3.3	7.2	2.18	2100
5	1, N, O _{2,} ДМСО	130	7	4.3	7.6	1.77	1700
6	Исходный 2	90	-	10.5	47.2	4.50	-
7	2, CBr ₄ , C ₆ H ₆	130	7	8.6	30.6	3.55	17000
8	2, О _{2,} ДМСО	130	7	11.0	35.5	3.22	11700

^{*а*} т_{мод} – время модификации ВАА или термолиза.



Рис. 33. Молекулярно-массовое распределение полистирола синтезированного в присутствии 0.5 мол.% МДН и 1 мол.% ДАК при 90°С с M_n=10500 Da (*1*) и модифицированного с участием CBr₄ при 130°С (*2*).

С целью установления структуры модифицированного образца ВАА проведен анализ методом MALDI-TOF в присутствии матрицы DCTB с солью серебра (рис. 31 в). Данный спектр отличается от спектра исходного немодифицированного МДН-содержащего ПС (рис. 31 б). В спектре MALDI-TOF модифицированного образца ПС с участием CBr₄ наблюдается три пика, один из которых принадлежит исходной макромолекуле, содержащей МДН (□) и два – осколочным фрагментам распавшегося ВАА (◆ и ◊), при этом сигнал ◊ может быть охарактеризован двумя структурами распада ВАА (табл. 10). Отметим, что пик (□) также может быть отнесен к бромсодержащей структуре полимерной цепи. В целом интенсивность указанных сигналов однозначно свидетельствует о распаде ВАА по связи С–О фрагмента «полимер – нитроксильная группа» в условиях модификации.

Ha БДН-содержащего ВАА проведено более примере подробное исследование модификации ПС. Изучен широкий диапазон образцов ПС с среднечисленной MM от 4.2 до 23.1 kDa (табл. 12), а также расширен круг модифицирующих агентов (ДАК, C₁₂H₂₅SH) и температурный интервал процессов модификации и термолиза (90-130°С). Установлено, что, как и в случае МДНсодержащего ВАА, распад ПС на основе БДН также протекает эффективно при 130°С. Однако распад по С-О связи в ВАА возможен и в более мягких температурных условиях (90-110°С). Так, уже при 90°С в присутствии ДАК наблюдается снижение ММ модифицированного образца в отличие от исходного. Показано, что процессы модификации и термолиза наиболее эффективно протекают в присутствии CBr₄ и нитроксила N с участием кислорода воздуха. С MM ПС MM ростом исходного разница в значениях исходного И модифицированного продукта незначительно увеличивается, наиболее ярко это выражено при модификации ПС с M_n=23100, полученного при 70°С. Это свидетельствует о том, что нитроксильная группа в ПС с бо́льшей М_n находится ближе к середине полимерной цепи. Кроме того, наблюдается, как и в случае МДН, изменение ММ обоих осколочных фрагментов (табл. 12, сравнение модификации образцов 5 и 6, строки 8 и 16) для образцов, выделенных на различной конверсии, что также свидетельствует о постепенном превращении двухлучевых структур в четырехлучевые.

Таблица 12. Молекулярно-массовые характеристики продуктов термолиза и модификации ВАА, синтезированных *in situ* в присутствии 1 мол.% ДАК и 0.5 мол.% БДН.

N⁰	Компоненты	T.ºC	$t_{MO\partial},$	$M_n \times$	$M_w \times$	$M_p \times$	M_{ν}/M_{μ}	ΛM_{w}	ΛM_n
П.П.		1, 0	Ч	10-3	10-3	10-3			
1^a	Исходный 3	90	-	4.2	5.8	4.8	1.38	-	-
2	$\mathbf{3, CBr_4, C_6H_6}$	110	20	3.1	4.6	4.0	1.48	1200	800
3	3, C ₁₂ H ₂₅ SH , C ₆ H ₆	110	20	1.9	4.7	4.1	2.47	1100	700
4	Исходный 4	90	-	7.8	12.7	11.0	1.63	-	-
5	$\mathbf{4, CBr}_{4}, C_{6}H_{6}$	110	20	5.8	10.6	9.0	1.83	2100	2000
6	4, C₁₂H₂₅SH , C ₆ H ₆	110	20	7.0	10.3	8.6	1.47	2400	2400
7	Исходный 5	90	-	8.6	14.8	13.9	1.72	-	-
8	5, CBr ₄ , ΤΓΦ	130	7	7.7	12.5	10.4	1.62	2300	3500
9	5, 35Q , ΤΓΦ	130	7	8.6	13.3	11.0	1.54	1500	2900
10	5, О ₂ , ДМСО	130	7	7.8	13.0	10.9	1.67	1800	3000
11	5, N, O _{2,} ДМСО	130	7	7.3	12.6	10.5	1.73	2200	3400
12	Исходный 6	90	-	10.8	20.5	16.6	1.9	-	-
13	6, ДАК , С ₆ Н ₆	90	20	10.1	18.8	15.6	1.86	1700	1000
14	6, CBr ₄ , C ₆ H ₆	110	20	7.8	16.2	13.4	2.07	4300	3200
15	6, C₁₂H₂₅SH , C ₆ H ₆	110	20	9.6	16.3	13.9	1.70	4200	2700
16	6, CBr 4, ΤΓΦ	130	7	9.5	16.1	13.1	1.69	4400	3500
17	6, 35Q , ΤΓΦ	130	7	9.8	16.6	13.6	1.69	3900	3000
18	6, О ₂ , ДМСО	130	7	9.3	17.2	14.1	1.83	3300	2500
19	6, N, O _{2,} ДМСО	130	7	9.3	16.4	12.6	1.76	4100	4000
20	Исходный 7	70	-	23.1	52.4	36.6	2.27	-	-
21	7, ДАК , С ₆ Н ₆	90	20	19.3	47.0	32.5	2.44	5400	4100
22	7, CBr ₄ , C ₆ H ₆	110	20	14.6	42.0	27.3	2.87	10400	9300
23	7, C₁₂H₂₅SH , C ₆ H ₆	110	20	17.6	43.0	28.3	2.44	9400	8300
24	7, CBr 4, ΤΓΦ	130	7	14.9	38.8	25.6	2.60	13200	11000
25	7, 35Q , ΤΓΦ	130	7	16.8	40.4	25.2	2.40	12000	11400
26	7, О ₂ , ДМСО	130	7	15.2	40.2	26.2	2.64	12200	10400
27	7, N, O 2, ДМСО	130	7	13.5	30.5	19.9	2.25	21900	16700

^{*а*} ВАА синтезирован при 3 мол.% БДН.

На рис. 34 представлены кривые ММР образца ВАА на базе БДН и продукта термолиза в присутствии нитроксила N и кислорода воздуха. На кривых

заметно четкое смещение кривой ММР в область более низких значений ММ. В целом полученные результаты по модификации и термолизу ВАА на базе БДН свидетельствуют о том, что нитроксильный фрагмент находится внутри полимерной цепи.



Рис. 34. Кривые ММР полистирола, синтезированного в присутствии 0.5 БДН и 1 мол.% ДАК, с M_n=23100 Da (*1*) и образца, модифицированного в присутствии нитроксила N и кислорода воздуха в растворе ДМСО с M_n=13500 Da (*2*).

Спектр MALDI-TOF образца ПС на основе БДН, модифицированного в присутствии CBr₄ в растворе бензола, в отличие от MДH-содержащего образца, отличается от исходного спектра в меньшей степени (рис. 32б и 32в). Так, спектр MALDI-TOF модифицированного образца характеризуется двумя интенсивными пиками (�, ◊ – рис. 32в., табл. 10)., соответствующими продуктам распада образца ПС (рис. 32 в). Совпадение сигналов в спектре MALDI-TOF исходного образца до модификации (рис. 32б) и модифицированного продукта (рис. 32 в), а также установленные факты снижения MM BAA на основе БДН в выбранных

условиях модификации (90-130°С) указывают на то, что ВАА разрушается в условиях ионизации MALDI-TOF анализа.

Результаты, полученные при модификации ФДН-содержащего ВАА, несколько отличаются от вышеописанных для ВАА на основе МДН и БДН. Ранее нами установлено, что ФДН в меньшей степени влияет и на кинетику полимеризации СТ, и молекулярно-массовые характеристики синтезируемых полимеров. Действительно, в присутствии ФДН получаются макромолекулы с более высокими значениями MM от 10.7 до 38.9 kDa. Показано, что процесс модификации и термолиза указанных образцов ВАА при 90°С приводит к незначительному снижению ММ ВАА, при этом разница в ММ исходного и модифицированного образца может быть сопоставима с ошибкой определения ММ методом ГПХ (табл. 13). Повышение температуры модификации с участием CBr₄, а также термолиза в присутствии кислорода воздуха (в том числе с участием нитроксила N) или 35Q до 130°C вызывает более существенное увеличение разности ММ исходного образца и модифицированного продукта как для образца с M_n=10700 (табл. 13, строки 5-7), так и более высокомолекулярного ВАА (табл. 13, строки 19-22). Однако в отличие от ВАА на основе МДН и БДН смещение кривых ММР ФДН-содержащего ВАА в низкомолекулярную область не столь ярко выражено (рис. 33-35), но при этом наблюдается образование плеча в области более низких значений ММ.

Таблица 13. Молекулярно-массовые характеристики продуктов термолиза и модификации ВАА, синтезированных *in situ* в присутствии 1 мол.% ДАК и 0.5 мол.% ФДН.

N⁰	Ιζ	TOC	$t_{MOO},$	$M_n \times 10^{-1}$	$M_w \times 10^{-1}$	$M_p \times 10^{-1}$			
п.п.	Компоненты	1,°C	Ч	3	3	3	M_{W}/M_{n}	ΔM_w	ΔM_p
1	Исходный 8	90	-	10.7	19.1	17.0	1.79	-	-
2	8, ДАК , С ₆ Н ₆	90	20	10.1	18.0	15.9	1.78	1100	1100
3	8, CBr ₄ , C ₆ H ₆	90	20	9.6	17.7	15.9	1.84	1400	1100
4	8, C₁₂H₂₅SH , C ₆ H ₆	90	20	10.8	17.9	16.8	1.66	1200	200
5	8, CBr 4, ΤΓΦ	130	7	11.0	17.1	15.6	1.55	2000	1400
6	8, О 2, ДМСО	130	7	10.2	17.2	15.8	1.69	1900	1200
7	8, N, O _{2,} ДМСО	130	7	9.0	16.0	12.8	1.78	3100	4200
8 ^{<i>a</i>}	Исходный 9	90	-	13.9	28.8	24.4	2.08	-	-
9	9, ДАК , С ₆ Н ₆	90	20	14.0	28.3	24.0	2.02	500	400
10	9, CBr ₄ , C ₆ H ₆	90	20	13.6	27.4	23.7	2.01	1400	700
11	9, C₁₂H₂₅SH , C ₆ H ₆	90	20	14.6	27.7	23.8	1.90	1100	600
12	Исходный 10	90	-	18.0	52.7	28.9	2.93	-	-
13	10, ДАК , С ₆ Н ₆	90	20	19.3	53.4	28.9	2.76	-	-
14	10, CBr ₄ , C ₆ H ₆	90	20	18.9	52.0	29.5	2.75	700	-
15	10 ,C ₁₂ H ₂₅ SH , C ₆ H ₆	90	20	19.5	52.5	29.5	2.70	200	-
16	Исходный 11	70	-	38.9	88.0	71.7	2.26	-	-
17	11, ДАК , С ₆ Н ₆	90	20	41.0	87.1	71.7	2.12	900	-
18	11, CBr ₄ , C ₆ H ₆	90	20	37.7	85.5	70.5	2.27	2500	1200
19	11, CBr 4, ΤΓΦ	130	7	45.6	82.5	68.0	1.80	5500	3700
20	11, 35Q , ΤΓΦ	130	7	41.4	80.8	68.2	1.95	7200	3500
21	11, О 2, ДМСО	130	7	33.3	80.0	70.1	2.40	8000	1600
22	11, N, O _{2,} ДМСО	130	7	25.6	73.4	67.3	2.87	14600	3800

^а ВАА синтезирован при 3 мол.% ФДН.



Рис. 35. Молекулярно-массовое распределения полистирола синтезированного в присутствии 3 мол.% ФДН и 1 мол.% ДАК при 90°С с M_n=38900 Da (1), модифицированного с участием кислорода воздуха и нитроксила (2).

Ещё одним доказательством присутствия в составе ПС алкоксиаминовых групп является наличие в спектре ¹Н ЯМР образцов, синтезированных с участием исследуемых ДН, сигналов атомов водорода, связанных с алкоксиаминовым фрагментом. На рис. 36 представлен спектр ¹Н ЯМР ПС, полученного в присутствии МДН. Пик (ё) в области 3.5 м. д. относится к атомам водорода метинового фрагмента ДН, а сигналы (ж), лежащие в области 4.5-4.7 м. д., характерны для атомов водорода метинового фрагмента стирола, непосредственно связанных с нитроксильной группой.



Рис. 36. Спектр ¹Н ЯМР, снятый в растворителе CDCl₃ при 25°С, образца ПС $(M_n = 3800 \text{ Да}, M_w/M_n = 2.5)$, синтезированного в присутствии 3 мол. % МДН и 1 мол. % ДАК при T = 90°С, с увеличением в области 3.0-5.5 м.д.

Таким образом, комплексный анализ ВАА методами MALDI-TOF, ГПХ, ЯМР, а также проведение их модификации и термолиза позволило определить структуру исходных и модифицированных образцов ПС, а также местоположение нитроксильной группы в макромолекуле. Так, при полимеризации СТ с участием МДН и БДН образуются ВАА, содержащие нитроксильный фрагмент внутри MM обоих полимерной цепи. Описанное выше изменение осколочных фрагментов при распаде ВАА, выделенных на различных степенях превращения мономера. об образовании также может косвенно свидетельствовать звездообразных структур.

3.3.2. Термическая стабильность полистиролов, синтезированных с участием динитронов, и модифицированных продуктов

Растущий интерес к контролируемой свободно-радикальной полимеризации поднял новые вопросы о термической стабильности этих продуктов [167]. В частности, наличие в составе макромолекулы термически лабильной связи C–ON< может приводить к значительному снижению термической стабильность конечного продукта [168].

Предложенная нами ранее одностадийная методика модификации ПС, синтезируемых на основе ДН, с участием CBr₄ и меркаптана (C₁₂H₂₅SH) для определения структуры макромолекул может служить основой для увеличения термической стабильности полимеров. В частности, в процессе модификации происходит замена лабильного нитроксильного фрагмента на атомы брома и водорода (схема 37). Так, энергия связи C–ON< в алкоксиамине составляет ~127 кДж/моль, а для связей C–Br и C–H равна 293 и 435 кДж/моль соответственно [169, 170]. В этой связи следует ожидать повышения термической стабильности модифицированных макромолекул.

Экспериментальные данные подтверждают это предположение. Нами проведено исследование термического поведения образцов полистирола, синтезированных в присутствии МДН и БДН, а также модифицированных полимеров методом термогравиметрического анализа. Установлено, что для образцов ПС, полученных на основе БДН и модифицированных как в присутствии CBr₄, так и меркаптана, потери массы наблюдаются при более высоких температурах (табл. 14).

Таблица 14. Молекулярно-массовые характеристики и теплофизические свойства продуктов модификации ПС, синтезированного в присутствии 1 мол.% ДАК и 0.5 мол.% ДН.

№ п.п.	ДН	Компоненты	$M_n \ge 10^{-3}$	M_w/M_n	T _{10%} ,°C	T _{50%} ,°C	T _{90%} ,°C
1	мпц	Исходный	7.1	1.7	343	381	405
2	мдп	CBr ₄ , C ₆ H ₆	4.2	1.6	303	380	408
3		Исходный	23.0	2.3	335	378	403
4	гли	CBr ₄ , C ₆ H ₆	14.6	2.9	358	390	413
5	БДН	С₁₂Н₂₅SH , С ₆ Н ₆	17.5	2.4	363	393	416

Для образца ПС, полученного в присутствии БДН с M_n=23 kDa, приведены полные интегральные – ТГА (рис. 37 а) и дифференциальные – ДТГ термограммы (рис. 37 б). Как следует из представленных данных, термическая стабильность ПС, модифицированного в присутствии CBr₄ и меркаптана, значительно увеличилась, при этом максимальная скорость разложения ПС, синтезированного 391°C. присутствии ДH, достигается при температуре В В случае модифицированных образцов максимальная скорость наблюдается при более высокой температуре 396 и 397°С.

При исследовании ПС, полученного в присутствии МДН, наблюдались идентичные закономерности стабилизации полимеров при их модификации в присутствии CBr₄, а именно увеличение температуры 50 и 90%-ной потери массы ПС (табл. 14). Однако температура 10 %-ной потери массы модифицированного образца значительно снижается. Вероятно, это связано с низкими значениями ММ модифицированного продукта. Так в работе [171] показано, что термическая стабильность полимеров зависит от ММ полимеров. Низкомолекулярные полимеры разлагаются в более широком интервале температур, при этом температура начала разложения полимера более низкая, но полное разложение более высокой достигается при температуре ПО сравнению с высокомолекулярными образцами.



Рис. 37. ТГА (*a*) и ДТГ (*б*) кривые образца ПС с M_n=23 kDa, синтезированного в присутствии БДН (*1*) и модифицированного с участием CBr₄ (*2*), C₁₂H₂₅SH (*3*).

Таким образом, в ходе проведенного анализа было установлено, что предложенный одностадийный метод модификации полистирола, синтезированного в присутствии динитронов, увеличивает термостойкость макромолекул.
3.4. Гидродинамические и конформационные характеристики макромолекул полистирола, полученных на основе сопряженных динитронов

Применение α-динитронов В in situ полимеризации CT создает теоретические предпосылки для синтеза разветвленных полимеров (трех- и четырехлучевых звездообразных полимеров – схема 36). Как нами отмечалось ранее, стерические препятствия, которые создают заместители динитронов, могут играть превалирующую роль в формировании макромолекулы определенной конфигурации. Результаты анализов ПС, полученные методами MALDI-TOF и ГПХ, не дают однозначной информации о топологии макромолекул. В частности, как было показано выше, в случае БДН-содержащих ВАА происходит их распад в условиях MALDI-TOF анализа. В случае ВАА на основе МДН методом MALDI-ТОГ установлено наличие ВАА, содержащих нитрон и две цианизопропильные группы. Отметим, что при синтезе ПС в присутствии ДН при температуре 90°С и выше возможно не только вещественное, но термическое инициирование полимеризации СТ [172]. Инициирующий радикал (продукт реакции Дильса-Альдера) будет соответствовать удвоенной массе СТ, таким образом, однозначно BAA, более особенности установить структуру a тем топологические макромолекул методом MALDI-TOF анализа не представляется возможным. С этой был исследован целью нами ряд гидродинамических параметров макромолекул, позволяющих более четко установить архитектуру получаемых ПС. В табл. 15 приведены условия синтеза исследованных в данном разделе образцов ПС на основе ДН и их молекулярно-массовые характеристики.

Методом статического светорассеяния определены абсолютные значения M_w по уравнению Дебая (1) и методом двойной экстраполяции по уравнению Дебая-Зимма (2), также определены средневязкостные значения ММ (M_η), которые представлены в табл. 15.

$$\frac{K \cdot c}{R_{\theta}} = \frac{1}{M_{w}} + 2A_2 \cdot c, \qquad (1)$$

где К – оптическая постоянная, равная $K = \frac{4\pi^2 n_0^2}{N_A \lambda_0^4} \left(\frac{dn}{dc}\right)^2$, c – концентрация

раствора; R_{θ} – рэлеевское отношение избыточной интенсивности света, рассеянного под углом 90°; A_2 – второй вириальный коэффициент; N_A – число Авогадро, λ_0 – длина волны падающего света, n_0 – показатель преломления растворителя, n – показатель преломления раствора, dn/dc – инкремент показателя преломления.

$$\frac{K \cdot c}{R_{\theta}} = \frac{1}{M_{w}} \left\{ 1 + \frac{16\pi^{2}n_{0}^{2}}{3\lambda_{0}^{2}} \cdot \overline{R_{g}^{2}} \cdot \sin^{2}\frac{\theta}{2} \right\} + 2A_{2} \cdot c , \qquad (2)$$

где θ – угол рассеяния света, R_g – радиус инерции.

Таблица 15. Синтез и молекулярно-массовые характеристики образцов ПС. Температура синтеза 90°С, 1 мол.% ДАК.

<u>№</u> образ-	ДН (мол.%)	<i>t</i> , ч	Конвер- сия, %		ГПХ	$M_{\eta} \times 10^{-3}$	<i>М_w</i> ×10 ⁻³ по свето- рассеянию		
ца				$M_n \times 10^{-3}$	$M_w \times 10^{-3}$	M_w/M_n	10	Дебая	Зимма
1^{δ}	-	2	32	25.5	45.8	1.8	-	51.1	51.2
2	-	1.3	87	17.6	64.5	3.67	64.4	-	-
3	МДН (0.5)	25.3	85	11.6	64.4	5.57	49.4	72.1	72.7
4	МДН (3.0)	5.0	77	9.8	26.6	2.72	26.2	38.1	38.8
5	БДН (0.5)	10.0	68	12.3	23.1	1.86	21.7	27.5	27.3
6	БДН (1.5)	150.0	61	8.0	14.0	1.75	15.4	26.0	26.0
7	ФДН (0.5)	2.0	83	16.0	39.4	2.46	31.8	49.3	49.6
8	ФДН (3.0)	47.5	68	14.9	30.6	2.06	24.8	32.1	33.1

^{*а*} – образец синтезирован при 110°С

На рис. 38 представлены зависимости *Кс/R₉₀* от концентрации *с* для исследуемых образцов ПС, данные зависимости имеют линейный вид, характерный для разбавленных растворов полимеров. Отрезок, отсекаемый на оси

ординат, равен обратной величине M_w , а тангенс угла наклона – удвоенному значению второго вириального коэффициента A_2 , представленному в табл. 16. Как и следовало ожидать, коэффициент A_2 для системы толуол – ПС положителен и имеет достаточно высокие значения, что характерно для термодинамически хороших растворителей.



Рис. 38. Концентрационные зависимости обратной интенсивности рассеянного света Кс/R₉₀ для растворов образцов ПС, синтезированных в присутствии МДН (0.5 мол.% – 1, 3 мол.% – 2), БДН (0.5 мол.% – 3, 1.5 мол.% – 4), ФДН (0.5 мол.% – 5, 3 мол.% – 6) в толуоле.

Метод двойной экстраполяции является более точным и позволяет рассчитывать молекулярную массу полимера без учета формы его макромолекул в растворе, а также коэффициент A_2 и радиус инерции макромолекулы на основании диаграммы Зимма (рис. 39).



Рис. 39. Диаграмма двойной экстраполяции Зимма по концентрации (c) и углу (θ) для раствора образца полистирола, синтезированного в присутствии 0.5 мол.% МДН (a) и 0.5 мол.% ФДН (б).

На рис. 40 приведены полученные для растворов ПС концентрационные зависимости приведенной вязкости $\eta_{y_{n}}/c$, которые анализировали, используя уравнение Хаггинса (3):

$$\frac{\eta_{y\partial}}{c} = [\eta] + k' [\eta]^2 c, \qquad (3)$$

где *k'*- константа Хаггинса, характеризующая термодинамическое взаимодействие полимер – растворитель и гидродинамическое поведение раствора.



Рис. 40. Зависимости приведенной вязкости η_{уд}/*c* от концентрации *c* для образцов ПС, синтезированного в отсутствии ДН (*1*) и в присутствии динитронов: МДН (0.5 мол.% – 2, 3 мол.% – 3); БДН (0.5 мол.% – 4, 1.5 мол.% – 5); ФДН (0.5 мол.% – 6, 3 мол.% – 7).

Полученные значения k' для ПС, синтезированных в присутствии αдинитронов, приведены в табл. 16. Значение константы k' позволяет оценить степень сродства между полимером и растворителем. Чем больше компоненты раствора различаются по природе, тем больше коэффициент k'. Увеличение константы Хаггинса при ухудшении качества растворителя обусловливается возрастанием числа случайных контактов макромолекул. Полученные значения константы Хаггинса для ПС, синтезированных как на традиционном инициаторе, так и с участием ДН, лежат в интервале 0.08 до 0.33 (табл. 16), что наряду с A_2 свидетельствует также о хорошей растворимости всех образцов ПС в толуоле.

На основании определенных значений характеристической вязкости [η] образцов ПС из уравнения Марка-Куна-Хаувинка (4) были рассчитаны значения *M*_η (табл. 15).

$$[\eta] = K \cdot M^a \tag{4}$$

где *К* = 17·10⁻³, *а*=0.69 при 25°С [173].

Средневязкостные значения ММ образцов ПС лежат в интервале между M_n и M_w . Отметим, что молекулярные массы образцов полистирола, рассчитанные по графику Зимма и Дебая, находятся в достаточно хорошем согласии друг с другом. Различие между данными ММ отсутствует. Напротив, очень существенно различие между значениями M_w , определенными методом ГПХ и методом статического светорассеяния (табл. 15). Погрешность данных значений для большинства образцов ПС, синтезированных в присутствии ДН, может достигать 15 – 20%. Заниженное значение M_w , определенное методом ГПХ, по сравнению с истинным значением M_w , может быть связано с образованием разветвлённых полимеров в присутствии ДН. Значения $M_w^{ГЛХ}$ зависят от гидродинамического радиуса макромолекул, который обычно для разветвленных молекул ниже, чем для линейных [174].

Гидродинамические и конформационные свойства макромолекул не в последнюю очередь будут обусловлены архитектурой молекулы (способами ветвления, жесткостью, размерами и числом ветвей). С целью более детального исследования конфигурации ПС, синтезированных с участием α-динитронов, данные образцы были охарактеризованы методом динамического светорассеяния.

Так для всех растворов ПС в толуоле зафиксирована одна диффузионная мода (рис. 41), свидетельствующая об образовании истинных молекулярных растворов. На основании полученных данных по уравнению Стокса-Эйнштейна (5) были оценены гидродинамические радиусы макромолекул (*R*_{*h*-*D*}):

$$D_0 = \frac{k_{\scriptscriptstyle B} T}{6\pi \eta_0 R_{h-D}},\qquad(5)$$

где D₀ – коэффициент диффузии, $k_{\rm b}$ – постоянная Больцмана, T – абсолютная температура, η_0 – вязкость растворителя.



Рис. 41. Зависимости относительной интенсивности света *I*/*I_{max}* от гидродинамического размера рассеивающих частиц *R_{h-D}* для растворов ПС, синтезированных в присутствии 3 мол.% динитрона и 1 мол.% ДАК: *1* – МДН, *2* – БДН, *3* – ФДН.

N⁰	ДН (мол.%)	$\frac{M_w^{a\times}}{10^{-3}}$	А ₂ ×10 ⁴ , см ³ моль/ г ²	[η], см ³ /г	k'	D ₀ ×10 ⁷ , см ² /с	<i>R_g</i> , нм	<i>R_{h-D}</i> , нм	R _{h-η} , нм	$\rho = R_g/R_{h-D}$	g' = $[\eta]_{br/}[\eta]_{lin}$	$rac{R_g^2}{M_w} imes 10^3,$ нм ² моль/г
1	-	51.0	6.06	-	-	-	9.8	-	6.2	-	0.99	1.88
2 ⁶	-	64.4	-	35.4	0.12	-	-	-	7.1	-	0.99	-
3	МДН (0.5)	72.7	6.30	29.5	0.18	4.6	6.6	8.5	7.0	0.78	0.77	0.60
4	МДН (3.0)	38.8	3.50	19.0	0.18	6.4	8.4	6.1	4.9	1.38	0.76	1.82
5	БДН (0.5)	27.3	3.01	16.7	0.33	7.3	10.1	5.4	4.2	1.87	0.86	3.74
6	БДН (1.5)	26.0	4.49	13.2	0.16	7.3	8.8	5.4	3.8	1.63	0.69	2.98
7	ФДН (0.5)	49.6	5.51	21.7	0.15	4.3	9.0	9.0	5.6	1.00	0.73	1.63
8	ФДН (3.0)	33.1	5.20	18.3	0.08	6.1	9.6	6.5	4.6	1.48	0.82	2.78

Таблица 16. Молекулярно-массовые и гидродинамические характеристики образцов полистирола

^а ММ определена по графику Зимма

⁶ представлена средневязкостная ММ.

На основании оцененных значений [η] нами также были рассчитаны гидродинамические радиусы макромолекул по соотношению Эйнштейна:

$$[\eta] = 2.5 N_A \left(\frac{V}{M_w}\right) = \frac{\left(\frac{10\pi}{3}\right) N_A R_{h-\eta}^3}{M_w}, \qquad (6)$$
$$R_{h-\eta} = \left(\frac{3[\eta] M_w}{10\pi N_A}\right)^{\frac{1}{3}}, \qquad (7)$$

где $R_{h-\eta}$ – вязкостный гидродинамический радиус эквивалентной сферы, значения которых приведены в табл. 16. V – объем сферы, M_w – молекулярная масса полимера, определенная статическим методом светорассеяния.

Как видно из данных, представленных в табл. 16, для образцов ПС, синтезированных в присутствии α -динитронов, значения вязкостных гидродинамических радиусов ($R_{h-\eta}$) сопоставимы с диффузионными (R_{h-D}), но при этом они заметно меньше последних. Это обусловлено тем, что для данных образцов не выполняется принцип эквивалентности размеров макромолекул при поступательном (диффузия и седиментация) и вращательном (характеристическая вязкость) движении.

Гидродинамические характеристики полимеров определяются плотностью молекулярного клубка. Следует ожидать, что поведение разветвленных и линейных полимерных систем с одинаковой химической природой в растворах будет различаться. Так. характеристики структуры для макромолекулы используют отношение радиуса инерции R_g и гидродинамического радиуса R_{h-D} макромолекулы, предложенное Бурхардом $\rho = R_g/R_{h-D}$ (табл. 16), так называемый форм-фактор. Данное значение характеризует степень «ассиметричности» макромолекулы в растворе. Для ряда конформаций макромолекул были определены значения ρ. Принято считать [175], что для твердой сферы ρ=0.778, для гауссова клубка полидисперсного линейного полимера в θ -растворителе данный параметр принимает значение 1.73, а в хорошем растворителе $\rho=2.05$. Значения $\rho > 2.05$ характерны для эллипсоида и жесткостержневых полимеров. В случае полидисперсных звездообразных полимеров с числом лучей, равным

четырем, в θ-растворителе ρ =1.534. С увеличением числа лучей или разветвлений в макромолекуле данный параметр уменьшается до 1.225. Как видно из данных табл. 6, в случае синтеза ПС, синтезированного с участием 0.5 мол. % БДН, значение форм-фактора близко к значению гауссова клубка для линейного полидисперсного полимера. В присутствии 0.5 мол. % МДН и ФДН данные параметр близок значению твердой сферы или сверхразветвленных полимеров. В целом, изменение концентрации МДН, БДН и ФДН по анализируемому параметру может приводить к формированию разветвленных и звездообразных полимеров.

Для оценки количественного ветвления в макромолекулах также используют так называемый фактор Зимма (геометрический фактор сжатия макромолекулы) и вязкостный фактор Зимма:

$$g = \frac{R_{g_{br}}^{2}}{R_{g_{lin}}^{2}}, \quad (8)$$
$$g' = \frac{[\eta]_{br}}{[\eta]_{lin}}, \quad (9)$$
$$g' = g^{b} \quad (10)$$

где $R_{g_{br}}$ и $R_{g_{lin}}$ – радиусы инерции разветвленного и линейного полимера, а также [η]_{br} и [η]_{lin} – характеристические вязкости разветвленного и линейного полимера одинаковой ММ, для регулярных звездообразных полимеров экспонента *b* меньше единицы и равняется 0.5 в θ условиях, либо 0.6-0.8 в хороших растворителях [176].

В большинстве случаев геометрический фактор сжатия для разветвленных полимеров меньше единицы. С увеличением точек ветвления параметр *g* уменьшается. Из-за трудности точного определения радиуса вращения путем рассеяния света, особенно для полимеров с низкой молекулярной массой, а также из-за экспериментальной возможности и точности измерения характеристической вязкости, g' имеет техническое преимущество перед g с экспериментальной точки зрения. Нами оценен вязкостный фактор Зимма для ряда исследуемых образцов (табл. 16). Значения [η]_{lin} рассчитывали с помощью уравнения Марка-Куна-

Хаувинка (4), подставляя абсолютные значения M_w , определенные методом светорассеяния. Из таблицы видно, что для всех образцов ПС, синтезированных на базе ДН, данный фактор меньше геометрического фактора сжатия для линейного образца. При этом следует отметить, что образцы, полученные на основе МДН и при высокой концентрации БДН, обладают наименьшими значения g'.

Для разветвленных макромолекул регулярного строения – звездообразных с ответвлениями одинаковой длины – параметр *g* определяется расчетным путем:

$$g = \frac{3}{p} - \frac{2}{p^2},$$
 (11)

где *р* – число ответвлений [177].

Так. теоретическое значение фактора сжатия ДЛЯ трехлучевых звездообразных макромолекул составляет 0.78, в случае четырехлучевых звезд – 0.63. Учитывая соотношение геометрического фактора сжатия и вязкостного фактора сжатия в соответствии с уравнением 10, в хорошем растворителе теоретическое значение g' для трехлучевых звезд должно приблизительно равняться 0.86 - 0.81, а для четырехлучевых звезд составлять интервал 0.76 - 0.69. Таким образом, оценка g' для ПС, полученных in situ методом в присутствии ДН, свидетельствует о возможности образования звездообразных структур в случае разных концентраций МДН, ФДН и 1.5 мол% БДН. Однако отметим, что образцы ПС, полученные методом *in situ* в присутствии ДН, могут быть неоднородными по своей архитектуре (содержать линейные и разветвленные формы (трех- и четырехлучевые звезды нерегулярного строения), в этой связи можно говорить только о кажущемся форм-факторе и вязкостном факторе Зимма, величины которых позволяют сравнивать полимеры между собой и качественно свидетельствовать о влиянии количества точек ветвления на степень сжатия макромолекулярного клубка.

На основании данных, полученных методом статического светорассеяния, нами также был проведен расчёт величины R_g^2/M_w для дополнительной характеристики поведения макромолекул в растворе, а именно компактности

[178]. Конформация макромолекул определяет компактность макроклубков в растворе. Чем больше значение R_g^2/M_w , тем меньше компактность макромолекулярного клубка [179]. Из табл. 16 видно, что параметр компактности макромолекулярных клубков хорошо коррелирует со значениями форм-фактора и вязкостного фактора сжатия для всех исследуемых образцов. Наибольшей компактностью обладают образцы, полученные в присутствии 0.5 мол. % МДН и ФДН, а в случае БДН компактность ПС возрастает с увеличением концентрации используемого ДН.

В целом установленные параметры свидетельствуют 0 TOM. что использование *in situ* методики синтеза полимеров с участием ДН в среде мономера, позволяет получать макромолекулы звездообразной структуры. Подчеркнем, что в случае МДН и ФДН, имеющих метильный или фенильный заместители в своем составе, получаются более разветвленные полимеры, чем при использовании БДН. Ha наш ВЗГЛЯД. данная особенность обусловлена нестабильностью ВАА, образующихся в присутствии БДН. Как установлено в работе [158] нитроксилы на основе БДН способны распадаться с образованием МНП, на основании которого будут образовываться линейные структуры макромолекул. Действительно, в случае синтеза полимеров в присутствии МДН или ФДН и ДАК в соотношении 0.5:1 по данным форм-фактора и компактности образуются более разветвленные структуры, в сравнении с повышенными концентрациями ДН (соотношение ДН:ДАК = 3:1). Следует отметить, что с теоретической точки зрения именно при соотношении ДН : инициатор = 0.5:1 наиболее вероятно формирование четырехлучевых звездообразных структур. В случае повышенной концентрации ДН вследствие его избытка наряду с образованием разветвленных структур возможно формирование и линейных макромолекул, что приводит к возрастанию кажущихся значений форм-фактора и компактности. Однако в случае БДН наблюдалась прямо противоположная БДН закономерность именно увеличение концентрации позволяет _ синтезировать разветвленные структуры. Указанный факт согласуется со стабильностью нитроксильных радикалов, полученных на основе БДН.

участием α-динитронов

Химический состав и строение цепи полимера, а также топология и наличие функциональных групп в составе макромолекул должны оказывать влияние на значения температур стеклования (T_g) синтезированных макромолекул [180, 181]. Наряду с вышеперечисленными факторами на T_g однотипных полимеров существенное влияние оказывают и их молекулярно-массовые характеристики [181]. Зависимость T_g от ММ макромолекул для узкодисперсных образцов описывается общепринятой эмпирической моделью Фокса и Флори (уравнение 12), а в случае полидисперсных полимеров скорректированным уравнением 13 [182, 183]:

$$T_g = T_{g\infty} + \frac{K}{M_n} \tag{12}$$

$$T_g = T_{g\infty} + \frac{K}{\sqrt{M_n M_w}}$$
(13)

где T_g – абсолютная температура стеклования полимера данной MM; $T_{g\infty}$ – предельное значение температуры стеклования, которое достигается при бесконечно большой длине цепи; K – эмпирический параметр, связанный со свободным объемом в образце полимера [183].

В связи с этим, методом ДСК были определены значения T_g линейных и разветвленных ПС, которые синтезированы в присутствии 3 мол.% ДН и выделены на различных степенях превращения мономера (табл. 17). С целью исключения влияния молекулярно-массовых характеристик на указанный параметр исследовались образцы в широком диапазоне ММ.

Полученные данные представлены в табл. 17, а также на рис. 42, на которых приведены зависимости T_g от среднечисленной MM (M_n) в различных координатах. Как и следовало ожидать, T_g для всех образцов увеличиваются с ростом M_n (рис. 42а). Причем ее значения для линейных образцов, синтезированных на ДАК, выходят на насыщение при M_n порядка 10 kDa, т. е.

выше этих ММ можно считать, что термодинамические свойства ПС, в частности $T_{\rm g}$, практически не зависят от ММ. Образцы, полученные с участием ДН, в области ММ до 10 kDa характеризуются более низкими значениями T_g .

Таблица 17. Молекулярно-массовые характеристики и *T_g* образцов ПС, синтезированных в присутствии 3 мол.% ДН и 1 мол.% ДАК.

Mo	πц	Τ,	$M_n \mathbf{x}$		$T^{0}C$	$T_{g\infty l}$,	$K_l \ge 10^{-5},$	$T_{g\infty 2}$,	$K_2 \ge 10^{-5}$,
JNO	дп	°C	10-3	IVI_W/IVI_n	I_g, C	°C	(К•г)/моль	°C	(К•г)/моль
1		90	7.0	2.7	94	112	1.28	110	1.65
2			8.4	2.3	95				
3			8.9	3.7	98				
4	-		9.5	1.8	99				
5			12.4	2.6	103				
6			17.6	3.7	105				
7			7.5	3.0	88	111	1.73	105	1.74
8	МПП	130	9.8	2.7	92				
9	мдп		12.5	1.9	98				
10			13.5	1.7	97				
11		90	5.4	1.6	85	110	1.43	107	1.67
12			6.3	1.6	86				
13	БДН		7.1	1.6	90				
14			7.9	1.6	93				
15			9.2	1.7	95				
16		90	9.5	1.7	74	107			
17	ФДН		11.5	1.8	79		2.87	105	3.71
18			14.2	2.1	91				
19			15.0	2.1	92				
20			15.9	2.1	92				

 $T_{g\infty l}, K_l$ – получены по уравнению (12),

 $T_{g\infty 2}$, K_2 – получены по уравнению (13).

Значения $T_{g\infty}$ и *К* определяли исходя из линейной зависимости T_g от $1/M_n$ или $1/(M_n x M_w)^{0.5}$ соответственно (табл. 17). Как видно из таблицы, и для линейных, и для разветвленных образцов $T_{g\infty}$ лежат в интервале 107 – 112°С. Отметим, что значения $T_{g\infty}$, рассчитанные по уравнению (13), несколько снижаются по сравнению с параметрами, полученными на основании уравнения Флори-Фокса, и более соответствуют литературным данным по температурам стеклования ПС, полученным различными методами [182, 183].



Рис. 42. а) Зависимость T_g образцов ПС от M_n (точки – экспериментальные результаты; сплошная кривая – результаты, вычисленные по уравнению 12).
б) Зависимость T_g образцов ПС от 1/M_n.

1 – в отсутствии ДН, 2 – МДН, 3 – БДН, 4 – ФДН. Условия синтеза ПС приведены в табл. 17.

О кинетической гибкости цепи полимера можно судить по значению MM, при которой кривая функции $T_g = f(M_n)$ выходит на плато, т.е. достигается

159

предельная температура стеклования $T_{g\infty}$ [184]. Полимеры с разветвленной конформацией имеют большее количество концов цепей, следовательно, более подвижные сегменты при одной и той же MM [184]. Так, MM при которой $T_{g\infty}$ достигает постоянного значения для линейного ПС, синтезированного в условиях традиционной радикальной полимеризации, составляет около 10 kDa (рис 42, табл. 17). Разветвленные образцы ПС, синтезированные с участием ДН, обладают большей кинетической гибкостью цепи и, как следствие, более низкими T_g и более высокими MM, при которых достигается $T_{g\infty}$, так, для МДН и БДН это 13 kDa, а для ФДН – 14 kDa (рис 42).

В целом, анализ температуры стеклования полистирола, синтезированного с участием динитронов различного строения, дополнительно подтверждает разветвленной возможность синтеза полимеров С структурой, 0 чем свидетельствуют более низкие значения температуры стеклование для полимеров, полученных на основе ДН глиоксалевого ряда, в сравнении с линейными аналогами в интервале MM до 10000 Da.

Таким образом, на основании детального исследования закономерностей полимеризации виниловых мономеров с участием динитронов глиоксалевого ряда показана возможность реализации гомо- и сополимеризации в условиях обратимого ингибирования. Предложенный подход *in situ* формирования высокомолекулярных алкоксиаминов на базе динитронов позволяет не только синтезировать макромолекулы определенного состава, сложной топологии (трех-, четырехлучевого звездообразного строения), но и проводить последующую модификацию полимеров [185-188].

160

выводы

- Впервые предложено использовать в качестве регуляторов полимеризации стирола по механизму обратимого ингибирования α-динитроны глиоксалевого ряда (N,N – диметилглиоксальдинитрон, N,N – ди-третбутилглиоксальдинитрон и N,N – дифенилглиоксальдинитрон). Установлены оптимальные концентрационные и температурные параметры процессов полимеризации стирола с участием α-динитронов, а также оценено влияние растворителя и строения динитронов на закономерности контролируемого синтеза полистирола.
- Изучены особенности гомо- и сополимеризации метилметакрилата с участием динитронов глиоксалевого ряда. Показано, что процесс полимеризации метилметакрилата в условиях обратимой дезактивации нитроксильными радикалами, образованными *in situ* из α-динитронов, может быть осуществлен при введении в систему небольших количеств стирола или акрилонитрила.
- 3. Разработаны эффективные методики синтеза пост-полимеров и блоксополимеров стирола и метилметакрилата с участием высокомолекулярных алкоксиаминов, генерируемых *in situ* на основе сопряженных α-динитронов глиоксалевого ряда.
- 4. Проведен синтез и модификация высокомолекулярных алкоксиаминов, полученных с участием динитронов глиоксалевого ряда и установлено, что высокомолекулярные алкоксиамины независимо от исходной структуры нитроксильный сопряженного динитрона содержат фрагмент внутри полимерной цепи. Предложенная методика модификации алкоксиаминов стабильность термическую позволяет увеличить синтезированных макромолекул.
- Предложен одностадийный конвергентный метод синтеза разветвленных макромолекулярных структур (трех- и четырехлучевых звездообразных макромолекул) с использованием динитронов глиоксалевого ряда, выполняющих функции связующего ядра.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Гришин, Д.Ф. Современные тенденции контролируемого синтеза функциональных полимеров: фундаментальные аспекты и практическое применение / Д.Ф. Гришин, И.Д. Гришин // Успехи химии. – 2021. – Т.90. – №2. – С.231–264.
- 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.
- Corrigan, N. Reversible-Deactivation Radical Polymerization (Controlled/Living Radical Polymerization): From Discovery to Materials Design and Applications / N. Corrigan, K. Jung, G. Moad, C. J. Hawker, K. Matyjaszewski, C. Boyer // Progress in Polymer Science. – 2020. – V.111.– 2020, 101311.
- 4. 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.
- 5. Nesvadba, P. Radical Polymerization in Industry. Encyclopedia of Radicals in Chemistry, Biology and Materials / Wiley: New Jersey, 2012.
- 6. Gao, Y. Complex polymer architectures through free-radical polymerization of multivinyl monomers / Y. Gao, D. Zhou, J. Lyu, A. Sigen, Q. Xu, B. Newland, K. Matyjaszewski, H. Tai, W. Wang // Nature Reviews Chemistry. 2020. V.4. –№4. P.194–212.
- 7. Szwarc, M. Living polymers/ M. Szwarc// Nature (London).- 1956.- V.178.-P.1168-1169.
- Szwarc, M. Polymerization initiated by electro 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.
- Reversible Deactivation Radical Polymerization: Mechanisms and Synthetic Methodologies. / Ed. by K. Matyjaszewski, H. Gao, B. S. Sumerlin, N. V. Tsarevsky. –Washington: American Chemical Society, 2018.–V.1284.–407p.
- 10. Scholten, P.B.V. Progress Toward Sustainable Reversible Deactivation Radical

Polymerization / P.B.V. Scholten, D. Moatsou, C. Detrembleur, M. A. R. Meier // Macromol. Rapid Commun. – 2020. – 2000266.

- Nakagawa, Y. Commericialization of atom transfer radical polymerisation (ATRP): Telechelic polyacrylate / Abstracts of Papers, 248th ACS National Meeting & Exposition, San Francisco, CA, United States, August 10–14, 2014, POLY–168.
- Olson, K. G. Present and future uses of controlled polymerisation techniques in the coatings industry / Abstracts of Papers, 248th ACS National Meeting & Exposition, San Francisco, CA, United States, August 10–14, 2014, POLY–171.
- Olson, K. Controlled radical polymerisation: Adventures in commercialization / Abstracts of Papers, 254th ACS National Meeting & Exposition, Washington, DC, USA, August 20–24, 2017, POLY–626.
- Moad, G. Functional polymers for optoelectronic applications by RAFT polymerization / G. Moad, M. Chen, M. Haussler, A. Postma, E. Rizzardo, S. H. Thang // Polym. Chem. 2011. –V.2. №3. P.492–519.
- Haeussler, M. Controlled Synthesis of Multifunctional Polymers by RAFT for Personal Care Applications / M. Haeussler, J. Chiefari, G. Moad, E. Rizzardo // ACS Symp. Ser. – 2013. – V.1148. – P.157–172.
- Chong, J.Y.T. Novel RAFT amphiphilic brush copolymer steric stabilisers for cubosomes: poly(octadecyl acrylate)–block–poly(polyethylene glycol methyl ether acrylate) / J.Y.T. Chong, X. Mulet, A. Postma, D.J. Keddie, L.J. Waddington, B.J. Boyd, C.J. Drummond // Soft Matter. – 2014. – V.10. – №35. – P.6666–6676.
- German Patent DE19949352A1: Heterocyclic Alkoxyamine Polymerization Composition Useful as Regulator in Free-Radical Polymerization to Obtain Low-Polydispersity Polymeric Resins / P. Nesvadba, A. Kramer, M.-O. Zink. – 2000.
- German Patent DE19909767A1: 1-Alkoxypolyalkylpiperidinderivate und ihre Verwendung als Polymerisationsregler / A. Kramer, P. Nesvadba. – 1999.
- Hatton, F. L. Recent advances in RAFT polymerization of monomers derived from renewable resources / F. L. Hatton // Polym. Chem. - 2020. - V.11. - № 2. -P.220 - 229.

- Matyjaszewski, K. Atom transfer radical polymerization/ K. Matyjaszewski, J. Xia // Chem. Rev.- 2001.- V.101. №9.-P.2921-2990.
- Kamigaito, M. Metal-catalyzed living radical polymerization/ M. Kamigaito, T. Ando, M. Sawamoto // Chem. Rev. 2001. V.101. №12. P. 3689–3745.
- Гришин, Д.Ф. Металлоорганические соединения как обратимые спиновые ловушки и регуляторы роста цепи в процессах радикальной полимеризации / Д.Ф. Гришин // Высокомолекулярные соединения, Серия А и Серия Б. 2008. Т. 50. №3. С. 373–398.
- 23. Гришин, И.Д. Комплексы рутения в контролируемом синтезе макромолекул
 / И. Д. Гришин, Д.Ф. Гришин // Успехи химии. 2008. Т.77.–№7. С.672–689.
- Cho, H. Y. Atom Transfer Radical Polymerization in the Solid-State / H. Y. Cho,
 C. W. Bielawski // Angew. Chem. Int. Ed. 2020. V.59. P.13929 13935.
- 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. – 2019. – V.40. – P.1800616.
- 26. Fierens, S.K. How penultimate monomer unit effects and initiator influence ICAR ATRP of n-butyl acrylate and methyl methacrylate / S.K. Fierens, P.H.M. Van Steenberge, M.F. Reyniers, G.B. Marin, D.R. D'Hooge // AIChE J. –2017.–V.63.– №11. – P.4971–4986.
- 27. Shi, B. Development of ICAR ATRP-Based Polymerization-Induced Self-Assembly and Its Application in the Preparation of Organic-Inorganic Nanoparticles / B. Shi, H. Zhang, Y. Liu, J. Wang, P. Zhou, M. Cao, G. Wang. Macromol Rapid Commun. 2019. T.40. №24. e1900547.
- 28. Wang, W.Q. Controlled architecture of macrocyclic ligand functionalized polymer brushes from glass fibers using surface-initiated ICAR ATRP technique for adsorptive separation of lithium isotopes / W.Q. Wang, P. Julaiti, G. Ye, X. Huo, J. Chen // Chem. Eng. J. – 2018. – 336. – P.669–678.
- 29. Sengupta, A. Activator Generated Electron Transfer Combined Atom Transfer Radical Polymerization (AGET-ATRP) for Controlled Grafting Location of Glycidyl Methacrylate on Regenerated Cellulose Ultrafiltration Membranes / A. Sengupta, R.

Wickramasinghe // Journal of Membrane Science and Research. – 2020. – V.6. – №1. – P.90–98.

- Abreu, C.M.R. Aqueous SARA ATRP using inorganic sulfites / C.M.R. Abreu,
 L.Y. Fu, S. Carmali, A.C. Serra, K. Matyjaszewski, J.F.J. Coelho // Polym. Chem. –
 2017. V.8. № 2. P.375–387.
- Mendonca, P.V. Synthesis of cationic poly((3-acrylamidopropyl)trimethylammonium chloride) by SARA ATRP in ecofriendly solvent mixtures / P.V. Mendonca, D. Konkolewicz, S.E. Averick, A.C. Serra, A.V. Popov, T. Guliashvili, K. Matyjaszewski, J.F.J. Coelho // Polym. Chem. – 2014. – V.5.–№19. –P.5829– 5836.
- Oliveira, A.S.R. Self-degassing SARA ATRP mediated by Na₂S₂O₄ with no external additives / A.S.R. Oliveira, P.V. Mendonca, A.C. Serra, J.F.J. Coelho, // J. Polym. Sci. Pol. Chem. 2020. V.58. –№1. P.145–153.
- 33. Li, M. Preparation of Linear and Star-Shaped Block Copolymers by ATRP Using Simultaneous Reverse and Normal Initiation Process in Bulk and Miniemulsion / M. Li, N.M. Jahed, K. Min, K. Matyjaszewski // Macromolecules. 2004. V. 37. –№7. P.2434–2441.
- 34. Kamada, J. Redox Responsive Behavior of Thiol/Disulfide-Functionalized Star Polymers Synthesized Via Atom Transfer Radical Polymerization / J. Kamada, K. Koynov, C. Corten, A. Juhari, J.A. Yoon, M.W. Urban, A.C. Balazs, K. Matyjaszewski // Macromolecules. – 2010. – V.43. – №9. – P.4133–4139.
- Hatton, F. L. Recent advances in RAFT polymerization of monomers derived from renewable resources / F. L. Hatton // Polym. Chem. – 2020. – V.11. – № 2. – P.220 – 229.
- 36. Perrier, S. 50th Anniversary Perspective: RAFT Polymerization—A User Guide / S. Perrier // Macromolecules. 2017. V.50. №19.– P. 7433–7447.
- 37. Liu, J. Synthesis of functional core, star polymers via RAFT polymerization for drug delivery applications / J. Liu, H. Duong, M.R. Whittaker, T.P. Davis, C. Boyer. // Macromol Rapid Commun. 2012. V.33. №9. P.760–766.

- Semsarilar, M. Polymerizations by RAFT: Developments of the Technique and Its Application in the Synthesis of Tailored (Co)polymers / M. Semsarilar, V. Abetz // Macromolecular Chemistry and Physics. – 2021. – V.222. – №1. – 2000311.
- Poli, R. Organometallic-Mediated Radical Polymerization / R. Poli // Polymer Science: A Comprehensive Reference. – 2012. – V.3. – P. 351–375.
- 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.- P.3661-3688.
- Sciannamea, V. In-Situ Nitroxide-Mediated Radical Polymerization (NMP) Processes: Their Understanding and Optimization / V. Sciannamea, R. Jerome, C. Detrembleur// Chem. Rev. –2008. –V.108. –№3.–P.1104–1126.
- 42. 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.
- 43. Nitroxide Mediated Polymerization: From Fundamentals to Applications in Materials Science / Ed. by D. Gigmes. UK: The Royal Society of Chemistry, 2016
- Zaremski, M.Yu. Kinetic Features of Pseudoliving Radical Polymerization under Conditions of Reversible Inhibition by Nitroxide Radicals / Zaremski M. Yu. // Polymer Science, Ser. C.-2015.-V.57.-№ 1.-P. 65-85.
- 45. Nicolas, J. Nitroxide-mediated polymerization / Nicolas J., Guillaneuf Y., Lefay C., Bertin D., Gigmes D., Charleux B. // Prog. Polym. Sci.-2013. V.-38.-№ 1.-P. 63-235.
- 46. 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.579–613.
- 47. Kermagoret, A. Combined nitroxide mediated radical polymerization techniques for block copolymer synthesis / A. Kermagoret, D. Gigmes // Tetrahedron. 2016. V.72. №48. P.7672–7685.
- 48. 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.

- 49. Audran, G. New Variants of Nitroxide Mediated Polymerization / G. Audran,
 E.G. Bagryanskaya, S.R.A. Marque, P. Postnikov // Polymers.-2020. -T.12.- №7. P. 1481-1496.
- 50. Likhtenshtein, G.I. Nitroxides: Brief History, Fundamentals, and Recent Developments / G.I. Likhtenshtein Springer, Cham, 2020. 316 p.
- 51. 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.
- Szakacs, S. Kinetics of radical polymerization XXVIII. Investigation of radical reactiviny of aromatic aldonitrones in the polymerization of styrene /S. Szakacs, T. foldes-Berezsnich, F. Tudos, I. Jokay // Eur. Polym. J. 1979. V.15. –№3. P. 295–299.
- Kende, I. Investigation of the effect of nitroso compounds on free radical polymerization/ I. Kende, L. Sumegi, F. Tados // Eur. Polym. J. 1972. V.8. №11. P.1281–1289.
- Tanczos, I. Kinetics of radical polymerization-XXXVI. Investigation of molecule-inhibitors in the radical polymerization of methyl acrylate / L.Tanczos, F.Tudos, T.Foldes-Berezsnich // Eur. Polym. J. – 1982. – V.18. – №4. – P.295–299.
- 55. Gyongyhalmi, I. Kinetics of radical polymerization LVI. Investigation of the effect of molecular inhibitors on the radical polymerization of p-methyl- styrene. C-nitrosocompounds / I.Gyongyhalmi, T.Foldes-Berezsnich, F. Tudos // Eur. Polym. J. 1994. V. 30. №12. P.1457–1459.
- 56. Tanczos, I. Kinetics of radical polymerization- xL. Investigation of molecule inhibitors in polymerization in solution / I. Tanczos, T. Foldes-Berezsnich, F. Tudos// Eur. Polym. J. – 1983.– V. 19. –№3.– P. 225–229.

- Georges, M.K. Taming the free radical polymerization process / M.K. Georges, R.P.N. Veregin, P.M. Kazmaier, G.K. Hamer // Trends Polym. Sci.–1993.–V.2.– P.66–72.
- 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.–26. – №11. – P. 2987–2988.
- Hawker, J. Radical Crossover in Nitroxide Mediated "Living" Free Radical Polymerizations / C. J. Hawker, G. G. Barclay, J. L. Dao // J. Am. Chem. Soc. -1996.– V.118.– P.11467–11471.
- Listigovers, N. A. Narrow-Polydispersity Diblock and Triblock Copolymers of Alkyl Acrylates by a "Living" Stable Free Radical Polymerization / N. A. Listigovers, M. K. Georges, P. G. Odell, B. Keoshkerian // Macromolecules.-1996.-V.29.- №27. - P.8992-8993.
- Yoshida, E. Synthesis of a well-defined polybromostyrene by living radical polymerization with a nitroxyl radical / E. Yoshida // J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.–1996.–V.34.– №14. P.2937–2943.
- Li J. Stable free radical polymerization of styrene with 4-sulphonate-2,2,6,6tetramethylpiperidine-N-oxyl as mediators / J. Li, Z. Zhang, X. Zhu, J. Zhu, Z. Cheng, and W. Xu // Polym. Bull. – 2010. – V.64. – №1. – P.1-13.
- 63. Huang, W.L. Synthesis of water-soluble nitroxides and their use as mediators in aqueous-phase controlled radical polymerization / W.L. Huang, B. Charleux, R. Chiarelli, L. Marx, A. Rassa, J.P. Vairon // Macromol. Chem. Phys. 2002. V. 203. №10-11. P.1715–1723.
- 64. Mannan, A. Living radical polymerization of styrene mediated by a piperidinyl-N-oxyl radical having very bulky substituents / A. Mannan, A. Ichikawa, Y. Miura // Polymer. – 2007. – V. 48. – №3. – P.743–749.
- 65. 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.

- 66. Mannan, A. Living Radical Polymerization of Sodium 4-Styrenesulfonate Mediated by New Water-Soluble Nitroxides / A. Mannan, K. Fukuda, Y. Miura // Polym. J. – 2007. – V.39. – №6.– P.500–501.
- 67. Matyjaszewski, K. Unimolecular and bimolecular exchange reactions in controlled radical polymerization / K. Matyjaszewski, S.G. Gaynor, D. Greszta, D. Mardare, T. Shigemoto, J.S. Wang // Macromol. Symp. 1995. V.95. №1. P.217–231.
- Huang, W.L. Unique Behavior of Nitroxide Biradicals in the Controlled Radical Polymerization of Styrene / W. L. Huang, R. Chiarelli, B. Charleux, A. Rassat, J. P. Vairon // Macromolecules. – 2002. – V.35. – №6. – P.2305–2317.
- Kaim, A. N,N'-Diaminoethane linked bis-TEMPO-mediated free radical polymerization of styrene / A. Kaim, K. Pietrasik, T. Stoklosa // Euro. Polym. J. 2010. V.46. №3. P.519–527.
- 70. Keoshkerian, B. Polyacrylates and Polydienes to High Conversion by a Stable Free Radical Polymerization Process: Use of Reducing Agents / B. Keoshkerian, M. Georges, M. Quinlan, R. Veregin, B. Goodbrand // Macromolecules. 1998. V.31.– №21. –P.7559–7561.
- 71. Bednarek, D. End groups of poly(methyl methacrylate-co-styrene) prepared with tert-butoxy, methyl, and/or phenyl radical initiation: effects of solvent, monomer composition, and conversion / D. Bednarek, G. Moad, E. Rizzardo and D. H. Solomon // Macromolecules.-1988.-V.21.- №5. - P.1522-1528.
- 72. Edeleva, M. Hydrogen-transfer reaction in nitroxide mediated polymerization of methyl methacrylate: 2,2-diphenyl-3-phenylimino-2,3-dihydroindol-1-yloxyl nitroxide (DPAIO) vs. TEMPO / M. Edeleva, S.R.A. Marque, D. Bertin, D. Gigmes, Y. Guillaneuf, V. Morozov, E.G. Bagryanskaya // J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem. 2008. V. 46. №20. P. 6828–6842.
- Guillaneuf, Y. Toward nitroxide-mediated photopolymerization / Y. Guillaneuf,
 D. Bertin, D. Gigmes, D.-L. Versace, J. Lalevee, J.-P. Fouassier // Macromolecules. –
 2010. 43. –№3. P.2204–2212.
- 74. Kaim, A. N,N'-Diaminoethane linked bis-TEMPO-mediated free radical

polymerization of styrene / A. Kaim, K. Pietrasik, T. Stoklosa // Euro. Polym. J. – 2010. – V.46. – №3. – P.519–527.

- 75. Edeleva, M.V. Kinetic study of H-atom transfer in imidazoline-, imidazolidine-, and pyrrolidine-based alkoxyamines: Consequences for nitroxide-mediated polymerization / M.V. Edeleva, I.A. Kirilyuk, D.P. Zubenko, I.F. Zhurko, S.R.A. Marque, D. Gigmes, Y. Guillaneuf, E.G.J. Bagryanskaya // Polym. Sci., Part A: Polym. Chem. 2009. V.47. №23. P.6579–6595.
- 76. Gigmes, D. Kinetic modeling of nitroxide-mediated polymerization: Conditions for living and controlled polymerization / D. Gigmes, D. Bertin, C. Lefay, Y. Guillaneuf // Macromol Theory Sim. – 2009. – V.18. –№7-8. – P.402–419.
- 77. Lessard, B. High-molecular-weight poly(tert-butyl acrylate) by nitroxide-'mediated polymerization: Effect of chain transfer to solvent / B. Lessard, C. Tervo, M. Maric // Macromol. React. Eng. – 2009. – V.3. –№5-6. – P.245–256.
- 78. Hawker, C.J. Initiating Systems for Nitroxide-Mediated "Living" Free Radical Polymerizations: Synthesis and Evaluation / C.J. Hawker, G.G. Barclay, A. Orellana, J. Dao, W. Devonport // Macromolecules. 1996. V.29.– №16. –P.5245–5254.
- 79. Bertin, D. Polar, steric, and stabilization effects alkoxyamines C-ON bond homolysis: a multiparameter analysis / D. Bertin, D. Gigmes, S.R.A. Marque, P. Tordo // Macromolecules. - 2005. - V.38. - №7. - P.2638 - 2650.
- 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.
- Рубан, Л.В. Ингибирование радикальной полимеризации азотокисными моно- и бирадикаламим / Л.В. Рубан, А.Л. Бучаченко, М.Б. Нейман, Ю.В. Коханов // Высокомол. соед. – 1966. – Т.8. – №9. – С.1642–1646.
- Patent 4,581,429 US: Polymerization process and polymers produced thereby /
 D.H. Solomon, E. Rizzardo, P. Cacioli. 1986.
- 83. Kothe, T. Radical reaction kinetics during homolysis of N-alkoxyamines: verification of the persistent radical effect / T. Kothe, S. Marque, R. Martschke, M.

Popov, H. Fischer // J. Chem. Soc., Perkin Trans. – 1998. – V.2. – №7.– P.1553 – 1559.

- Bertin, D Polar, Steric, and Stabilization Effects in Alkoxyamines C–ON Bond Homolysis: A Multiparameter Analysis / D. Bertin, D. Gigmes, S.R.A. Marque, P. Tordo // Macromolecules. – 2005. – V.38. – №7. – P.2638–2650.
- 85. Nkolo, P. C–ON bond homolysis of alkoxyamines: When too high polarity is detrimental / P. Nkolo, G. Audran, R. Bikanga, P. Brémond, S. R. A. Marque, V. Roubaud // Organic & Biomolecular Chemistry. 2017. V.15. №29. P.6167–6176.
- 86. Еделева, М.В. Имидазолиновые и имидазолидиновые нитроксильные радикалы как регуляторы псевдоживой радикальной полимеризации по механизму обратимого ингибирования / М.В. Еделева, S. Marque, Е.Г. Багрянская // Успехи химии. – 2018.–Т.87. – №4. – С.328–349.
- 87. Chauvin, F. Nitroxide-mediated polymerization: the pivotal role of the kd 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.
- 88. Lessard, B.H. Understanding the Controlled Polymerization of Methyl Methacrylate with Low Concentrations of 9-(4-Vinylbenzyl)-9H-carbazole Comonomer by Nitroxide-Mediated Polymerization: The Pivotal Role of Reactivity Ratios / B.H. Lessard, Y. Guillaneuf, M. Mathew, K.n Liang, J.-L. Clément, D. Gigmes, R.A. Hutchinson, M. Maric // Macromolecules. – 2013. – V.46. –№3. – P.805–813.
- Abreu, C.M.R. Nitroxide-mediated polymerization of vinyl chloride at low temperature: kinetic and computational studies / C.M.R. Abreu, P.V. Mendona, 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.
- 90. Guillaneuf, Y. Nitroxide-mediated polymerization of methyl methacrylate using an SG 1-based alkoxyamine: how the penultimate effect could lead to uncontrolled

and unliving polymerization / Y. Guillaneuf, D. Gigmes, S.R.A. Marque, P. Tordo, D. Bertin // Macromol Chem Phys. – 2006. – V. 207.– №14. –P.1278–1288.

- 91. Nicolas, J. Living character of polymer chains prepared via nitroxide-mediated controlled free-radical 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.
- 92. 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.
- 93. 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.
- 94. 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.
- 95. Edeleva, M. Hydrogen-Transfer Reaction in Nitroxide Mediated Polymerization of Methyl Methacrylate: 2,2-Diphenyl-3-Phenylimino-2,3-Dihydroindol-1-Yloxyl Nitroxide (DPAIO) vs. TEMPO: Hydrogen-Transfer Reaction in NMP / M. Edeleva, S.R.A. Marque, D. Bertin, D. Gigmes, Y. Guillaneuf, S.V. Morozov, E.G. Bagryanskaya // Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry. – 2008. – V.46. – №20. – P.6828–6842.
- 96. 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.
- 97. 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.

- 98. 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.
- 99. 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.
- 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.
- 101. Robin, S. Synthesis and characterization of poly(styrene-b-n-butyl acrylate-b-styrene) triblock copolymers using a dialkoxyamine as initiator / S. Robin, O. Guerret, J-L. Couturier, R. Pirri, Y. Gnanou // Macromolecules.- 2002.- V.35.- №10. P.3844-3848.
- 102. Nicolas, J. Nitroxide-mediated controlled free-radical emulsion polymerization using a difunctional water-soluble alkoxyamine initiator. Toward the control of particle size, particle size distribution, and the synthesis of triblock copolymers / J. Nicolas, B. Charleux, O. Guerret, S. Magnet // Macromolecules. – 2005. – V.38. – №24. – P.9963–9973.
- 103. Гришин, Д.Ф. Контролируемая радикальная полимеризация метилметакрилата в присутствии С-фенил-N-трет-бутилнитрона / Д.Ф. Гришин, Л.Л.Семенычева, Е.В. Колякина// Докл. РАН. – 1998. – Т.362. – №5. – С.634 – 638.
- 104. Гришин, Д.Ф. Нитроны- новый класс регуляторов роста полимерной цепи / Д.Ф. Гришин, Л.Л.Семенычева, Е.В. Колякина // Высокомол. соед. 1999. Т. 41А. №4. С.609 614.
- 105. 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.

- 106. Колякина, Е.В. Влияние добавок С-фенил-N-трет-бутилнитрона на процесс радикальной полимеризации бутилакрилата и бутилметакрилата/ Е.В. Колякина, Д.Ф. Гришин, Л.Л.Семенычева // Высокомолек. соед. – 2001. – Т.43А. – №12. – С.2092 – 2096.
- 107. Колякина, Е.В. Особенности полимеризации высших алкилметакрилатов в присутствии С-фенил-N-трет-бутилнитрона и 2-метил-2-нитрозопропана как регулятор роста полимерной цепи / Е.В. Колякина, О.В. Казакова, Д.Ф. Гришин // Вестник Нижегородского государственного университета. Серия «Химия». – 2006. – Т.1. – №5.– С.108 – 120.
- 108. 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.
- 109. 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.45. –№6. – С.871 – 882.
- 110. 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.
- 111. 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.
- 112. Гришин, Д.Ф. Особенности радикальной полимеризации винилхлорида в присутствии нитроксильных радикалов Д.Ф. Гришин, Л.Л.Семенычева, К.В. Соколов// Журнал прикладной химии. – 2001. – Т.74. – №9. – С.1546 – 1505.

- 113. Семенычева, Л.Л. Новые методы регулирования роста цепи при полимеризации винилхлорида / Л.Л. Семенычева, Д.Ф. Гришин // Журнал прикладной химии. – 2003. – Т.76. – №. 6. – С.881 – 887.
- 114. 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.
- 115. Гришин, Д.Ф. Радикальная сополимеризация N-винилпирролидона со стиролом в присутствии С-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.
- 116. Щепалов, А.А. Фотополимеризация метилметакрилата в присутствии С фенил – N-трет-бутилнитрона / А.А. Щепалов, Д.Ф. Гришин // Высокомолек. соед. – 2006. – Т.48А. – №10. – С.1781 – 1786.
- 117. 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.
- 118. 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. – 2019. – № 8. – С.1585 – 1598.
- 119. Лазарев М.А. Дис. канд. хим. наук. ННГУ, Нижний Новгород, 2008
- 120. 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.
- 121. Колякина Е.В. Дис. докт. хим. наук. ННГУ, Нижний Новгород, 2021

- 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.
- 123. 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.
- 124. 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.
- 125. Sciannamea, V. Ability of nitrones of various structures to control the radical polymerization of styrene mediated by in situ formed nitroxides / V. Sciannamea, C Sanchez, U. S. Schubert, J.M. Catala, R. Jerome, C. Detrembleur // Polymer. 2005. V. 46. № 23. P.9632 9641.
- 126. Sciannamea, V. Kinetics and electron spin resonance study of the radical polymerization of n-butyl acrylate mediated by a nitroxide precursor: C-Phenyl-N-tret-butylnitrone / V. Sciannamea, J. M. Catala, R. Jerome, C. Detrembleur // J. Polym. Sci., Part. A: Polym. Chem. 2007. V.45. №7. P.1219 1235.
- 127. Sciannamea, V. Controlled radical polymerization of styrene mediated by the C-Phenyl-N-tret-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.
- 128. 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.
- 129. 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.

- 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. Vol. 4. №. 21. P. 7273–7279.
- 131. 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 et al. // Macromolecules. 2009. V.42. №14. P.5027–5035.
- Wong, E.H.H. Nitrones in synthetic polymer chemistry / E.H.H. Wong, T. Junkers, C. Barner-Kowollik // Polymer Chemistry. 2011. V.2. №5. P.1008–1017.
- 133. Dommanget, C. Enhanced Spin Capturing Polymerization of Ethylene / C. Dommanget, C. Boisson, B. Charleux, F. D'Agosto, V. Monteil, F. Boisson, T. Junkers, C. Barner-Kowollik, Y. Guillaneuf, D. Gigmes // Macromolecules. 2013. V.46. №1. P.29 36.
- 134. Junkers, T. Formation of triblock copolymers via a tandem enhanced spin capturing—nitroxide-mediated polymerization reaction sequence / T. Junkers, L. Zang, E.H. Wong et al. // Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry. 2011. V.49. №22. P.4841–4850.
- 135. Altintas, O. Constructing star polymersvia modular ligation strategies / O. Altintas, A.P. Vogt, Ch. Barner-Kowollik, U. Tunca // Polym. Chem. 2012. V. 3. №1. P.34–45.
- Wang, X. Recent Progress on Hyperbranched Polymers Synthesized via Radical-Based Self-Condensing Vinyl Polymerization / X. Wang, H. Gao // Polymers (Basel).
 2017. -V.9. -№6.-P.188-210.
- 137. Hawker, C.J. Preparation of hyperbranched and star polymers by a "living", selfcondensing free radical polymerization / C.J. Hawker, J.M.J. Frechet, R.B. Grubbs, J. Dao // J. Am. Chem. Soc. – 1995. – V.117.– №43.– P.10763–10764.
- 138. Tao, Y. Synthesis of Branched Polystyrene and Poly(styrene-b-4methoxystyrene) by Nitroxyl Stable Radical Controlled Polymerization / Y. Tao, J.

He, Z. Wang, J. Pan, H. Jiang, S. Chen, Y. Yang // Macromolecules. – 2001.–V.34. №14.– P.4742–4748.

- 139. 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.
- 140. Lu, C.-H. Star Block Copolymers Through Nitroxide-Mediated Radical Polymerization From Polyhedral Oligomeric Silsesquioxane (POSS) Core / Lu, C.-H., Wang, J.-H., Chang, F.-C., & Kuo, S.-W. // Macromolecular Chemistry and Physics. 2010. V.211. №12.–P.1339–1347.
- 141. Wong, E.H.H. Spin Capturing with "Clickable" Nitrones: Generation of Miktoarmed Star Polymers / E.H.H. Wong, M.H. Stenzel, T. Junkers, C. Barner-Kowollik // Macromolecules. – 2010. – V.43. – №8. – P.3785–3793.
- 142. Laun, J. Reversible Surface Engineering via Nitrone-Mediated Radical Coupling / J. Laun, W. Marchal, V. Trouillet, A. Welle, A. Hardy, M. K. Van Bael, Ch. Barner-Kowollik, T. Junkers // Langmuir. 2018. V.34. №10. P.3244–3255.
- 143. Detrembleur, Ch. Synthesis of star and H-shape polymersvia a combination of cobalt-mediated radical polymerization and nitrone-mediated radical coupling reactions / Ch. Detrembleur, A. Debuigne, O. Altintas, M. Conradi, E.H.H. Wong, Ch. Jérôme, Ch. Barner-Kowollik, T. Junkers // Polym. Chem.– 2012.–V.3.– №1.– P.135–147.
- 144. Du, M. Nitrone Mediated Coupling of Hyperbranched Polymer Radicals / M. Du,
 C. Deng, X. Wu, H. Liu, H. Liu // Macromolecular Chemistry and Physics. 2017. –
 V.218.– №15.–1700069; doi:10.1002/macp.201700069.
- 145. Wong, E.H.H. Nitrone-mediated radical coupling reactions a new synthetic tool exemplified on dendrimer synthesis / E.H.H. Wong, O. Altintas, M.H. Stenzel, Ch. Barner-Kowollik, T. Junkers // Chem. Commun. – 2011.– 47.– №19.–P.5491-5493.
- Wong, E.H.H. Nitrones in synthetic polymer chemistry / E.H.H. Wong, T. Junkers, Ch. Barner-Kowollik // Polymer Chemistry.-2011.-V.2.- №5.-P.1008-1017.

- 147. Вайсберг, А. Органические растворители/ А. Вайсберг, Э. Проскауэр, Дж. Риддик, Э. Тупс. М.: ИЛ, 1958. 520с.
- 148. Гороновский, И. Т. Краткий справочник по химии / И.Т. Гороновский, Ю.П. Назарченко, Е.Ф. Некрач. – Киев: Наукова думка, 1974. – 476 с.
- 149. Мономеры: сборник статей. ч.2. Под ред. В.В. Коршака. // М., ИЛ, 1953, 270с.
- 150. Энциклопедия полимеров. Под ред. В.А. Каргин // М. «Советская энциклопедия», 1974, Т.2, 200 с.
- 151. Emmons, W.D. The preparations and properties of oxaziranes / W.D. Emmons //
 J. Am. Chem. Soc. 1957. V.79. №5. P.5739 5744.
- 152. Raspertova, I. Synthesis and study Co, Mn, Cu, Ni and UO₂-ion coordination complexes with aliphatic dinitrones / I. Raspertova, O. Osetska, K. Gubina, R. Lampeka // Polyhedron. 2011. T.30. №13. P.2320–2325.
- 153. 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.
- 154. Вейганд, К. Методы эксперимента в органической химии. Ч.2. / К. Вейганд.
 М.: Иностр. лит., 1950. С.122–123.
- 155. Беленький, Б.Г. Хроматография полимеров / Б.Г. Беленький, Л.З. Виленчик.
 М.: Химия, 1978. 344 с.
- 156. Эскин, В.Е. Рассеяние света растворами полимеров / В.Е. Эскин. Л.: Наука, 1986. – 350с.
- 157. Xu, Y. An Advanced Electron Spin Resonance (ESR) Spin-Trapping and LC/(ESR)/MS Technique for the Study of Lipid Peroxidation / Y. Xu, Y. Gu, S.Y. Qian // Int. J. Mol. Sci. – 2012. – V.13. – № 11. – P.14648.
- 158. Rehorek, D. Über die Verwendung von Glyoxal-bis(tert.-butylnitron) als Spin-Trap / D. Rehorek, E.G. Janzen // J. für Praktische Chemie. 1985. V.327. №6. P.968–982.
- 159. 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.

- 160. Ильин, А.А. Вторичное каталитическое ингибирование при полимеризации тетрафторпропилметакрилата в присутствии 2,2,6,6-тетраметилпиперидин-1оксила / А.А. Ильин, Б.Р. Смирнов // Высокомолек. соед. – 1992. – Т.34А. – №11. – С.53–60.
- 161. Zang, L. Control of methyl methacrylate radical polymerization via Enhanced Spin Capturing Polymerization (ESCP) / L. Zang, E.H.H. Wong, Ch. Barner-Kowollik, T. Junkers // Polymer. – 2010.–V.51. – №17. – P.3821–3825.
- 162. Qiao, X.G. Nitroxide-mediated polymerization of methacrylates in the presence of 4-vinyl pyridine as controlling comonomer / X.G. Qiao, Z. Zhou, X.C. Pang, M. Lansalot, E. Bourgeat-Lami // Polymer.– V.172.– №13; doi: 10.1016/j.polymer.2019.04.003
- 163. Ito, K. NMR study of styrene-methyl methacrylate copolymer obtained by radical polymerization / K. Ito, Y. Yamashita // Journal of Polymer Science Part B: Polymer Letters. – 1965. – V.3. – №8. – P.625–630.
- 164. 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 // Высоком. Соед. – 2001. – Т.43. – №10. – С.1742–1749.
- 165. Lotocki, V. Miktoarm Star Polymers: Branched Architectures in Drug Delivery /
 V. Lotocki, A. Kakkar // Pharmaceutics. 2020. V.12.– №9.–P.827–864.
- 166. Fuhrman, N. Chain Transfer of Vinyl Monomers with Carbon Tetrabromide1,2 / N. Fuhrman, R.B. Mesrobian // Journal of the American Chemical Society. –1954. V.76.– №12. P.3281–3286.
- 167. Gikarakis, T. Thermal Stability and Kinetics of Thermal Decomposition of Statistical Copolymers of N-Vinylpyrrolidone and Alkyl Methacrylates Synthesized via RAFT Polymerization / T. Gikarakis, I. Pappas, P. Arvanitaki, E. Pantazi, E.
Mitsoni, N. Roka, M. Pitsikalis // Journal of Chemistry. -2021.- V.2021. - P. 6633052.

- 168. Roland, A.I. Thermal degradation of polystyrene produced by nitroxidecontrolled radical polymerization / A.I. Roland, G. Schmidt-Naake // J. Anal. Appl. Pyrolysis. –2001.– V.58 – 59.–P.143–154.
- 169. Megiel, E. Theoretical and experimental studies on stability of the CON bond in new ketone functionalized N -alkoxyamines / E. Megiel, A. Kaim, M. Cyrański // Journal of Physical Organic Chemistry. – 2010. – V.23. – №12; doi:10.1002/poc.1685.
- 170. Bibiao, J. Modification of the halogen end groups of polystyrene prepared by ATRP / J. Bibiao, F. Jianbo, Y. Yang, R. Qiang, W. Wenyun, H. Jianjun // European Polymer Journal. – 42.– №1.– P.179 – 187.
- 171. Nishizaki, H. Effect of molecular weight on various TGA methods in polystyrene degradation / H. Nishizaki, K. Yoshida // Journal of Applied Polymer Science. 1981. V.26. №10. P.3503–3504.
- 172. Mayo, F. R. The dimerization of styrene / F.R. Mayo // Journal of the American Chemical Society. – 1968. – V.90. – № 5. – P.1289–1295.
- 173. Outer, P. Light Scattering Investigation of the Structure of Polystyrene / P. Outer,
 C.I. Carr, B.H. Zimm // The Journal of Chemical Physics. 1950. V.8. № 6. –
 P.830–839.
- 174. Филиппов, А.П. Структурно-конформационные свойства сверхразветвленных сополимеров на основе перфторированных гидридов германия / А.П. Филиппов, О.Г. Замышляева, Е.Б. Тарабукина, М.А. Симонова, А.В. Козлов, Ю.Д. Семчиков // Высокомолек. соед. А. – 2012.– Т. 54. – № 5. – С. 675-686.
- Burchard, W. Solution properties of branched macromolecules // Adv. Polym.
 Sci. 1999. V. 143. P. 113–194.
- 176. Huang, W. Preparation and Properties of Branched Polystyrene through Radical Suspension Polymerization / W. Huang, W. Gu, H. Yang, X. Xue, B. Jiang, D. Zhang, J. Fang, J. Chen, Y. Yang, J. Guo // Polymers. –2017.–V.9.–№12.–P.14–25.

- 177. Orofino, T. A. Branched polymers. II—Dimensions in non-interacting media / Orofino, T. A. // Polymer. –1961.–V.2.– P.305–314.
- 178. De Gennes, P.G. Conformations of Polymers Attached to an Interface / De P.G. Gennes // Macromolecules. 1980. V.13. №5. P.1069–1075.
- 179. Куцевол, Н.В. Особенности внутримолекулярной структуры разветвленных полимерных систем в растворе / Н.В. Куцевол, Т.Н. Безуглая, Н.Ю. Безуглый // Журнал структурной химии. – 2014. – №.3. – Р.575–586.
- 180. Luo, X. Effect of branching architecture on glass transition behavior of hyperbranched copolystyrenes: the experiment and simulation studies / X. Luo, S. Xie, W. Huang, B. Dai, Z. Lu, D. Yan // Chinese Journal of Polymer Science. – 2015. – V.34. – №1. – P.77–87.
- 181. 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.
- 182. Fox, T.G. Second-Order Transition Temperatures and Related Properties of Polystyrene. I. Influence of Molecular Weight / T.G. Fox, P.J. Flory // Journal of Applied Physics. – 1950. – V.21. –№6. – P.581–591.
- 183. Alhilfi, T. Architectural control of polystyrene physical properties using branched anionic polymerization initiated at ambient temperature / T. Alhilfi, P. Chambon, S.P. Rannard // J.Polym. Sci. – 2020. –V.58. – № 10, – P.1426 – 1438.
- 184. Huang, W. Preparation and properties of branched polystyrene through radical suspension polymerization / W. Huang, W. Gu, H. Yang, X. Xue, B. Jiang, D. Zhang, J. Fang, J. Chen, Y. Yang, J. Guo // Polymers. 2017. V.9. №1. Article Number 14. doi:10.3390/polym9010014.
- 185. Колякина, Е.В. Радикальная полимеризация стирола в присутствии динитронов различного строения / Е.В. Колякина, А.Б. Алыева, Е.В. Сазонова, Е.А. Захарычев, Д.Ф. Гришин // Высокомолек. соед. – 2020. – Т.62В. – № 4. – С.253–268.
- 186. Колякина Е.В. Особенности реакций сочетания полистирола в присутствии α-динитронов на основе глиоксаля / Е.В. Колякина, Ф.Х. Шоипова, А.Б.

Алыева, Д.Ф. Гришин // Изв. АН. Сер. хим. – 2021. – Т. 70. – № 9. – С.1736– 1745.

- 187. Колякина Е.В. Структурные и гидродинамические характеристики полистирола, синтезированного в присутствии сопряженных динитронов / Е.В. Колякина, А.Б. Алыева, Е.А. Захарычев, Д.Ф. // Изв. АН. Сер. хим. – 2021. – Т. 70. – № 10. – С. 1997–2013.
- 188. Алыева А.Б. Синтез и исследование теплофизических свойств полистиролов, полученных в присутствии сопряженных α-динитронов на основе глиоксаля / А.Б. Алыева, Е.В. Колякина, С.А. Стахи, С.С. Сологубов, А.В. Маркин, Д.Ф. Гришин // Доклады Академии наук. Химия, науки о материалах. – 2021. – Т.501. – № 1. – С.5–13.