

*На правах рукописи*



**БАВИЛОВА АННА СЕРГЕЕВНА**

**РАДИКАЛЬНАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ СТИРОЛА И АЛКИЛ(МЕТ)АКРИЛАТОВ  
В ПРИСУТСТВИИ РАДИКАЛА БЛАТТЕРА И НЕКОТОРЫХ *l*-ХИНОНОВ**

1.4.7. – Высокомолекулярные соединения

Автореферат диссертации на соискание ученой степени кандидата  
химических наук

Нижний Новгород, 2022

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

**Научный руководитель:** **Кузнецова Юлия Леонидовна**  
кандидат химических наук, доцент кафедры органической химии химического факультета Федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского»

**Официальные оппоненты:** **Заремский Михаил Юрьевич**  
доктор химических наук, ведущий научный сотрудник, заведующий лабораторией полимеризационных процессов кафедры высокомолекулярных соединений химического факультета Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова»

**Беганцова Юлия Евгеньевна**  
кандидат химических наук, старший научный сотрудник лаборатории фотополимеризации и полимерных материалов Федерального государственного бюджетного учреждения науки «Институт металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева Российской академии наук»

**Ведущая организация:** Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Нижегородский государственный технический университет им. Р.Е. Алексеева»

Защита состоится «28» сентября 2022 года в 12:00 часов на заседании объединенного диссертационного совета 99.0.041.02 на базе Национального исследовательского Нижегородского государственного университета им. Н.И. Лобачевского и Института металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева Российской академии наук по адресу: 603022, г. Нижний Новгород, ГСП-20, пр. Гагарина, д. 23, корп. 2, зал научных демонстраций.

С диссертацией можно ознакомиться на сайте <https://diss.unn.ru/files/2022/1262/diss-Vavilova-1262.pdf> и в библиотеке Национального исследовательского Нижегородского государственного университета им. Н.И. Лобачевского.

Автореферат разослан «\_\_\_\_» \_\_\_\_\_ 2022 года.

Ученый секретарь диссертационного совета,  
доктор химических наук, профессор



А.В. Гуцин

## ОСНОВНАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

**Актуальность темы исследования.** В настоящее время существует необходимость синтеза принципиально новых полимеров с заданными свойствами и молекулярно-массовыми характеристиками. Для реализации поставленной задачи успешно применяется контролируемая радикальная полимеризация (КРП), которая существенно упрощает задачу архитектурного контроля полимеров и позволяет получать продукты полимеризации с определенным молекулярным строением. Одним из механизмов КРП является Stable Free Radical Polymerization (SFRP) или полимеризация по механизму обратимого ингибирования. Стабильные радикалы могут быть добавлены в полимеризующуюся массу, а могут быть синтезированы *in situ*. В качестве агентов полимеризации по механизму обратимого ингибирования широко используются триарилметильные и родственные им радикалы, феноксильные, нитроксильные, бороксильные радикалы. Радикалы Блаттера и инифертеры на их основе, интерес к которым возник в последнее время, способствуют протеканию КРП стирола. Определенные условия полимеризации стирола и алкил(мет)акрилатов в присутствии *n*-хинонов позволяют перевести необратимое ингибирование в обратимое. Полимеры, полученные в присутствии радикала Блаттера и *n*-хинонов, выступают в качестве макроинициаторов (МИ) пост-полимеризации и блок-сополимеризации. Поиск новых путей осуществления КРП включает в себя подбор инициаторов и условий процесса, а, следовательно, является важным направлением фундаментальной химии, связанным с изучением механизмов полимеризации. Кроме того, разработанные методики синтеза полимеров с заданными свойствами после масштабирования могут быть положены в основу производства.

**Степень разработанности темы исследования.** Впервые результаты исследования полимеризации стирола в присутствии радикалов Блаттера опубликованы в 2014 году. Установлено, что полимеризация протекает по механизму обратимого ингибирования, однако конверсия мономера не

превышает 20 %, а полученный полистирол (ПС) содержит «мертвый» полимер. Исследования ингибирующего действия *n*-хинонов датированы серединой прошлого века, еще до открытия КРП. На сегодняшний день подробно изучено влияние системы алкилборан – *n*-хинон на реализацию обратимого ингибирования при (со)полимеризации широкого круга мономеров различного строения. К настоящему времени установлено, что полимеризация алкил(мет)акрилатов в присутствии *o*-хинонов и родственных им *o*-иминохинонов протекает по механизму обратимого ингибирования. Реализация механизма обратимого ингибирования в полимеризации виниловых мономеров в присутствии *n*-хинона без участия алкилборана вызывает особый интерес в плане значительного упрощения технологического оформления процесса, и до недавнего времени этот вопрос оставался открытым.

**Целью работы** явилось исследование процесса (со)полимеризации широкого круга виниловых мономеров в присутствии радикала Блаттера – 1,3-дифенил-1,4-дигидро-1,2,4-бензотриазин-4-ила (РБ), и различных *n*-хинонов.

Для достижения поставленной цели решались следующие задачи:

- 1) выявление закономерностей, свойственных радикальной полимеризации стирола в присутствии РБ, по механизму обратимого ингибирования, проведение кинетических исследований полимеризации при варьировании условий синтеза и компонентов, установление оптимальных условий полимеризации, позволяющих контролировать молекулярно-массовые характеристики ПС;
- 2) выявление закономерностей полимеризации метилметакрилата (ММА), бутилметакрилата (БМА), бутилакрилата (БА) и стирола в присутствии *n*-хинонов: 1,4-бензохинона (БХ), 2,5-ди-*трет*-бутил-*n*-бензохинона (2,5-ДТББХ), 1,4-нафтохинона (НХ), дуροхинона (ДХ). Определение на основании кинетических исследований оптимальных условий полимеризации, позволяющих контролировать молекулярно-массовые характеристики полимеров;

- 3) установление физико-химическими методами встраивание РБ и *n*-хинонов в полимерную цепь;
- 4) синтез пост-полимеров и блок-сополимеров, используя способность полученных гомополимеров к реинициированию полимеризации за счет лабильных связей в макромолекулах, изучение их молекулярно-массовых характеристик.

**Научная новизна.** В работе впервые проведено исследование закономерностей радикальной полимеризации стирола в присутствии РБ и радикального инициатора, позволяющих проводить процесс по механизму обратимого ингибирования до высоких конверсий мономера. Установлен механизм встраивания РБ в полимерную цепь с помощью методов УФ-спектроскопии и МАЛДИ-масс-спектрометрии. ПС, синтезированный в присутствии РБ, проявляет способность к реинициированию в синтезах пост-полимеров и блок-сополимеров. Участие *n*-хинонов в обратимом ингибировании радикальной полимеризации стирола, ММА, БМА и БА обсуждается впервые. Установлены условия проведения процесса полимеризации, позволяющие проводить полимеризацию по механизму обратимого ингибирования. Показано, что кинетические закономерности полимеризации алкил(мет)акрилатов и молекулярно-массовые характеристики полимеров зависят от строения мономера и *n*-хинона. Характер заместителей в *n*-хиноне оказывает значительное влияние на кинетические закономерности полимеризации стирола и молекулярно-массовые характеристики ПС.

**Теоретическая и практическая значимость работы.** Установлены условия полимеризации стирола и количества радикального инициатора и РБ, позволяющие проводить процесс в контролируемом режиме до высоких конверсий мономера без индукционного периода, изучена способность ПС к реинициированию полимеризации. Показано влияние строения поли(алкил)акрилатного радикала роста на возможность реализации КРП в первичной и пост-полимеризации в присутствии *n*-хинонов. Установлено, что

ингибирующая способность *n*-хинона оказывает существенное влияние на кинетические закономерности полимеризации стирола и молекулярно-массовые характеристики ПС. Изучена эффективность МИ, синтезированных в присутствии *n*-хинонов, в пост-полимеризации и блок-сополимеризации стирола, которая зависит от характера заместителя в кольце *n*-хинона.

**Объекты и методы исследования.** Объектами исследования являлись мономеры (стирол, ММА, БМА, БА), гомо- и сополимеры на их основе. В качестве радикального инициатора был использован динитрил азоизомасляной кислоты (ДАК), алкилборан – три-*n*-бутилборан (ТББ). В работе были использованы РБ и следующие *n*-хиноны: БХ, НХ, 2,5-ДТББХ, ДХ, 2,3-диметил-*n*-бензохинон, 2,6-диметил-*n*-бензохинон, метил-*n*-бензохинон, 2,6-дихлор-*n*-бензохинон, 2,3-дихлор-5,6-дициано-*n*-бензохинон. Исходные вещества и продукты полимеризации изучали с помощью УФ-, ЯМР-спектроскопии, гель-проникающей хроматографии (ГПХ) и времяпролетной масс-спектрометрии (MALDI TOF).

**На защиту выносятся следующие положения:**

- кинетические закономерности гомополимеризации стирола в присутствии ДАК и РБ, молекулярно-массовые характеристики ПС, данные синтеза пост-полимеров и блок-сополимеров;
- полимеризация ММА при 60°C, инициируемая ДАК, в присутствии 2,5-ДТББХ как сочетание двух процессов – ингибированной и контролируемой радикальной полимеризации;
- зависимость кинетических параметров полимеризации ММА, БМА и БА в присутствии ДАК и *n*-хинонов: БХ, ДХ, НХ и 2,5-ДТББХ и молекулярно-массовых характеристик полимеров от строения *n*-хинона и мономера;
- КРП стирола в присутствии БХ, ДХ, НХ и 2,5-ДТББХ без участия радикального инициатора.

**Обоснованность и достоверность** полученных результатов подтверждается их хорошей воспроизводимостью и использованием в исследовании современных методов физико-химического анализа.

**Апробация работы и публикации.** По теме диссертационной работы опубликовано 13 работ в виде статей и тезисов докладов на конференциях различного уровня. Международные: International conference «Chemistry of Organoelement Compounds and Polymers» (Moscow, 2019), XVIII Международная конференция по химии и физикохимии олигомеров (Нижний Новгород, 2019), Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Перспектива-2020» (п. Эльбрус, 2020). Всероссийские: XXII, XXIII, XXIV Всероссийская конференция молодых ученых-химиков (Нижний Новгород, 2019, 2020, 2021), Восьмая Всероссийская Каргинская конференция «Полимеры-2020» (Москва, 2020).

**Личный вклад** автора являлся основополагающим на всех этапах выполнения работы и состоял в определении направления научных исследований, путей и методов для их реализации, проведении исследований, обобщении и систематизации полученных результатов.

**Объем и структура диссертации.** Диссертационная работа изложена на 144 страницах машинописного текста и состоит из введения, четырех глав литературного обзора, экспериментальной части, обсуждения результатов, списка используемой литературы, включающего 155 наименований. Работа включает 37 рисунков и 14 таблиц.

**Соответствие диссертации паспорту специальности.** Диссертационная работа по своим целям и задачам, научной новизне, актуальности исследований, содержанию и методам исследования соответствует пунктам 1, 2, 4 паспорта специальности 1.4.7. - Высокомолекулярные соединения.

**Благодарности.** Автор выражает благодарность к.х.н. Малышевой Ю.Б. за проведение ЯМР-исследований и помощь при интерпретации ЯМР-спектров, д.х.н. Гришину И.Д. за проведение исследований методом MALDI

ТОФ, аспиранту Григорьевой А.О, Полозову Е.Ю. за проведение анализа полимеров методом ГПХ, Калининой Е.А. за помощь в проведении экспериментов, д.х.н. Зайцеву С.Д. за участие в обсуждении результатов. Особую признательность автор выражает научному руководителю к.х.н. Кузнецовой Ю.Л. за поддержку и участие в обсуждении результатов исследований на всех стадиях выполнения научной работы.

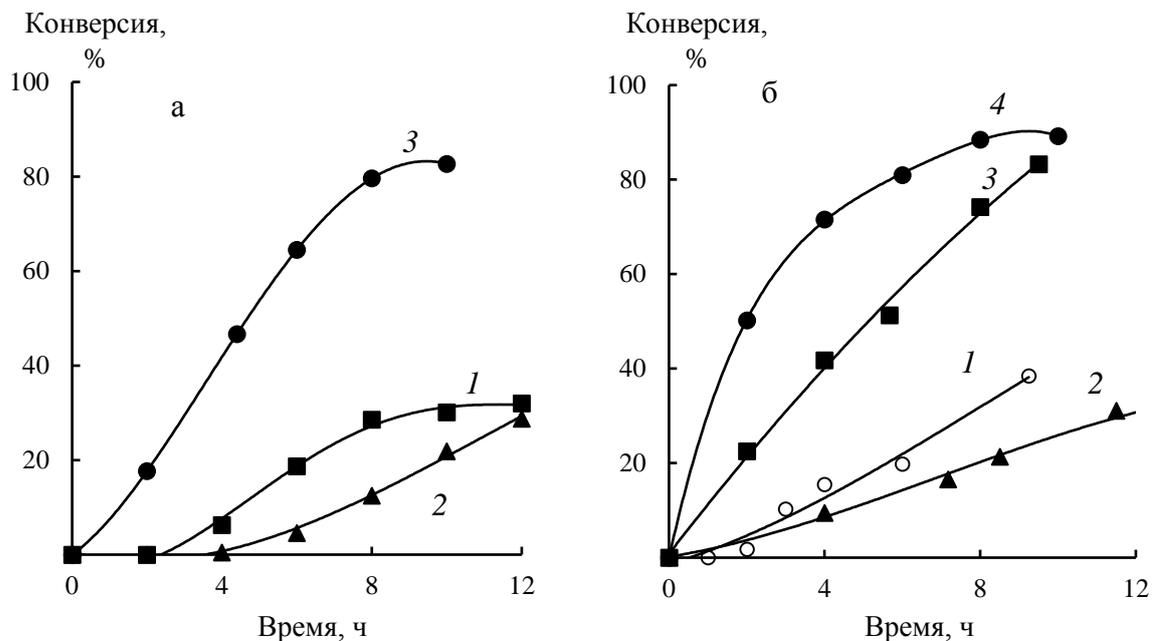
**Работа выполнена** при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 19-33-90090).

### **ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ**

Во **«Введении»** представлены актуальность и новизна исследования, объекты и цели исследования. В **«Литературном обзоре»** рассмотрены различные классы стабильных радикалов и молекул, образующих стабильный радикал *in situ*, позволяющие проводить полимеризацию широкого круга мономеров в контролируемом режиме. В **«Экспериментальной части»** описаны методы очистки и синтеза веществ, используемых для проведения полимеризации и исследования полимеров, методики получения (со)полимеров, физико-химические методы исследования, использованные в работе. Основной раздел работы – **«Результаты и обсуждение»** состоит из 3 частей.

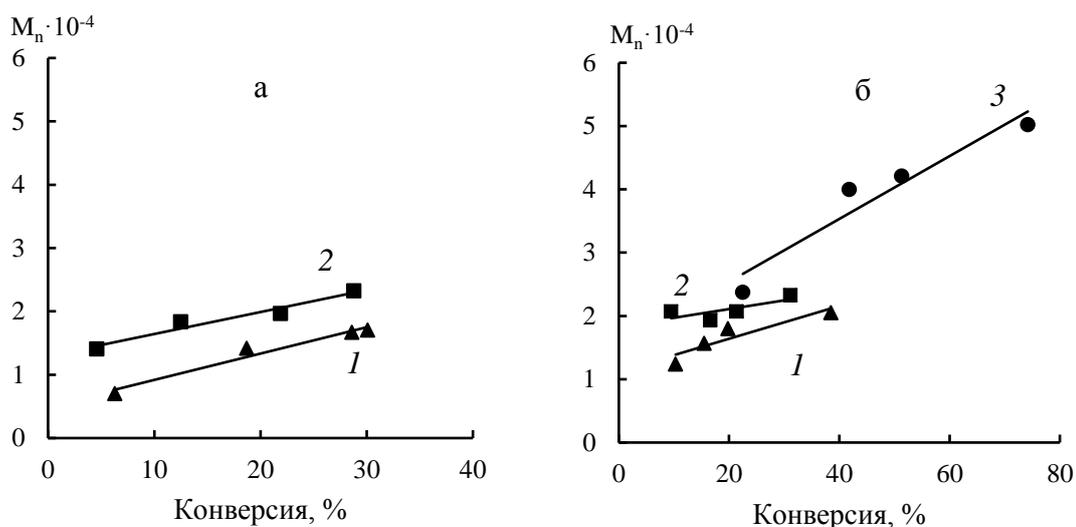
#### **1. Исследование особенностей полимеризации стирола в присутствии радикала Блаттера**

В работе подробно изучена кинетика радикальной полимеризации стирола в присутствии РБ (рис. 1). Для самоинициированной полимеризации стирола характерен индукционный период (рис. 1а). Уменьшение концентрации РБ (рис. 1а, кривая 2) снижает скорость полимеризации и увеличивает индукционный период.



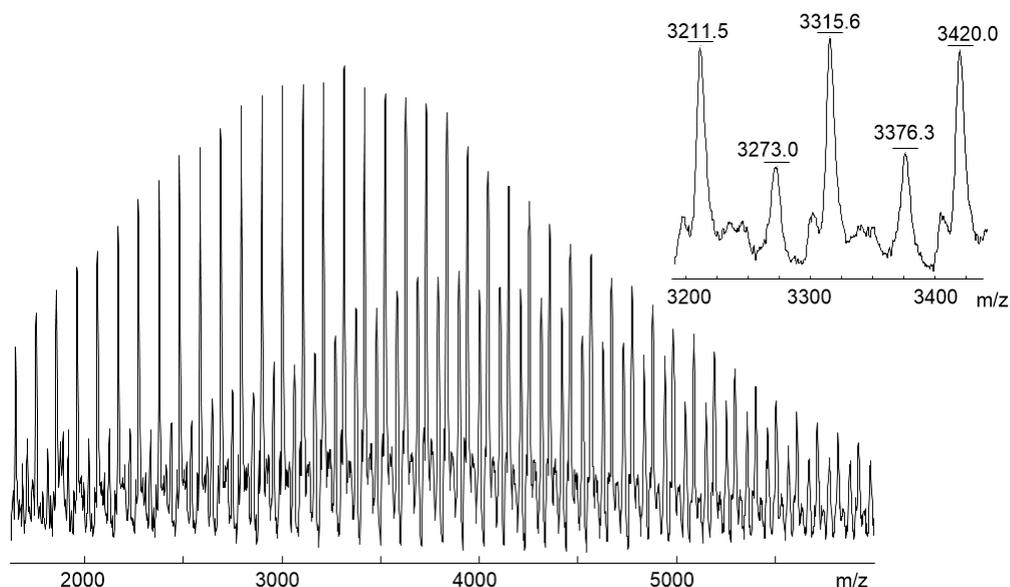
**Рис. 1.** Кинетические кривые полимеризации стирола при 125°C без инициатора (а), иницируемой 0.1 мол. % ДАК (б), в присутствии РБ а) 0.4 мол. % (1), 0.25 мол. % (2), без добавок (3); б) 0.4 мол. % (1), 0.25 мол. % (2), 0.1 мол. % (3), без добавок (4).

Введение в полимеризацию стирола РБ совместно с ДАК (рис. 1б, кривые 1-3) не вызывает индукционного периода, а в присутствии 0.1 мол. % ингибитора позволяет проводить процесс до глубоких конверсий (рис. 1б, кривая 3). Изменение кинетики полимеризации в зависимости от концентрации стабильного радикала и ДАК характеризует РБ как слабый ингибитор. Среднечисловая молекулярная масса ( $M_n$ ) возрастает линейно с глубиной превращения, в том числе в присутствии ДАК (рис. 2).



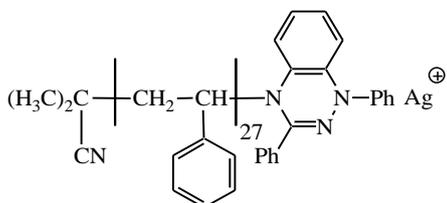
**Рис. 2.** Зависимость  $M_n$  от конверсии образцов ПС, синтезированных при 125°C в присутствии РБ с концентрацией 0.4 мол. % (1а), 0.25 мол. % (2а); в присутствии 0.1 мол. % ДАК и РБ с концентрацией 0.4 мол. % (1б), 0.25 мол. % (2б) и 0.1 мол. % (3б).

Встраивание РБ в полимерную цепь подтверждали методом УФ-спектроскопии. УФ-спектр РБ содержит полосы поглощения 271, 322, 372, 429 и 494 нм. УФ-спектр ПС, синтезированного в присутствии РБ, содержит те же полосы поглощения, однако значительно изменяется соотношение их интенсивностей. УФ-спектр маточного раствора после переосаждения полимера содержит полосы поглощения в области 250-280 нм, относящиеся к фенильным группам олигомерного ПС, следовательно, к 10 % конверсии мономера весь РБ встраивается в полимерную цепь.

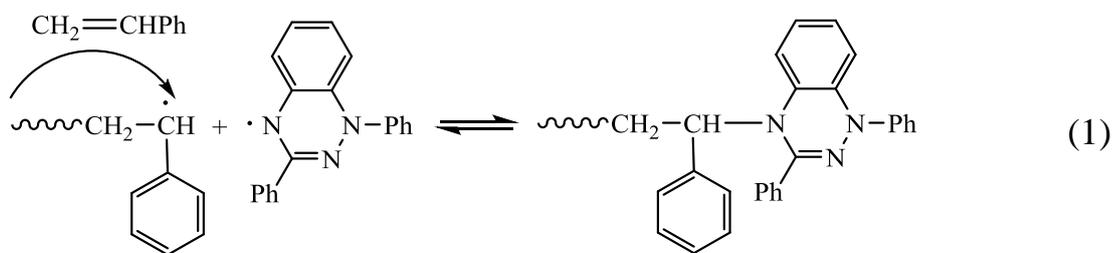


**Рис. 3.** Спектр МАЛДИ ПС, синтезированного при 125°С в присутствии 0.1 мол. % ДАК и 0.25 мол. % РБ.

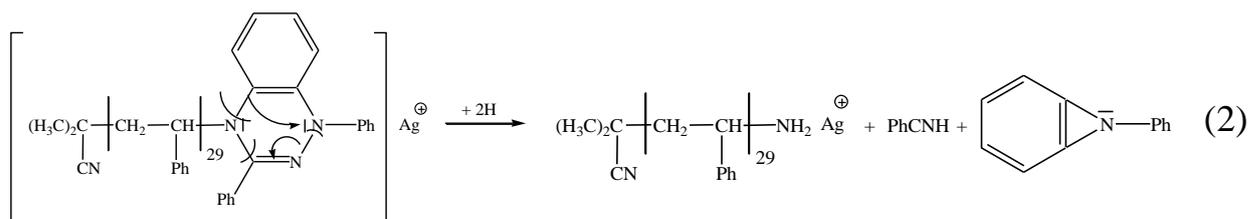
Масс-спектр представлен двумя основными сериями сигналов, отстоящих друг от друга на 104 единицы, что соответствует звену стирола. Сигнал при 3273.0 Да соответствует макрокатиону, состоящему из остатка ДАК, 27 звеньев стирола, РБ и катиона серебра (расчет 3272.3):



Присутствие данного сигнала в масс-спектре подтверждает протекание обратимого ингибирования за счет присоединения РБ к растущим цепям:



Наиболее интенсивная серия сигналов в масс-спектре (3211.5 и последующие), по-видимому, соответствует продукту фрагментации остатка РБ в условиях анализа:



Таким образом, основная часть образующихся цепей содержит на концах РБ, доля «мертвого» полимера при этом незначительна.

Все использованные МИ (табл. 1) проявляют способность к реиницированию, о чем свидетельствует увеличение конверсии и молекулярной массы (ММ) (табл. 1). Молекулярно-массовое распределение (ММР) пост-полимеров сдвигается в сторону более высоких ММ по сравнению с ММР МИ.

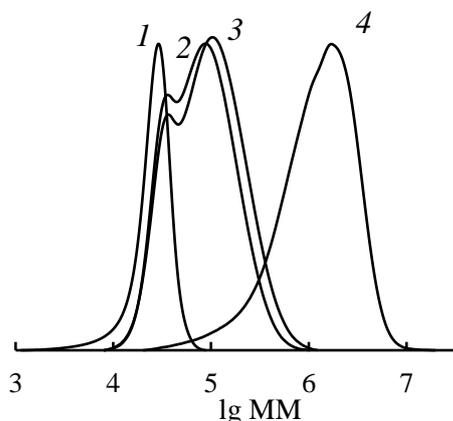
**Таблица 1.**

Данные пост-полимеризации стирола при 125°C в присутствии 5 масс. % МИ. P<sub>0</sub>—начальная конверсия, обусловленная концентрацией МИ (4.8 %)

Состав МИ	t, ч	P, %	P/P <sub>0</sub>	M <sub>n</sub> × 10 <sup>-3</sup>	M <sub>w</sub> × 10 <sup>-3</sup>	M <sub>w</sub> /M <sub>n</sub>
0.4 мол. % РБ	2	23.6	4.9	84	146	1.73
	4	43.0	9.0	109	183	1.68
0.25 мол. % РБ	2	19.1	4.0	92	209	2.27
	4	46.9	9.8	132	283	2.14
0.1 мол. % ДАК; 0.1 мол. % РБ (МИ Г)	2	36.3	7.6	107	180	1.68
	4	47.4	9.9	122	250	2.05
0.1 мол. % ДАК; 0.25 мол. %	2.67	37.8	7.9	87	173	2.00
	4	44.5	9.3	110	220	2.00

Прослеживается тенденция увеличения выхода и ММ пост-полимера при уменьшении концентрации РБ в МИ (табл. 1). МИ Г позволяет

синтезировать блок-сополимер ПС-*b*-ПММА, о чем свидетельствуют изменения ММР (рис. 4).



**Рис. 4.** ММР МИ Г (1) и ПС-*b*-ПММА, полученных за 0.5 (2) и 1 (3) часа, ПММА, синтезированного в отсутствие МИ (4).

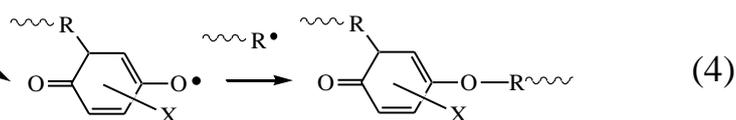
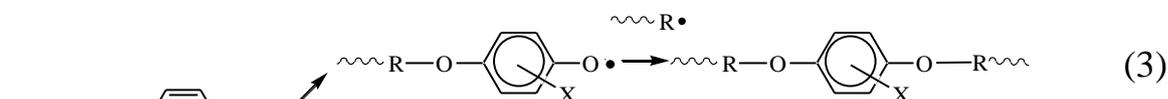
ММР приобретает бимодальный характер. Низкомолекулярная мода относится к МИ Г, высокомолекулярная – к блок-сополимеру.

Таким образом, самоиницирированная полимеризация стирола в присутствии РБ протекает по механизму обратимого ингибирования (схема 1) и сопровождается индукционным периодом, во время которого формируется МИ.

В присутствии радикального инициатора ДАК индукционный период отсутствует, а механизм остается прежним. Эквимольное соотношение радикального инициатора и РБ позволяет получать ПС с высоким выходом. РБ во всех случаях полностью встраивается в полимерную цепь, при этом почти все полимерные цепи содержат на конце РБ. Все полученные образцы ПС проявляют активность в синтезе пост-полимеров и блок-сополимеров.

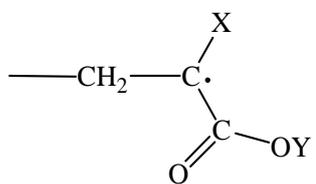
## 2. Полимеризация алкил(мет)акрилатов в присутствии *n*-хинонов

Традиционно *n*-хиноны выступают в качестве ингибиторов радикальной полимеризации, взаимодействуя с полиалкил(мет)акрилатным радикалом роста по двум направлениям:



Для изучения совместного влияния мономера и *n*-хинона на скорость полимеризации и молекулярно-массовые характеристики полимеров, и возможность протекания КРП, были выбраны мономеры: ММА, БМА и БА, создающие различные стерические препятствия у реакционного центра, а

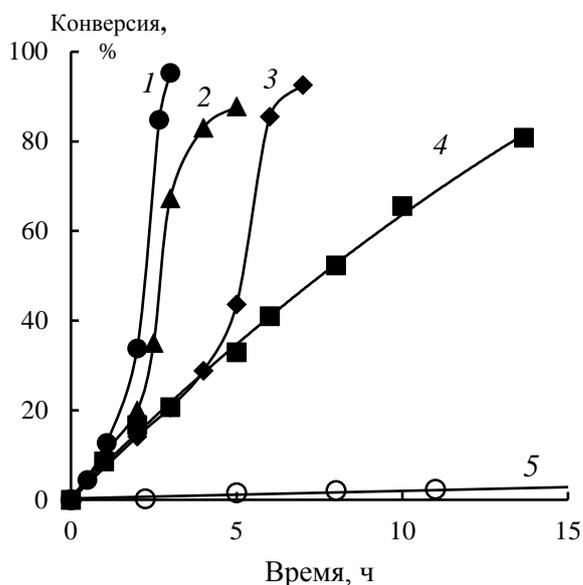
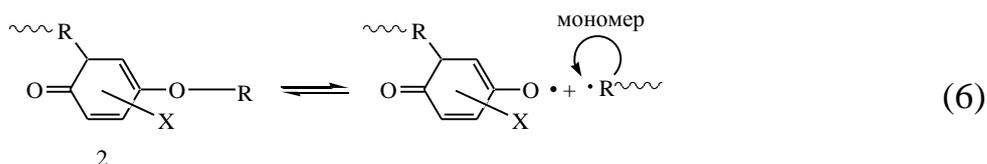
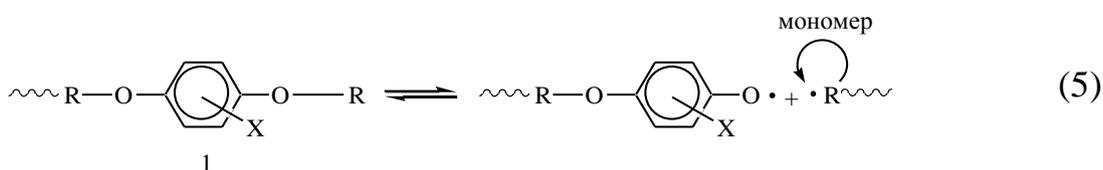
также *n*-хиноны: БХ, НХ, ДХ, и 2,5-ДТББХ, различающиеся ингибирующим действием. Радикалы роста, образующиеся при полимеризации выбранных мономеров, можно изобразить общей формулой:



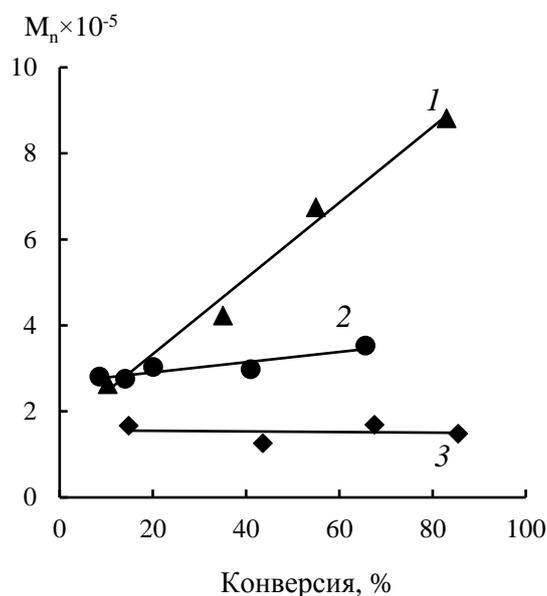
где X = H, Me; Y = Me, Bu

Так как процесс SFRP – это обратимая реакция, включающая чередование актов обрыва и реиницирования полимеризации, то пара радикалов, образующаяся при распаде МИ (схемы 5, 6), фактически является «контактной»

радикальной парой, следовательно, строение заместителей X и Y должно оказывать влияние на подход молекул мономера в период активности МИ. ММА и БМА различаются строением Y, а БМА и БА – строением X.



**Рис. 5.** Кинетические кривые полимеризации ММА при 60°C, инициируемой 0.1 мол. % ДАК, без добавок *n*-хинона (1); в присутствии: 0.25 мол. % *n*-хинонов: ДХ (2); НХ (3); 2,5-ДТББХ (4); БХ (5).



**Рис. 6.** Зависимость  $M_n$  от конверсии для ПММА, синтезированного при 60°C в присутствии 0.1 мол. % ДАК и 0.25 мол. % *n*-хинонов: ДХ (1); 2,5-ДТББХ (2); НХ (3).

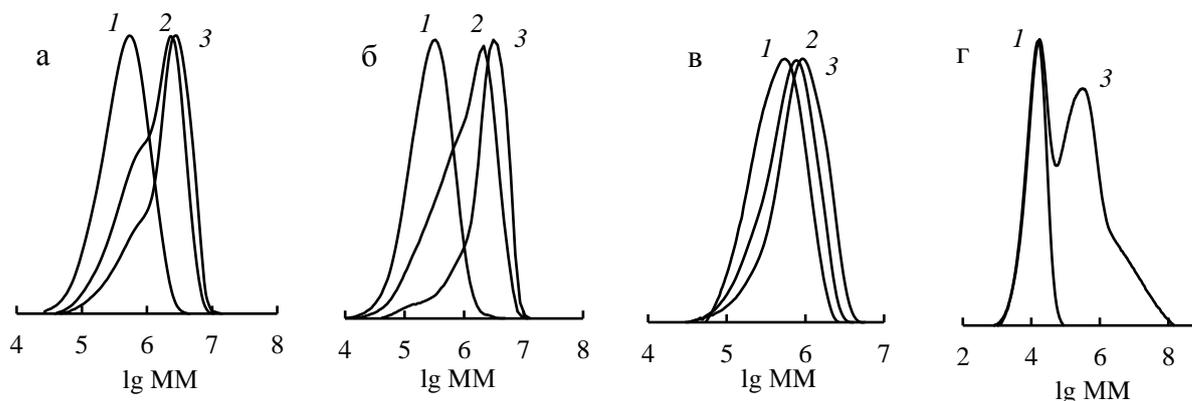
Кинетика полимеризации ММА при 60°C, в присутствии 0.25 мол. % *n*-хинонов: НХ, ДХ, 2,5-ДТББХ и БХ согласуется с их ингибирующим действием. В присутствии БХ и 2,5-ДТББХ преимущественно протекает ингибированная полимеризация ММА; в присутствии НХ – до 30 % конверсии ингибированная полимеризация, а затем обычная, сопровождаемая квадратичным обрывом; в присутствии ДХ – ингибированная и обычная полимеризации протекают одновременно. При этом во всех случаях мы не исключаем протекание КРП.

Линейный рост  $M_n$  с глубиной превращения, характерный для КРП, наблюдается лишь в случае использования ДХ (рис. 6, кривая 1), во всех остальных случаях изменение  $M_n$  незначительно. Полидисперсность образцов 1.5-2.6. Таким образом, в присутствии данных *n*-хинонов наблюдается совокупность ингибированной и контролируемой полимеризации. Пост-полимеризацию проводили при 80°C с использованием 5 масс. % МИ. Во всех случаях наблюдается увеличение глубины превращения и ММ, а ММР сдвигается в сторону больших ММ.

В УФ-спектрах полиметилметакрилата (ПММА), полученного в присутствии НХ, 2,5-ДТББХ и БХ, наблюдаются полосы поглощения с максимумом 297 нм, 285 нм и 280 нм соответственно, которые можно отнести к сопряжённой карбонильной группе, отличной от карбонильной группы исходного *n*-хинона (для НХ – 338 нм, 2,5-ДТББХ – 318 нм, БХ – 290 нм). В УФ-спектре полимера, синтезированного в присутствии ДХ, 2,5-ДТББХ и НХ, наблюдаются полосы поглощения в области 250-260 нм, относящиеся к встроенным ароматическим фрагментам. Таким образом, полиметилметакрилатный радикал роста взаимодействует с БХ преимущественно по С=C связи (схема 4), с ДХ преимущественно по С=О связи (схема 3), а с 2,5-ДТББХ и НХ образует оба продукта (схемы 3, 4).

Наиболее «эффективным» является МИ II, синтезированный на основе НХ, так как именно в его присутствии удастся достичь большей конверсии (табл. 2) и практически полной выработки МИ, о чём свидетельствует

исчезновение низкомолекулярной моды в ММР при конверсии ~ 40 % (рис. 7б, кривая 3).



**Рис. 7.** ММР МИ ПММА (1) и пост-полимеров, полученных за 2 (2) и 4 (3) часа при 80°C. МИ синтезированы при 60°C в присутствии 0.1 мол. % ДАК и 0.25 мол. % *n*-хинонов: ДХ (а), НХ (б), 2,5-ДТББХ (в) и БХ (г).

**Таблица 2.**

Данные пост-полимеризации ММА при 80°C в присутствии 5 масс. % МИ.  $P_0$ —начальная конверсия, обусловленная концентрацией МИ (4.8 %)

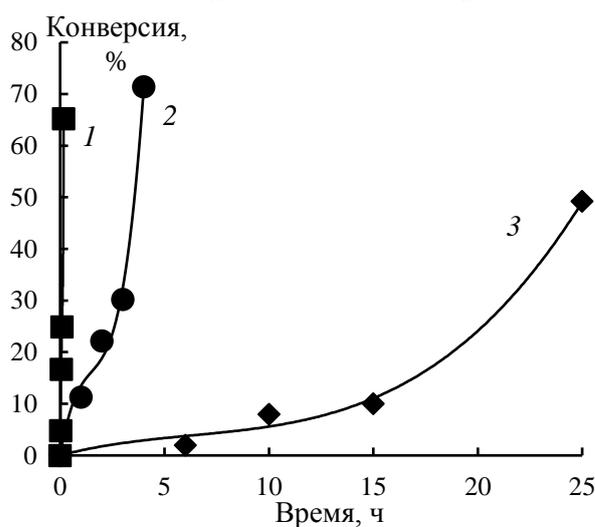
МИ	t, ч	P, %	P/P <sub>0</sub>	M <sub>n0</sub> ×10 <sup>-3</sup>	M <sub>n</sub> ×10 <sup>-3</sup>	M <sub>w0</sub> /M <sub>n0</sub>	M <sub>w</sub> /M <sub>n</sub>
МИ I (ДХ)	2	10.0	2.1	260	537	2.0	2.8
	4	18.5	3.9		783		2.8
МИ II (НХ)	2	17.1	3.6	160	344	1.9	3.7
	4	37.7	7.9		834		3.1
МИ III (2,5-ДТББХ)	2	7.8	1.6	280	361	1.7	1.9
	4	13.1	2.8		467		2.0
МИ IV (БХ)	4	7.1	1.5	10	26	1.6	4.9

По нашему мнению, НХ встраивается в полимерную цепь так, что большая часть цепей МИ содержит фрагменты НХ. Низкая иницирующая способность МИ IV связана с тем, что радикал, образующийся при распаде МИ (схемы 5, б), оказывается самым нестабильным из всех исследованных *n*-хинонов. Во-первых, МИ на основе замещенных *n*-хинонов: НХ, ДХ и 2,5-ДТББХ при диссоциации (схемы 5, б) образуют радикалы, дополнительно стабилизированные за счет электронных и стерических факторов заместителей по сравнению с БХ. Во-вторых, при диссоциации МИ IV высвобождается радикал менее стабильный по сравнению с арилоксильным. Оба фактора снижают реакционную способность МИ IV на основе БХ, что приводит к снижению выхода пост-полимера.

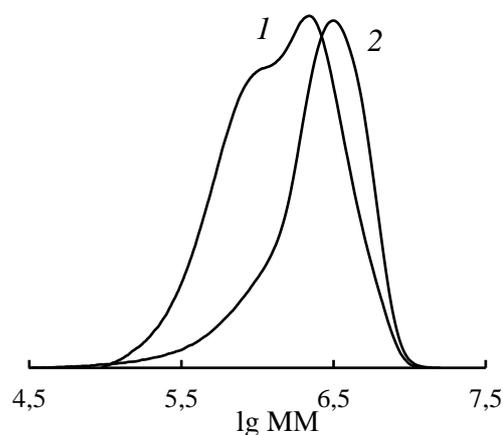
Введение НХ и 2,5-ДТББХ в полимеризацию БМА снижает скорость полимеризации, однако процесс протекает с высокой скоростью и достигает предельных конверсий. В целом введение *n*-хинонов в полимеризацию ММА и БМА оказывает сходное влияние на кинетику процесса. УФ-спектроскопией показано, что встраивание ДХ, НХ, 2,5-ДТББХ в цепь ПБМА происходит аналогично встраиванию в цепь ПММА.

ПБМА, синтезированный в присутствии 0.1 мол. % ДАК и 0.25 мол. % *n*-хинонов: НХ, ДХ и 2,5-ДТББХ, не проявляет иницирующей активности, то есть не является МИ. По нашему мнению, отсутствие КРП связано с тем, что спиртовой остаток БМА объемнее спиртового остатка ММА, что создаёт значительное стерическое препятствие при подходе молекулы мономера к МИ в период оживления цепи, то есть, причиной являются стерические факторы, а именно строение радикала спиртового фрагмента мономера. Можно предположить, что уменьшение объёма заместителя у радикального центра при неизменном спиртовом остатке позволит осуществить КРП в присутствии *n*-хинонов. Мономером, удовлетворяющим этим условиям, является БА.

Введение *n*-хинонов: НХ и БХ (рис. 8) снижает скорость полимеризации БА. На начальном этапе скорость снижается, а затем возрастает и практически достигает скорости неингибированной полимеризации.



**Рис. 8.** Кинетические кривые полимеризации БА при 60°C, иницируемой 0.1 мол. % ДАК без добавок *n*-хинона (1) и в присутствии 0.25 мол. % *n*-хинонов: НХ (2); БХ (3).



**Рис. 9.** ММР МИ ПБА (1) и пост-полимеров, полученных за 2 часа (2) при 80°C. МИ синтезирован при 60°C в присутствии 0.1 мол. % ДАК и 0.25 мол. % НХ.

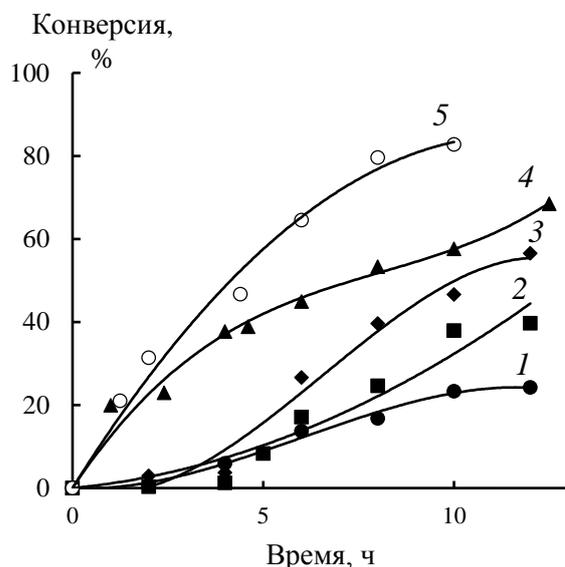
Период замедления для НХ составляет 3 часа, для БХ – 15 часов (рис. 8), что согласуется с ингибирующим действием данных *n*-хинонов, а также с кинетическими данными, полученными для полимеризации ММА и БМА.

УФ-спектры образцов ПММА, ПБМА и ПБА, полученных в присутствии НХ в одинаковых условиях, идентичны, следовательно, синтез ПБА укладывается в схемы 3, 4. ПБА с конверсией ~ 20 %, синтезированный в присутствии НХ, был исследован в качестве МИ. За 2 часа пост-полимеризации конверсия составила 71.9 %, за 4 часа – 81.7 %. В ММР наблюдается сдвиг моды МИ (рис. 9) в сторону больших ММ, то есть ПБА, полученный в присутствии НХ, инициирует пост-полимеризацию, что указывает на протекание КРП.

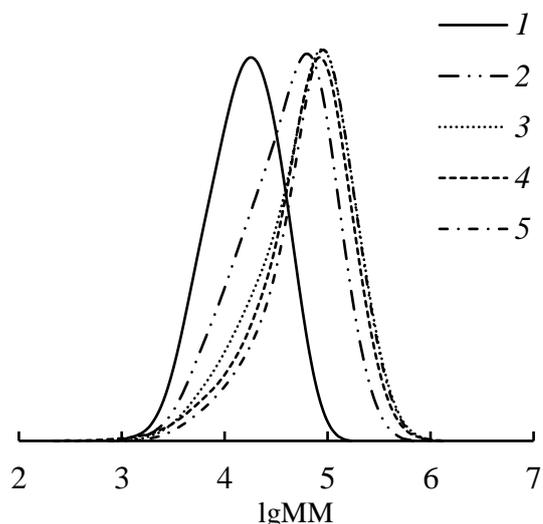
Таким образом, полимеризация ММА, БМА и БА в присутствии некоторых *n*-хинонов сопровождается снижением скорости полимеризации по сравнению с неингибированным процессом. Скорость полимеризации изученных алкил(мет)акрилатов и ММ полимеров зависят от строения мономера и *n*-хинона. Строение мономера является основной предпосылкой реализации КРП в присутствии *n*-хинона, строение которого оказывает влияние не только на скорость и молекулярно-массовые характеристики полученных полимеров, а также инициирующую активность полимеров в пост-полимеризации. Полимеризация ММА и БА представляет собой совокупность процессов: ингибированной (схемы 3, 4) и контролируемой радикальной полимеризации (схемы 5, 6). При этом доля КРП в первичной полимеризации ММА и БА незначительна, преимущественно реализуется ингибированная полимеризация. Пост-полимеризация осуществляется по механизму обратимого ингибирования. Для полимеризации БМА в присутствии *n*-хинонов признаков КРП не обнаружено, что, по нашему мнению, связано со значительными стерическими затруднениями макрорадикала, которые препятствуют взаимодействию радикала роста по схеме обратимого ингибирования.

### 3. Радикальная полимеризация стирола в присутствии *n*-хинонов

Полимеризация стирола при 125°C в присутствии использованных ранее *n*-хинонов: БХ, ДХ, НХ и 2,5-ДТББХ протекает без индукционного периода (рис. 10), то есть при данной температуре *n*-хиноны выступают в качестве слабых ингибиторов.



**Рис. 10.** Кинетические кривые полимеризации стирола (5) в присутствии 0.25 мол. % 2,5-ДТББХ (1), НХ (2), БХ (3), ДХ (4) при 125°C.



**Рис. 11.** Эволюция кривых ММР ПС, синтезированного в присутствии 0.25 мол. % НХ при 125°C, с конверсией 1.3 (1), 8.3 (2), 17.1 (3), 37.9 (4), 39.7 (5) %.

При полимеризации стирола в присутствии 0.25 мол. % НХ на начальных конверсиях наблюдается значительный сдвиг ММР в сторону больших ММ (рис. 11), далее ММР сдвигается незначительно, при этом часть низкомолекулярной фракции сохраняется. Рост ММ может быть связан с тем, что ПС, образующийся на начальных стадиях полимеризации (схема 3) с ММ  $\sim 10^4$ , выступает в качестве МИ. Дальнейший процесс полимеризации проходит в пост-эффекте: полимеризацию реиницируют “живые” макромолекулы – продукты реакции рекомбинации (схема 5).

МИ, образующийся в присутствии более сильного ингибитора БХ, вероятно, представляет собой олигомер с ММ менее  $10^3$ , который теряется при переосаждении полимера. ПС, полученный в присутствии БХ, образуется по механизму SFRP. В случае ДХ и 2,5-ДТББХ первичная полимеризация - это преимущественно ингибированная полимеризация (схема 3). ММ не меняется

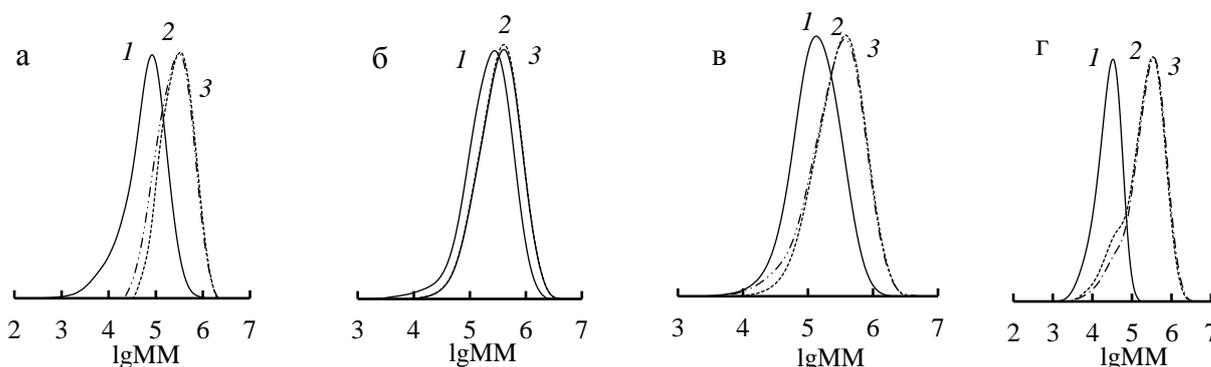
с конверсией и определяется только ингибирующим действием ДХ или 2,5-ДТББХ (схемы 3, 4).

Пост-полимеризацию проводили в присутствии 5 масс. % МИ при 125°C. Для всех образцов МИ наблюдается увеличение процента конверсии и ММ пост-полимера (табл. 3), ММР сдвигается в сторону больших ММ (рис. 12).

**Таблица 3.**

Данные пост-полимеризации стирола при 125°C в присутствии 5 масс. % МИ.  $P_0$  – начальная конверсия, обусловленная концентрацией МИ (4.8 %)

Обозначение МИ	t, ч	P, %	P/P <sub>0</sub>	M <sub>n0</sub> *10 <sup>-3</sup>	M <sub>w0</sub> /M <sub>n0</sub>	M <sub>n</sub> *10 <sup>-3</sup>	M <sub>w</sub> /M <sub>n</sub>
МИ V (НХ)	2	21.8	4.5	36	2.53	150	1.93
	4	49.5	10.3			191	1.71
МИ VI (БХ)	2	18.6	3.9	115	2.34	181	2.15
	4	38.3	8.0			188	2.10
МИ VII (ДХ)	2	24.7	5.1	87	1.94	135	2.53
	4	47.1	9.8			175	2.09
МИ VIII (2,5-ДТББХ)	2	24.5	5.1	21	1.62	83	3.37
	4	38.3	8.0			99	3.14



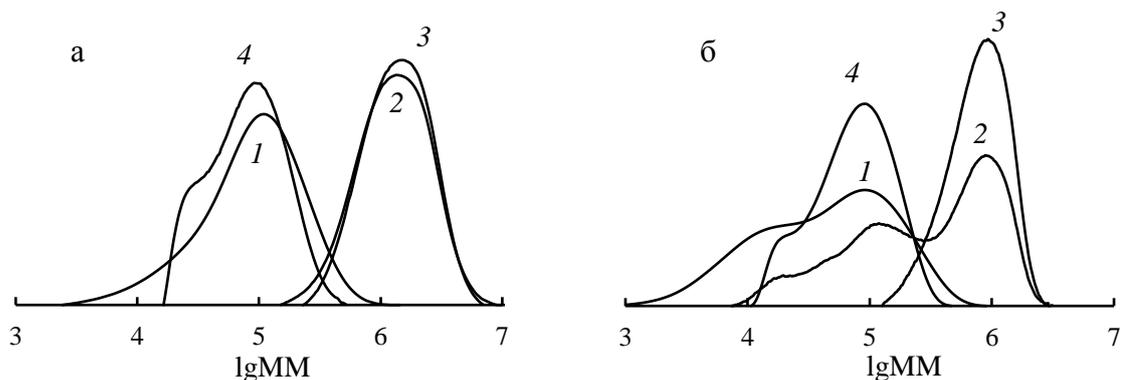
**Рис. 12.** ММР МИ ПС (1) и пост-полимеров, полученных за 2 (2) и 4 (3) часа при 125°C. МИ V (а), МИ VI (б), МИ VII (в), МИ VIII (г).

При использовании сильных ингибиторов НХ (МИ V) и БХ (МИ VI) исходная мода ММР полностью смещается в более высокомолекулярную область, что свидетельствует об отсутствии «мертвого» полимера в МИ. Предполагается образование на начальном этапе первичной полимеризации стирола реакционноспособного аддукта (схема 5), выступающего в качестве МИ, за счет которого реализуется КРП. МИ на основе слабых ингибиторов – ДХ (МИ VII) и 2,5-ДТББХ (МИ VIII) содержат «мертвый» полимер, что ведет к сохранению низкомолекулярной моды в ММР пост-полимеров. Таким

образом, ингибирующая способность *n*-хинона играет решающую роль в возможности осуществления КРП.

Блок-сополимеризацию проводили при 125°C в присутствии 5 и 20 масс. % МИ. Для блок-сополимеров, синтезированных на основе НХ и ДХ, с ростом глубины превращения происходит расходование моды МИ и накопление моды блок-сополимера, причем достигается конверсия, близкая к 100 %, в случае 2,5-ДТББХ конверсия не выше 66 %. При концентрации МИ 5 масс. % в ММР блок-сополимеров практически полностью исчезает низкомолекулярная мода, относящаяся к МИ, при концентрации МИ 20 масс. % низкомолекулярная мода сохраняется, то есть по окончании сополимеризации остается непрореагировавший МИ. Таким образом, в случае замещенных *n*-хинонов изменение ММР в процессе блок-сополимеризации не зависит от строения *n*-хинона. В случае использования МИ на основе БХ накопление высокомолекулярной моды и расходование низкомолекулярной идет очень медленно и конверсия мономера не выше 77 %. При реализации КРП продолжительность актов диссоциации-рекомбинации (схема 5) напрямую зависит от стабильности образующихся кислородцентрированных радикалов. Так, в случае использования замещенных *n*-хинонов (НХ, ДХ, 2,5-ДТББХ) стабильность арилоксильных радикалов, образующихся при диссоциации МИ, повышается за счет донорных заместителей ароматического кольца. Менее стабильный арилоксильный радикал, образующийся при диссоциации МИ на основе БХ, быстрее рекомбинирует с радикалом роста, препятствуя подходу мономера и нарастанию цепи, чем и объясняется медленное расходование МИ.

Для подтверждения протекания КРП в блок-сополимеризации были синтезированы блок-сополимеры в присутствии 5 и 20 масс. % МИ на основе НХ с конверсией 40.7 %. Полученные сополимеры очищали от непрореагировавшего МИ методом селективного экстрагирования в аппарате Сокслета. Все полимеры содержат ароматические фрагменты, зафиксированные УФ-детектором (рис. 13).



**Рис. 13.** ММР МИ (1); ПС-*b*-ПММА (2); ПС-*b*-ПММА, очищенного в аппарате Сокслета (3) и полимера, выделенного из маточного раствора (4). Содержание МИ 5 масс. %. В качестве детектора использован дифференциальный рефрактометр (а) и УФ-детектор при длине волны  $\lambda=254$  нм (б).

Таким образом, ПС-*b*-ПММА, очищенный от МИ, является блок-сополимером. Полимер, выделенный из маточного раствора, является непрореагировавшим МИ. Блок-сополимер, синтезированный в присутствии 5 масс. % МИ, содержит малое количество непрореагировавшего МИ, который не регистрируется рефрактометром, но регистрируется УФ-детектором. После экстракции непрореагировавший МИ полностью удаляется из блок-сополимера. В случае использования 20 масс. % МИ исходный блок-сополимер содержит две моды, так как содержит большее количество исходного МИ, который отмывается от блок-сополимера экстракцией.

Итак, первичная полимеризация стирола в присутствии *n*-хинонов представляет собой совокупность конкурирующих реакций – радикальной полимеризации в присутствии слабого ингибитора (схема 3) и КРП (схема 5). Скорость полимеризации и молекулярно-массовые характеристики полимеров зависят от строения *n*-хинона. Все образцы ПС выступают в качестве МИ пост-полимеризации и блок-сополимеризации, причем на протекание пост-полимеризации оказывает влияние ингибирующее действие *n*-хинона. В блок-сополимеризации характер заместителя в *n*-хиноне не оказывает существенного влияния на молекулярно-массовые характеристики блок-сополимера.

## Выводы

1. Исследована КРП стирола в присутствии радикального инициатора ДАК и РБ. Выявлены концентрации ДАК и РБ, позволяющие проводить процесс полимеризации стирола в безгелевом режиме до глубоких конверсий. Показано, что РБ полностью расходуется на начальных этапах полимеризации и встраивается практически во все макромолекулы.
2. Установлено, что полимеризация ММА при 60°C, инициируемая ДАК, в присутствии 2,5-ДТББХ является сочетанием двух процессов – ингибированной и контролируемой радикальной полимеризации. Аддукт, образующийся в результате ингибирования полимеризации, выступает МИ пост-полимеризации. Показана зависимость доли контролируемого процесса от содержания 2,5-ДТББХ в исходной смеси.
3. Установлена зависимость кинетических параметров полимеризации ММА, БМА и БА в присутствии ДАК и *n*-хинонов: БХ, ДХ, НХ и 2,5-ДТББХ и молекулярно-массовых характеристик полимеров от строения *n*-хинона и мономера. Полимеризация ММА и БА включает ингибированную и контролируемую полимеризацию. При полимеризации БМА признаки контролируемого процесса отсутствуют.
4. Показано, что при полимеризации стирола в присутствии *n*-хинонов: БХ, ДХ, НХ и 2,5-ДТББХ без участия радикального инициатора образуется полимер, выступающий МИ пост-полимеризации и блок-сополимеризации. Строение *n*-хинона оказывает влияние на кинетические закономерности процесса и молекулярно-массовые характеристики полимеров в пост-полимеризации, чего не наблюдается в блок-сополимеризации с ММА.

### Основные результаты работы изложены в следующих

#### публикациях:

1. Кузнецова, Ю.Л. К вопросу о контролируемой радикальной полимеризации стирола в присутствии радикалов Блаттера / Ю.Л. Кузнецова, А.С. Вавилова, Ю.Б. Малышева, М.А. Лопатин, И.Д. Гришин, Т.О. Бурдюкова, Е.А.

- Забурдаева, Е.Ю. Полозов, А.Ю. Федоров // Известия Академии Наук. Серия химическая. – 2020. – Т. 69. - № 8. – С. 1470-1477.
2. Кузнецова, Ю.Л. Полимеризация метилметакрилата в присутствии 2,5-ди-*трет*-бутил-*n*-бензохинона / Ю.Л. Кузнецова, П.Г. Мозалева, **А.С. Вавилова**, Е.А. Калинина // Известия Академии Наук. Серия химическая. – 2020. – Т. 69. - № 4. – С. 763-767.
3. Калинина, Е.А. Полимеризация алкил(мет)акрилатов в присутствии *n*-хинонов / Е.А. Калинина, **А.С. Вавилова**, К.С. Сустаева, Ю.Л. Кузнецова // Известия Академии Наук. Серия химическая. – 2021. - № 9. – С. 1775-1783.
4. **Вавилова, А.С.** *n*-Хиноны в радикальной полимеризации стирола / **А.С. Вавилова**, Т.О. Бурдюкова, К.С. Сустаева, Е.А. Забурдаева, Ю.Л. Кузнецова // Известия Академии Наук. Серия химическая. – 2022. - № 2. – С. 374-381.
5. Бурдюкова, Т.О. Контролируемая радикальная полимеризация стирола в присутствии *p*-хинонов / Т.О. Бурдюкова, **А.С. Вавилова** // Сборник тезисов XXII Всероссийской конференции молодых ученых-химиков (с международным участием). – 2019, Нижний Новгород. С. 53.
6. **Вавилова, А.С.** Полимеризация стирола в присутствии радикала Блаттера / **А.С. Вавилова**, Т.О. Бурдюкова // Сборник тезисов XXII Всероссийской конференции молодых ученых-химиков (с международным участием). – 2019, Нижний Новгород. С. 55.
7. Бурдюкова, Т.О. Макроинициаторы на основе полистирола и *n*-хинонов в процессах реинициирования / Т.О. Бурдюкова, **А.С. Вавилова** // Сборник тезисов XXIII Всероссийской конференции молодых ученых-химиков (с международным участием). - 2020, Нижний Новгород. С. 62.
8. **Вавилова, А.С.** Радикал Блаттера в полимеризации стирола / **А.С. Вавилова**, Т.О. Бурдюкова // Сборник тезисов XXIII Всероссийской конференции молодых ученых-химиков (с международным участием). – 2020, Нижний Новгород. – С. 65.
9. **Вавилова, А.С.** Влияние строения поли(алкил)акрилатного радикала роста и *n*-хинона на возможность протекания контролируемой радикальной

полимеризации / **А.С. Вавилова**, Е.А. Калинина // Сборник тезисов XXIV Всероссийской конференции молодых ученых-химиков (с международным участием). – 2021, Нижний Новгород. С. 42.

10. **Вавилова, А.С.** Радикал Блаттера и *n*-хиноны в контролируемой радикальной полимеризации стирола / **А.С. Вавилова**, Т.О. Бурдюкова // Сборник тезисов Международной научной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых «Перспектива-2020». – 2020, Нальчик. С. 254-258.

11. **Вавилова, А.С.** Контролируемая радикальная полимеризация стирола в присутствии радикала Блаттера и некоторых *n*-хинонов / **А.С. Вавилова**, Т.О. Бурдюкова, Ю.Л. Кузнецова // Сборник тезисов Восьмой Всероссийской Каргинской конференции «Полимеры-2020». – 2020, Москва. С. 74.

12. **Vavilova, A.S.** Controlled radical polymerization of styrene in the presence of Blatter radical / **A.S. Vavilova**, T.O. Burdyukova, Yu.L. Kuznetsova // Book of Abstracts of International Conference «Chemistry of Organoelement Compounds and Polymers 2019». – 2019, Moscow. P. 367.

13. Кузнецова, Ю.Л. Олигомерные инициаторы на основе полистирола и радикала Блаттера в пост-полимеризации и блок-сополимеризации / Ю.Л. Кузнецова, **А.С. Вавилова**, Т.О. Бурдюкова, Ю.Б. Малышева, И.Д. Гришин, Е.А. Забурдаева, А.Ю. Федоров // Сборник трудов XVIII Международной конференции по химии и физикохимии олигомеров. – 2019, Нижний Новгород. С. 45.