## 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

A

## ВАВИЛОВА АННА СЕРГЕЕВНА

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

1.4.7. – Высокомолекулярные соединения

Диссертация на соискание ученой степени кандидата химических наук

Научный руководитель: кандидат химических наук, доцент Кузнецова Юлия Леонидовна

Нижний Новгород, 2022

Введение	3
Список сокращений	9
ГЛАВА 1. Литературный обзор	11
1.1 Полимеризация по механизму обратимого ингибирования в присутстви	И
нитроксильных радикалов и алкоксиаминов	13
1.2 Контролируемый синтез полимеров в присутствии систем алкилборан -	-
кислород	24
1.3 Контролируемый синтез полимеров в присутствии <i>о</i> -, <i>n</i> -хинонов и <i>N</i> -	
(арил)-о-иминохинонов	33
1.4 Радикальная полимеризация с участием вердазильных и триазинильных	K
радикалов	42
ГЛАВА 2. Экспериментальная часть	53
2.1 Подготовка исходных веществ	53
2.2 Приготовление образцов и проведение полимеризации	56
2.3 Методы исследования	58
ГЛАВА 3. Результаты и их обсуждение	60
3.1 Исследование особенностей полимеризации стирола в присутствии	
радикала Блаттера	60
3.2 Полимеризация алкил(мет)акрилатов в присутствии <i>n</i> -хинонов	74
3.3 Радикальная полимеризация стирола в присутствии <i>n</i> -хинонов	107
Выводы	123
Список используемой литературы	124

## Оглавление

#### Введение

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. КРП совмещает в себе достоинства радикальной полимеризации, а именно, применима для широкого круга мономеров, достаточно проста с точки зрения технического оформления процесса, имеет хорошую воспроизводимость результатов, а также возможность регулирования кинетики процесса и молекулярно-массовых характеристик полимеров. 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 *п*-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, что значительно ограничивает прикладное значение таких полимерных продуктов. Исследования ингибирующего действия *n*-хинонов датированы серединой прошлого века, еще до открытия КРП. Широкое распространение получили исследования (со)полимеризации различных мономеров в присутствии системы алкилборан – *n*-хинон. 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 о-хинонов и родственных им о-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 – 1,3дифенил-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 (MMA), бутилметакрилата (БМА), бутилакрилата (БА) и стирола в присутствии *n*хинонов: 1,4-бензохинона (БХ), 2,5-ди-трет-бутил-п-бензохинона (2,5-ДТББХ), (НХ), дурохинона (ДХ). 1,4-нафтохинона Определение на основании исследований кинетических оптимальных условий полимеризации, молекулярно-массовые позволяющих контролировать 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, как самоинициированной, так И В присутствии 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-массспектрометрии. 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 полимеризации, позволяющие процесса 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 ΠC. эффективность MИ, характеристики Изучена 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-*н*-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, гельпроникающей 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°С, 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 молекулярномассовых 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. <u>Международные</u>: 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). <u>Всероссийские</u>: 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 TOF, 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).

## Список сокращений

- 35Q-3,5-ди-трет-бутилбензохинон-1,2
- 36Q-3,6-ди-трет-бутилбензохинон-1,2
- MALDI TOF времяпролетная масс-спектрометрия
- М<sub>n</sub> среднечисловая молекулярная масса
- SG1 N-*трет*-бутил-N-[1-диэтилфосфоно-(2,2-диметилпропил)]
- SFRP Stable Free Radical Polymerization
- ТІРNO 2,2,5-триметил-4-фенил-3-азагексан-3-нитроксил
- 2,5-ДТББХ 2,5-ди-трет-бутил-п-бензохинон
- БА бутилакрилат
- БМА бутилметакрилат
- БМФО 2-(бензилиденамино)-2-метил-1-фенилпропанол-1-N-оксид
- БХ 1,4-бензохинон
- ГПХ гель-проникающая хроматография
- ДАК динитрил азоизомасляной кислоты
- ДХ дурохинон
- ДФН *С*,*N*-дифенилнитрон
- КРП контролируемая радикальная полимеризация
- МИ макроинициатор
- ММ молекулярная масса
- ММА метилметакрилат
- ММР молекулярно-масовое распределение
- МНП 2-метил-2-нитрозопропан
- НХ 1,4-нафтохинон
- ПБ пероксид бензоила
- ПБА полибутилакрилат
- ПБМА полибутилметакрилат

ПММА – полиметилметакрилат

ПС – полистирол

ПС-b-ПММА – блок-сополимер ПС и ПММА

РБ – 1,3-дифенил-1,4-дигидро-1,2,4-бензотриазин-4-ил (радикал Блаттера)

ТЕМПО – 2,2,6,6-тетраметилпиперидин-1-оксил

ТББ – три-*н*-бутилборан

ТФВ – 1,3,5-трифенилвердазил

ФБН – С-фенил-N-*трет*-бутилнитрон

ЦПТФВ – 2-(2-циано-2-пропил)-1,3,5-трифенил-1,2,5,6-тетрагидро-1,2,4,5-

тетразин

## ГЛАВА 1. Литературный обзор

Разработка новых полимерных материалов является одним из наиболее развивающихся направлений промышленности. В связи с этим остро стоит задача существующих новых методов получения развития уже И поиск высокомолекулярных соединений с заданным комплексом свойств. Одним из способов решения данной задачи является использование относительно нового перспективного направления радикальной полимеризации контролируемой/«псевдоживой» радикальной полимеризации или Controlled/Living Radical Polymerization. Особенность «псевдоживой» радикальной полимеризации заключается в том, что необратимая реакция бимолекулярного обрыва, присущая методу традиционной радикальной полимеризации, заменяется на реакцию обратимого обрыва полимерной цепи. Перевести процесс взаимодействия макрорадикалов из необратимого В обратимый удается путем введения в полимеризующуюся систему специальных добавок, способных к взаимодействию с растущим радикалом с образованием макромолекул, способных обратимо диссоциировать, тем самым многократно участвовать в реакциях роста полимерной цепи. Неослабевающий интерес к использованию методов КРП в синтезе полимерных материалов обусловлен возможностью контроля топологии полимеров, их композиционной структуры, функционализации полимерных продуктов. Обширный круг исследований в области КРП подтвержден наличием большого количества работ по данной тематике [1-12]. Особое внимание уделяется исследованиям, направленным на высокоэффективных разработку принципиально новых регуляторов молекулярно-массовых характеристик. Предпосылками к становлению методов КРП стали исследования в области ионной полимеризации, замедлителей и ингибиторов радикальной полимеризации, в том числе стабильных радикалов. К ингибиторов настоящему времени В качестве обратимых радикальной

полимеризации используются различные классы соединений, однако к первым КРП результативным попыткам осуществления относят исследования, проведенные в 70-80 гг. прошлого столетия, в которых в качестве обратимых ингибиторов использовались алкоксиамины [13, 14]. Именно тогда было обнаружено, что акцептирование активных растущих радикалов В полимеризации стабильными свободными радикалами (типа иминоксильных) приводит к образованию алкоксиаминов – стабильных аддуктов, способных при повышении температуры к обратимой диссоциации с регенерацией радикала роста и стабильного свободного радикала. Данная способность алкоксиамина впоследствии была использована для реализации процесса КРП. Так же к основополагающим относят работы в области КРП с использованием обратимых ингибиторов на основе инифертеров – радикальных инициаторов, образующих при распаде радикал, инициирующий полимеризацию, и неактивный радикал, обрыва [15-17] участвующий преимущественно В реакции цепи. И металлокомплексов [18, 19].

Одним из механизмов КРП, широко используемым для получения полимеров с заданным комплексом свойств, является полимеризация по механизму обратимого ингибирования или SFRP, в основе которой лежат реакции диссоциации-рекомбинации стабильного радикала с радикалом роста. Реализация SFRP может быть представлена следующей схемой:

$$\stackrel{+ nM}{\longrightarrow}$$
  $\stackrel{-}{\longrightarrow}$   $\stackrel{-}{\longrightarrow}$ 

Для реализации полимеризации по механизму обратимого ингибирования используют стабильные радикалы различной природы и их источники. Большое

количество работ в этой области посвящено использованию инифертеров [20-22], в качестве которых применялись тиокарбаматы, дисульфиды, гексафенилэтан, фенилазотрифенилметан и другие. Ограничивает применение инифертеров тот факт, что при их распаде образуются устойчивые радикалы, способные инициировать полимеризацию, что приводит к значительному увеличению коэффициента полидисперсности за счет реакций бимолекулярного обрыва цепи. В настоящее время в качестве агентов обратимого ингибирования используются радикалы различной природы, такие как нитроксильные, феноксильные, бороксильные. вердазильные, триазинильные и В настоящем другие. литературном обзоре рассматриваются закономерности радикальной полимеризации в присутствии алкоксиаминов, нитроксильных, бороксильных, феноксильных, вердазильных и триазинильных радикалов.

## 1.1 Полимеризация по механизму обратимого ингибирования в присутствии нитроксильных радикалов и алкоксиаминов

Наиболее детально изученным процессом обратимого ингибирования является «псевдоживая» полимеризация в присутствии нитроксильных радикалов, которая описывается следующей схемой:



Нитроксильный радикал вводится в полимеризующуюся массу, либо образуется in situ из алкоксиаминов, нитронов и т.д. В качестве агентов SFRP чаще всего используют 2,2,6,6-тетраметилпиперидин-1-оксил (ТЕМПО) (схема 3 (1)) и его производные, например, 4-гидрокси-2,2,6,6-тетраметил-1-

пиперидиноксил (схема 3 (**2**)) [23], 4-метокси-2,2,6,6-тетраметил-1пиперидиноксил (схема 3 (**3**)) [24, 25] и другие.



В целом, полимеризация в контролируемом режиме в присутствии нитроксильных радикалов предельно подробно изучена к настоящему времени, о чем свидетельствует достаточно большое количество опубликованных работ [1, 3, 5-7, 9, 11]. Нитроксильные радикалы используются в радикальной полимеризации как в комплексе с традиционным радикальным инициатором [23, 26], так В условиях термического инициирования полимеризации. И Использование нитроксильных радикалов при температуре ниже 100°C, как и других стабильных радикалов, в радикальной полимеризации позволяет кинетику распада инициатора. Процесс полимеризации исследовать В присутствии системы нитроксил – инициатор переходит в обратимый режим при температурах выше 100°С и наиболее характерен для стирола и его производных (4-бромстирола, 3-хлорметил-, 4-хлорметилстиролов). Распространенность исследований полимеризации в присутствии нитроксильных радикалов обусловлена их доступностью и относительно простыми методами их синтеза [27, 28].

Так же для регулирования полимеризации в присутствии нитроксильных радикалов используются соединения, которые способны стать источниками

нитроксильных радикалов (алкоксиамины, нитроны, нитрозосоединения, гидроксиламины, амины и другие).

Так, позволяют эффективно регулировать полимеризацию виниловых мономеров в температурном интервале 50-80°С С-фенил-N-*mpem*-бутилнитрон (ФБН) и 2-метил-2-нитрозопропан (МНП) [29, 30, 3]. Предложена следующая схема участия нитронов и нитрозосоединений в процессе полимеризации (схема 4). На первой стадии происходит образование стабильного нитроксильного радикала путем взаимодействия радикала роста с МНП или ФБН:



Образовавшийся стабильный нитроксильный радикал способен взаимодействовать с радикалом роста, приводя к реализации «живой» полимеризации по схеме 2.

В работе [31] детально изучена полимеризация ММА и стирола в присутствии нитронов, представленных на схеме 5. Установлено, что ФБН и его структурный аналог 2-(бензилиденамино)-2-метил-1-фенилпропанол-1-N-оксид (БМФО) значительно снижают автоускорение полимеризации ММА, инициируемой ДАК, при 60°С. Повышение температуры процесса на 10°С сокращает общее время полимеризации, однако ослабляет контроль гель-эффекта. В присутствии *С,N*-дифенилнитрона (ДФН) в полимеризации ММА при 60°С наблюдается индукционный период, по окончании которого процесс идет с резким автоускорением, повышение температуры способствует вырождению гель-эффекта.



Установлено, что оптимальная температура полимеризации ММА, позволяющая в большей степени контролировать молекулярно-массовые характеристики полиметилметакрилата (ПММА), – 50°С, однако не удается синтезировать ПММА с полидисперсностью ниже 2.50. Замена радикального инициатора ДАК на пероксид бензоила (ПБ) не влияет на кинетические закономерности полимеризации ММА и молекулярно-массовые характеристики ПММА. Авторы [31] полагают, что частичное регулирование молекулярно-массовых характеристик ПММА и кинетики процесса полимеризации ММА в присутствии ациклических нитронов связано с протеканием реакций внутри- и межмолекулярного переноса атома водорода с участием нитроксильных радикалов, образующихся из нитронов и ПММА.

Исследованы закономерности полимеризации стирола в присутствии ФБН и БМФО, влияние которых значительно отличается от полимеризации ММА [31]. Так, оптимальной для контроля молекулярно-массовых характеристик ПС является температура 90°С. Авторам удалось получить ПС с полидисперсностью 1.45 – 2.38. В случае проведения полимеризации стирола в присутствии ДФН, имеющего два ароматических фрагмента, не удается получить ПС с индексом полидисперсности ниже 3.27. Высокую скорость полимеризации стирола при 70°С авторы объясняют слабой акцептирующей способностью ДФН в отношении

растущего радикала. Замена ДАК на ПБ приводит к снижению скорости полимеризации стирола, молекулярно-массовое распределение (ММР) становится бимодальным.

Подробнее будет рассмотрен метод получения нитроксильных радикалов in situ путем разложения алкоксиамина при повышенной температуре или УФоблучении. Разложение (схема 6) идет по лабильной связи С-О и приводит к образованию углеродцентрированного и нитроксильного радикалов, который способен обратимо ингибировать полимеризацию (схема 2):

$$\underset{R_2}{\overset{R_1}{\longrightarrow}} N \longrightarrow O \longrightarrow R \implies \underset{R_2}{\overset{R_1}{\longrightarrow}} N \longrightarrow O \bullet + \bullet R$$
 (6)

Система нитроксильный радикал – радикальный инициатор значительно уступает по эффективности системам на основе алкоксиаминов. Алкоксиамины позволяют достичь высокой степени контроля над структурой полимера за счет исключения побочных реакций, которые увеличивают полидисперсность полимеров. Существует несколько способов получения алкоксиаминов общей формулой R<sub>i</sub>M<sub>n</sub>X, где R<sub>i</sub> - радикал инициатора, М – мономер, Х – нитроксильный радикал [28, 32]. К традиционному способу относится получение алкоксиамина с использованием радикального инициатора (схема 7): Инициирование

$$I \xrightarrow{k_i} 2 R_i$$

Рост цепи

 $R_{i} \cdot + M \xrightarrow{k_{pi}} R_{i}M \cdot,$   $R_{i}M \cdot + M \xrightarrow{k_{p}} R_{i}MM \cdot,$   $R_{i}M_{n-1}M \cdot + M \xrightarrow{k_{p}} R_{i}M_{n}M \cdot.$ (7)
Обрыв цепи  $R_{i} \cdot + \cdot X \xrightarrow{k_{x}} R_{i}X,$   $R_{i}M \cdot + \cdot X \xrightarrow{k_{x}} R_{i}MX,$   $R_{i}M_{n}M \cdot + \cdot X \xrightarrow{k_{x}} R_{i}M_{2}X,$   $\dots$   $R_{i}M_{n-1}M \cdot + \cdot X \xrightarrow{k_{x}} R_{i}M_{n}X.$ 

Авторами [33] был разработан математический аппарат, позволяющий рассчитывать в стационарном приближении выходы аддуктов, образующихся по схеме 7, что дало возможность планировать синтез как олигомерных, так и высокомолекулярных алкоксиаминов типа  $R_iM_nX$ . Несмотря на обширные достижения в синтезе узкодисперсных полимеров в присутствии нитроксильных радикалов, в частности ТЕМПО, и алкоксиаминов на его основе, был выявлен ряд недостатков, а именно необходимость использования достаточно высоких температур полимеризации (выше 120°С), низкая скорость процесса, а также низкая эффективность в отношении акрилатов и метакрилатов. Стоит отметить ограниченное применение алкоксиаминов в гомополимеризации полярных мономеров [34, 35] и при их сополимеризации с мономерами другой природы [36, 37]. Предполагается, что причиной низкой эффективности алкоксиаминов на основе ТЕМПО при полимеризации акрилатов и метакрилатов является высокая

прочность связи C-ON в соответствующих алкоксиаминах, для диссоциации которой требуется слишком высокая температура. При повышенной температуре реакция обратимой диссоциации на исходные радикалы заменяется на необратимое внутримолекулярное диспропорционирование с образованием гидроксиламина и непредельного соединения с концевой двойной связью. В случае стирола, его производных и сополимеров связь C-ON ослаблена действием фенильного заместителя. С целью решения вышеописанных проблем был предложен метод, основанный на изменении структуры используемых нитроксильных радикалов, входящих в состав алкоксиамина. В силу того, что нитроксильный радикал принимает участие в многочисленных реакциях обратимого реинициирования И обрыва, модификация его структуры существенно повлияет на полимеризацию в целом, а также на стадию обрыва полимерной цепи. В связи с этим предложен подход, предполагающий активацию алкоксиамина путем введения функциональных групп различного строения [38]. Первые попытки получения новых регуляторов полимеризации были связаны с использованием различных производных ТЕМПО [23-25]. Так, введение в положение 4 ТЕМПО дендримерных [38] или полимерных фрагментов [39] позволило снизить температуру полимеризации стирола на 20°С. Такого же эффекта удалось достичь при использовании мономера, содержащего нитроксильную группу [40]. К. Matyjaszewski [41] использовал производные ТЕМПО, содержащие фосфатную группу в положении 4, что привело к ослаблению связи C-ON и ускорению полимеризации стирола за счет образования внутримолекулярных водородных связей, дополнительно стабилизирующих радикалы:



Особый интерес представляют работы японских ученых, которые применили подход, заключающийся во введении в положения 2 и 6 пиперидиновых нитроксилов пространственно затрудненных групп, что позволило значительно снизить температуру полимеризации стирола [42-45]. ПС, полученный при введении подобных соединений, имеет низкую полидисперсность, к тому же закономерности «живой» полимеризации наблюдаются уже при 70°С. В целом показано, что эффективность нитроксилов, содержащих стерически затрудненные группы, напрямую зависит OT экранирования заместителя, введенного в α-положение группы >N-O·. Группой А. Studer получен узкодисперсный ПС в температурном интервале 70-105°С с на 2,6-кремнийзамещенных использованием алкоксиаминов основе нитроксильных радикалов [46, 47], например:



Значительное количество исследований контролируемого синтеза макромолекул посвящено использованию алкоксиаминов и нитроксилов, не ТЕМПО. Удалось имеющих структурного подобия С осуществить контролируемый синтез полимеров при температурах 90-100°С в присутствии ди-трет-бутилнитроксила и алкоксиаминов на его основе [48]. Примеры использования алифатических нитроксилов описаны в работах Р. Tordo [49-51] и C.J. Hawker [52, 53]. Такие нитроксилы, как 2,2,5-триметил-4-фенил-3-азагексан-(TIPNO) 3-нитроксил И N-*трет*-бутил-N-[1-диэтилфосфоно-(2,2диметилпропил)] (SG1) позволили осуществлять КРП широкого круга мономеров. Отличие данных нитроксилов от ТЕМПО заключается в наличии на одном из α-углеродных атомов атома водорода:



Так, алкоксиамины на основе SG1 способны проводить низкотемпературную КРП не только стирола, но и БА, а также других мономеров [54-56]. С использованием алкоксиаминов на основе SG1 удалось получить статистические сополимеры [57, 58], блок-сополимеры и разветвленные полимеры [59-61].

В настоящее время широкое применение в качестве агентов КРП стирола получили алкоксиамины на основе нитронов [62]. Алкоксиамин 3-(((2цианопропил-2)окси)(циклогексил)амино)-2,2-диметил-3-фенил-пропанонитрил активно используется в контролируемом синтезе полиметакрилатов и других полимеров.

Таким образом, для оптимизации температурных условий полимеризации стирола необходимо варьирование строения нитроксильного и алкильного фрагментов в алкоксиаминах, а также активация связи С-О комплексами Схожие закономерности наблюдаются металлов. при полимеризации производных стирола, содержащих гидроксильные, галогеновые, алкильные, и другие заместители в ароматическом ядре [24, 25]. Показано, что природа заместителя в ароматическом ядре мономера оказывает существенное влияние на скорость полимеризации. Электроноакцепторные заместители увеличивают скорость процесса на порядок [24], а введение электронодонорных групп, метильных, напротив, приводит К замедлению процесса например, полимеризации замещенных стиролов [25].

Вышеописанные подходы К полимеризации С использованием алкоксиаминов применялись, в основном, к стиролу. Долгое время не удавалось осуществить контролируемый синтез MMA С участием стабильных нитроксильных радикалов. Полимеризация прекращается на конверсии 30-40 %, при этом основная часть цепей являются неживыми, а молекулярная масса (ММ) поли(мет)акрилатов в присутствии ТЕМПО и его производных значительно ниже ММ ПС [63-65]. Данный факт обусловлен протеканием внутримолекулярных реакций диспропорционирования, 0 которых было упомянуто выше. Нитроксильные радикалы, которые образуются при распаде алкоксиамина, способны взаимодействовать с растущим радикалом с переносом атома водорода, что приводит к образованию гидроксиламина и полимера с ненасыщенной связью на конце цепи [66]. Авторы [67] показали, что использование в качестве контролирующего нитроксила SG1 приводит к подавлению вышеописанных реакций. Однако, полимеризация ММА в присутствии алкоксиаминов на основе SG1 является частично контролируемой

только на начальных этапах. Бимолекулярный обрыв растущих радикалов становится преобладающим процессом, а свободный нитроксильный радикал практически не оказывает влияния на процесс полимеризации.

Подход, который был применен авторами [56, 68, 69] для осуществления полимеризации ММА в контролируемом режиме в присутствии алифатических нитроксилов, состоял в использовании небольших количеств стирола или акрилонитрила (2,2-8,8 %) при 90°С. Полимер, полученный по данной методике, проявлял способность к реинициированию полимеризации и был использован для получения блок-сополимеров стирола и БА [56, 68, 69].

Китайскими учеными [70] было установлено, что использование Nфенилзамещенного нитроксила (4,4'-диметоксидифенилнитроксила) и алкоксиаминов на его основе позволяет осуществлять контролируемый синтез ПММА до глубоких степеней превращения. Синтезированный ПММА способен инициировать полимеризацию ММА и стирола. Методом ЭПР-спектроскопии показано, что доля «живых» цепей составляет более 85 %.

В работе [38] были синтезированы и использованы в полимеризации ММА и стирола алкоксиамины на основе нитроксилов имидазолинового ряда с объемными спироциклическими фрагментами в положениях 2 ИЛИ 5 имидазольного кольца. Установлен контролируемый режим полимеризации ММА до 55 % конверсии мономера. Синтезированный ПММА способен к реинициированию полимеризации стирола, доля «живых» цепей при использовании алкоксиамина имидазолинового ряда составляет 90 %.

Таким образом, использование алкоксиаминов в качестве агентов контролируемой полимеризации находит широкое применение в синтезе полимеров с заданными свойствами. Строение нитроксильного радикала, образующегося при распаде алкоксиамина, значительно влияет на молекулярномассовые характеристики полимеров и кинетические параметры процесса. В настоящее время актуальной остается задача поиска новых медиаторов

полимеризации мономеров различного строения, позволяющих проводить процесс в низкотемпературном режиме.

# 1.2 Контролируемый синтез полимеров в присутствии систем алкилборан – кислород

Полимеризация виниловых мономеров в присутствии алкилов бора изучается достаточно давно [71, 72]. Интерес к этим соединениям обусловлен тем, что системы, включающие алкилы бора, способны не только эффективно инициировать процесс полимеризации, но и регулировать стадии роста и обрыва цепи, а также молекулярно-массовые характеристики образующихся полимеров. Первой системой с участием алкилборана была система алкилборан – кислород. Г.С. Колесников [71, 73, 74] и J. Furukawa [72, 75, 76] впервые осуществили полимеризацию стирола, ММА и других мономеров, инициированную системой алкилборан – кислород воздуха. Авторами изучена гомо- и сополимеризация широкого круга виниловых мономеров. Показано, что системы на основе алкилборанов и кислорода воздуха генерируют как углерод-, так И способные кислородцентрированные радикалы, инициировать Радикалы низкотемпературную полимеризацию ВИНИЛОВЫХ мономеров. генерируются по реакциям:

$$R_3 B + O_2 \longrightarrow R_2 BOO + R$$
 (11)

$$R + O_2 \longrightarrow ROO$$
 (12)

$$ROO + R_3B \longrightarrow ROOBR_2 + R$$
 (13)

$$ROOBR_2 + R_3B \longrightarrow R_2BOR + OBR_2 + R$$
(14)

$$= R_2 BOBR_2 + RO + R (15)$$

$$ROOBR_2 + R_2BOR \longrightarrow 2R_2BOR + ROO + R$$
(16)

$$ROOBR_2 + O_2 \longrightarrow RB(OOR)_2$$
(17)

$$ROOBR_2 + R_3 B \longrightarrow 2ROBR_2$$
(18)

$$ROBR_2 + O_2 \longrightarrow (RO)(ROO)BR \longrightarrow (RO)_3B$$
 (19)

$$\overset{\bullet}{RO} + R_3 B \longrightarrow R_2 BOR + \overset{\bullet}{R}$$
(20)

$$(\text{ROO})\text{BR}_2 \longrightarrow \text{R}_2\text{BO} + \text{RO}$$
(21)

Авторами работ [77-82] всесторонне исследована система боралкил – кислород в полимеризации широкого круга мономеров различного строения.

Системы, содержащие борорганические соединения, нашли широкое применение в синтезе привитых сополимеров на основе синтетических и природных полимеров. В работах [82-86] осуществлена прививка синтетических полимеров к хитину, гемоглобину, хлопку и коллагену. Прививка синтетических мономеров на коллаген является весьма перспективным направлением в получении гибридных материалов, предназначенных для использования в медицине, косметологии и других областях. Прививка к коллагену и другим белковым материалам может быть достигнута путем сополимеризации их с ММА в присутствии ТББ в качестве инициатора [86-88]. Авторами [85] осуществлена химическая модификация коллагена путем прививки синтетического аналога в водной среде.

В 90-х годах прошлого столетия появились исследования [77], в которых в составе инициирующих систем алкилборан – кислород использовали устойчивый к окислению стерически затрудненный алкилборан – 9-октил-9-борабицикло[3.3.1]нонан. Инициирование полимеризации происходит в соответствии с предложенными ранее схемами (11-21), а далее в процессе полимеризации образуется аддукт, позволяющий реинициировать цепи:



Из представленной схемы видно, что при окислении борорганического соединения образуется борорганический пероксид – 9-пероксиоктил-9борабицикло[3.3.1]нонан, при диссоцииации которого образуется стабильный бороксильный радикал. Такой радикал не принимает участия в стадии инициирования, но способен к образованию связей с растущим радикалом, образуя аддукты, которые могут обратимо гомолитически диссоциировать, тем самым выступая в роли обратимых ингибиторов полимеризации. Стабильность образующегося пероксида зависит от строения алкильного заместителя. Борацикланы позволяют получать пероксиды, стабильные при комнатной температуре [89, 90].

Исследование полимеризации ММА в бензоле (25 об. %) в присутствии борацикланов показало, что среднечисловая молекулярная масса (M<sub>n</sub>) ПММА возрастает линейно с глубиной превращения, однако конверсия не превышает 35 % MMP [78]. Ha конверсиях ПММА характеризуется начальных унимодальностью, но по ходу процесса становится бимодальным. Увеличение концентрации бензола в 3 раза приводит к тому, что ММР ПММА принимает унимодальность во всем диапазоне конверсий мономера. Установлено, что в полимеризации ММА в присутствии 2-изопропил-2-бораадамантана имеет место реакция передачи цепи растущего радикала с пероксидом, образующимся при окислении алкилборана, которая приводит к синтезу аддукта, имеющего лабильную С-О связь. Однако протекание данной реакции приводит к дополнительной выработке радикалов R-O, инициирующих полимеризацию [78].

Системы на основе борацикланов широко используются в синтезе привитых и блок-сополимеров [78-82]. Авторы [79, 91, 921 провели двухстадийный синтез блок-сополимеров с участием борацикланов. На первой стадии синтезируется МИ с терминальной бороксильной группой, который в качестве раствора вводится в другой мономер на воздухе. С помощью данного механизма синтезированы блок-сополимеры полипропилена с чередующимся сополимером малеинового ангидрида и стирола [91]. Так же для синтеза блоксополимеров применяются МИ, полученные сополимеризацией пропилена с 9гексенил-9-борабицикло[3.3.1]нонаном С использованием катализаторов Циглера-Натта [79]. Прививку ПММА на полиолефины осуществляют на  $[Cp*_{2}ZrMe]^{+}[MeB(C_{6}F_{5})_{3}]^{-}$ металлоценовых катализаторах И  $[Cp*_2ZrMe]^+[B(C_6F_5)_4]^-$  [80, 93]. С помощью системы алкилборан – кислород воздуха синтезированы блок-сополимеры акрилонитрил-ММА, винилхлорид-ММА, акрилонитрил-стирол, винилхлорид-стирол, изучены кинетика процесса и

молекулярно-массовые характеристики сополимеров стирола с винилхлоридом [94].

Получены привитые сополимеры полибутилакрилата (ПБА) на рыбный коллаген в присутствии системы триэтилборан – кислород [95]. Так же в качестве природного полимера при привитой полимеризации используется денатурированный коллаген – желатин. Проведены исследования привитой полимеризации полиакриламида [96] и ПММА [97] на желатин в присутствии ТББ Традиционно системы \_ кислород. привитую полимеризацию синтетического полимера на поверхность природного описывают механизмом, включающим реакции генерирования радикалов (схемы 11-15), способных отрывать атом водорода от поверхности природного полимера, формируя радикальные центры, на которых осуществляется прививка:

$$\overset{H}{\longrightarrow} + BuO \bullet \longrightarrow \infty R \bullet + BuOH$$
(23)  
$$\sim R \bullet + H_2C = CR' \longrightarrow R - CH_2 - C \bullet X$$
(24)

Авторами [97] установлено, что эффективность прививки значительно зависит от последовательности введения компонентов реакционной смеси. Так, в случае последовательного введения желатина, ТББ и ММА соответственно наблюдается заметное увеличение доли привитого полимера. Предполагается, что при добавлении ТББ к желатину происходит борирование последнего:



При этом на поверхности желатина образуются бороксильные фрагменты, которые способствуют протеканию КРП:

$$\sim \sim R - OBBu_2 \implies \sim \sim R \cdot + \circ OBBu_2$$
(26)

Существенным недостатком применения системы органоборан - кислород технологического оформления воздуха является сложность процесса полимеризации, поэтому существует необходимость стабилизации используемых алкилов бора. Для решения данной проблемы применяются аммиачные комплексы борорганических соединений, устойчивые на воздухе [98, 99]. К. Noro впервые осуществил полимеризацию в присутствии системы Et<sub>3</sub>B·NH<sub>3</sub> – кислород воздуха [98]. Так же известны исследования полимеризации ММА, метилакрилата и винилацетата в присутствии аминных комплексов органоборанов [98-101]. С.Ю. Ердяков предложил использовать аммиачные комплексы органоборана с объемными заместителями ( $R = Pr, Pr^{i}, Bu^{i}$ ) [102]. Преимущество аммиачных комплексов над аминными заключается в отсутствии необходимости использования аминоотнимающего агента. Инициирование процесса полимеризации с участием аммиачного комплекса органоборана происходит в присутствии кислорода по схеме:

$$R_{3}B + NH_{3} \longrightarrow R_{3}B \cdot NH_{3} \xrightarrow{O_{2}} R \cdot ,$$
  
-NH<sub>3</sub> (27)

R = n-Pr, *i*-Pr, *i*-Bu

М.Ю. Заремским с помощью метода ЭПР-спектроскопии установлен механизм реинициирования полимеризации ММА в присутствии системы *i*-Bu<sub>3</sub>B·NH<sub>3</sub> – кислород воздуха [99]. Для осуществления реакции (схема 27) авторы проводили впрыскивание аммиачного комплекса органоборана в мономер на воздухе. Далее смесь после вакуумирования подвергалась полимеризации без участия кислорода. Установлено, что растворенный в мономере кислород расходуется в результате протекания реакций (11-15), вследствие чего в полимеризующейся системе имеет место реакция присоединения мономера к радикалу и рост цепи:

$$R + M \longrightarrow RM \xrightarrow{M} P$$
,  
 $R = i$ -Bu, *i*-BuO (28)

В системе реализуется многократная передача цепи на инициатор, вероятно, путем взаимодействия полиметилметакрилатного радикала с остаточным кислородом (аналогично (12)):

 $\stackrel{\bullet}{P+O_2} \xrightarrow{\bullet} POO$ (29)

Образующийся пероксидный радикал вступает в реакцию замещения с молекулой органоборана с образованием перекисных соединений, распадающихся по реакции передачи цепи:

$$POO + R_3 B \longrightarrow POOBR_2 + R$$
(30)

$$ROOBR_2 + P \longrightarrow POBR_2 + RO$$
(31)

 $POOBR_2 + P \longrightarrow POBR_2 + PO$ (32)

Находящиеся в системе бороксильные радикалы рекомбинируют с радикалами роста, как это ранее было показано для 9-октил-9-борабицикло[3.3.1]нонана [77], образуя с полиметилметакрилатным радикалом лабильную связь, способную к обратимой диссоциации:

$$\sim \sim \stackrel{\text{CH}_3}{\underset{\text{COOCH}_3}{| \cdot \cdot \cdot}} \sim \stackrel{\text{CH}_3}{\underset{\text{COOCH}_3}{| \cdot \cdot \cdot}} \sim \stackrel{\text{CH}_3}{\underset{\text{COOCH}_3}{| \cdot \cdot \cdot}} (33)$$

Аммиачные комплексы эффективны в синтезе блок-сополимеров ММА и N-винилпирролидона, *трет*-БМА и N-винилпирролидона [78].

В.А. Додоновым показана эффективность системы ДАК-алкилборан в полимеризации ММА без участия кислородсодержащих окислителей. Методами ЯМР- и ЭПР-спектроскопии установлено, что азоинициатор, координированный алкилбораном по нитрильным группам, распадаясь гомолитически, генерирует *н*-бутильные радикалы [103]. Образование последних происходит, как полагают авторы, по реакции  $S_R$ 2-замещения резонансных форм азотцентрированных цианизопропильных радикалов на атоме бора.

$$\underset{CH_3}{\overset{CH_3}{\searrow}} C \longrightarrow C \underset{CH_3}{\overset{CH_3}{\longrightarrow}} C \longrightarrow C \underset{N}{\overset{CH_3}{\longrightarrow}} C \longrightarrow C \underset{N}{\overset{(34)}{\longrightarrow}} C \xrightarrow{(34)}$$

$$CH_{3} \rightarrow C = C = N \xrightarrow{R_{3}B} CH_{3} \rightarrow C = C = N - BR_{2} + R$$
(35)

Таким образом, установлено, что система алкилборан-ДАК выступает доступным источником бутильных радикалов [104]. Полимеризация реализуется в трехкомпонентной системе алкилборан-ДАК-ММА, генерирование свободных радикалов не происходит в отсутствии мономера. Известно, что рост скорости процесса полимеризации в присутствии органоборана связан с изменением строения радикала роста. Строение радикального центра изменяется вследствие взаимодействия вакантной р-орбитали атома бора с растущим радикалом [105], причем молекула алкилборана принимает участие в нескольких актах роста цепи [3]. В данном случае применяется термин «комплексно-радикальная полимеризация»:



Допускается, что в силу структурного сходства цианизопропильного радикала с радикалом роста ММА, реакционная способность определяется компланарной сопряженной системой, поэтому могут иметь место резонансные структуры:



Рост материальной цепи осуществляется за счет взаимодействия радикала A (схема 37) с мономером, генерирование бутильных радикалов, способных вновь инициировать полимеризацию, происходит при взаимодействии радикала B (схема 37) с триалкилбораном [104].

Таким образом, системы, содержащие органоборан, либо его аммиачный комплекс, совместно с кислородом воздуха активны в отношении широкого круга мономеров. Кислород, используемый в данных системах, не выступает в качестве ингибитора, а участвует в генерировании радикалов, ответственных за проведение полимеризации, при этом полимеры, синтезированные с участием данных систем, способны к реинициированию. Сопоставление данных по кинетическим закономерностям полимеризации и молекулярно-массовым характеристикам полимеров, полученных в присутствии алкилборана как в сочетании С кислородом, так И без. показало отсутствие сходных закономерностей процесса, что, по нашему мнению, указывает на то, что весь алкилборан окисляется в присутствии кислорода и участвует в контролируемой, но не комплексно-радикальной полимеризации.

# 1.3 Контролируемый синтез полимеров в присутствии *о-, n-*хинонов и *N-*(арил)-о-иминохинонов

Авторами [106] подробно изучена полимеризация ММА в присутствии пространственно затрудненных хинонов – 3,5-ди-*трет*-бутилбензохинона-1,2 (35Q) и 3,6-ди-*трет*-бутилбензохинона-1,2 (36Q), проведено квантово-

химическое моделирование взаимодействия растущих полиметилметакрилатных радикалов с *о*-хинонами.

Дилатометрическим методом исследована начальная скорость полимеризации ММА при 343 К для широкого диапазона концентраций охинонов ((4.42 – 26.55) ммоль/л для 36Q и (0.89 – 4.80) ммоль/л для 35Q). Установлено, что начальная скорость полимеризации ММА в присутствии 35Q увеличивается уже при 2-5 % конверсии мономера. Введение 0.89 ммоль/л 35Q ([ДАК] = 8.85 ммоль/л) приводит к снижению скорости полимеризации практически на порядок (с  $7.08 \cdot 10^{-4}$  до  $1.48 \cdot 10^{-4}$  моль/л·с). По мере исчерпания *о*хинона скорость процесса существенно увеличивается, что приводит к возникновению гель-эффекта. При использовании эквимольного соотношения охинона и ДАК процесс идет с постоянной скоростью, однако конверсия мономера не превышает 35 %. К концу процесса происходит обесцвечивание раствора полимера, что указывает на полное расходование хинона. ММ ПММА линейно возрастает с конверсией, но кривые ММР имеют бимодальный характер, полидисперсность изменяется в интервале 1.8-2.5.

Константа ингибирования полимеризации для 36Q значительно ниже, чем в случае 35Q (0.29·10<sup>3</sup> и 6.34·10<sup>3</sup> л/моль·с соответственно), вследствие чего MMA начальная скорость полимеризации снижается незначительно. Эквимольное соотношение хинона и радикального инициатора позволяет проводить процесс в безгелевом режиме вплоть до 90 % конверсии. ММ полимера равномерно возрастает с конверсией, кривые ММР в присутствии 36Q более имеют унимодальный характер и равномерно сдвигаются В высокомолекулярную область с некоторым уширением. Полидисперсность изменяется в интервале 1.7-2.5 [106].

Авторами [106] получены значения энергии при взаимодействии различных хинонов с полиметилметакрилатным радикалом роста (табл. 1). Установлено, что предпочтительным направлением атаки макрорадикала

является атом кислорода молекулы пространственно замещенного хинона, чего не наблюдается в случае незамещенных бензохинона-1,2 и БХ, для которых значения энергии не так сильно различаются (табл. 1). Авторы связывают данный факт с влиянием объемных *трет*-бутильных заместителей, затрудняющих атаку на атом углерода хинона.

### Таблица 1.

Изменение энергии при взаимодействии хинонов с полиметилметакрилатным радикалом роста (метод расчета B3P86/6-31G(d)) [106]

Хинон	Значения Е (кДж/моль) при направлении атаки радикала роста на хинон	
	$O^1$	$C^4$
35Q	-124	-15
36Q	-104	-42
Бензохинон-1,2	-131	-71
БХ	-98	-64

Таким образом, механизм полимеризации ММА в присутствии пространственно замещенного 36Q можно представить следующей схемой:



В.Б. Голубевым [107] высказано предположение о том, что предпочтение атаки макрорадикала на атом кислорода хинона объясняется электроноакцепторными свойствами полиметилметакрилатного радикала роста.

Таким образом, авторами [106] установлено, что 36Q позволяет осуществлять полимеризацию ММА в безгелевом режиме до высоких конверсий, однако достичь высокой степени контроля над ростом макроцепи не удалось, о чем свидетельствуют достаточно высокие значения параметров полидисперсности. Следует отметить, что 35Q в сочетании с алкилбораном способны осуществлять КРП по схеме [108]:



В настоящее время в качестве регуляторов радикальной полимеризации активно исследуются структурные аналоги *о*-хинонов - *о*-иминобензохиноны [109, 110]. В работе [109] объектами исследования служили следующие N-(арил)*о*-иминобензохиноны:


где R'=R"=Me (*A*), R'=Me, R"=Et (*Б*), R'=R"=Et(*B*), R'=R"=*i*-Pr (*Г*).

Установлено, что введение о-иминобензохинонов снижает скорость полимеризации ММА и приводит к уменьшению ММ ПММА и коэффициента полидисперсности, причем наблюдается тенденция: чем объемнее алкильные заместители в арильном фрагменте, тем ниже конверсия мономера за одинаковый промежуток времени полимеризации. Полидисперсность образцов ПММА в случае использования соединений Б-Г (схема 40) меньше, чем в случае с о-40). иминохиноном A (схема Анализ кинетических закономерностей полимеризации ММА в присутствии соединений А-Г (схема 40) показал, что эквимольное соотношение ДАК и о-иминохинонов А-В (схема 40) лишь несколько сглаживает гель-эффект и смещает его во времени, дальнейшее увеличение концентрации о-иминохинона не оказывает существенного влияния на скорость процесса. В случае же с *о*-иминохиноном  $\Gamma$  (схема 40) наблюдается практически полное ингибирование полимеризации ММА уже при эквимольном соотношении о-иминохинона и радикального инициатора.

При повышении температуры процесса до 70-90°С в случае соединений  $\boldsymbol{B}$ и  $\boldsymbol{B}$  (схема 40) гель-эффект проявляется при более высоких конверсиях, при использовании соединения  $\boldsymbol{\Gamma}$  (схема 40) гель-эффект вырождается, введение *о*иминохинона  $\boldsymbol{A}$  (схема 40) не оказывает существенного влияния на кинетические закономерности полимеризации ММА.

Влияние соединений *А-Г* (схема 40) на молекулярно-массовые характеристики ПММА также зависит от строения *о*-иминохинона и условий проведения процесса. Так, в случае использования соединений *А-В* (схема 40) наблюдается уширение унимодальных кривых ММР с ростом конверсии, которое более выражено в случае с соединением *А* (схема 40), имеющим менее объемные заместители в ароматическом кольце. *о*-Иминохинон *Г* (схема 40) позволяет получать полимеры с наиболее узким ММР, коэффициент полидисперсности при этом 1.2-1.4 [109]. Температура проведения процесса существенно влияет на зависимость ММ от конверсии. Так, при 50°С ММ полимеров линейно возрастает с конверсией, при 70°С для *о*-иминохинонов *Б-Г* (схема 40) линейная зависимость ММ от конверсии наблюдается независимо от их концентрации, в случае с *А* (схема 40) – лишь при его избытке.

В связи с тем, что *о*-иминохиноны являются структурными аналогами *о*бензохинонов, механизм взаимодействия макрорадикалов с *о*-иминохиноном можно представить схемой:



Наблюдаемый авторами [109] в ряде случаев линейный рост ММ с конверсией, высокий выход полимера и невысокие значения коэффициента полидисперсности позволяют предположить обратимость взаимодействия *о*-иминобензохинона с радикалом роста по схеме:



Таким образом, о-иминобензохиноны, в отличие от о-бензохинонов, способны осуществлять радикальную полимеризацию ММА в режиме обратимого ингибирования, эффективность о-иминобензохинонов как регуляторов полимеризации существенно зависит от размера заместителей в ароматическом фрагменте и условий проведения процесса. Так, в присутствии оиминохинонов **В** и **Г** (схема 40) удалось добиться высокой конверсии мономера и линейного роста MM с конверсией, при этом показатель полидисперсности находится в диапазоне 1.4-2.0.

В середине прошлого века J.C. Bevington [111] методом меченых атомов установил, что при полимеризации ММА, инициируемой ДАК, в присутствии БХ, полимер, образующийся за время индукционного периода, включает в себя один фрагмент БХ и два фрагмента инициатора. Предполагается, что происходит взаимодействие радикала роста с БХ с образованием феноксильного радикала, который в дальнейшем рекомбинирует с растущим полиметилметакрилатным радикалом:

направление 1



При полимеризации стирола образуются макромолекулы, включающие 1.70-1.85 молекул БХ и два фрагмента ДАК. Для других *п*-хинонов по данным F. Tüdős [112, 113] эта величина колеблется в пределах 1.35-3.08 и зависит от количества заместителей в кольце хинона и их взаимного расположения. Было установлено, что логарифм относительной реакционной способности *n*-хинонов по отношению полистирольным радикалам строгой К находится В прямолинейной зависимости ИХ окислительно-восстановительных OT потенциалов. По мнению авторов [112, 113], такая зависимость может наблюдаться только в случае перестройки хиноидной структуры в бензоидную, то есть только тогда, когда происходит присоединение полистирольного радикала по C=O связи *n*-хинона в соответствии с направлением 1 схемы 43.

Бинарные инициирующие системы, включающие борорганические соединения, инертны к ингибиторам хинонного типа, данный факт впервые был установлен авторами [114, 115] при проведении полимеризации ММА в присутствии Et<sub>3</sub>B и БХ. Показано, что увеличение концентрации органоборана при неизменном количестве БХ ведет к ускорению полимеризации [114-116]. Авторами [117, 118] исследована полимеризация ММА в присутствии ТББ и *n*-хинонов: БХ, 2,5-ДТББХ, ДХ, хлоранил, 9,10-антрахинон. Показано, что алкилборан снимает ингибирующее действие *n*-хинона по схеме:



Полиметилметакрилатный радикал присоединяется по С=О или С=С связи *п*-хинона, образуя стабильные кислородцентрированные радикалы, которые в отсутствии алкилборана ингибируют полимеризацию, а в присутствии алкилборана вступают в S<sub>R</sub>2-замещение на атоме бора молекулы алкилборана (схема 44). Методом УФ-спектроскопии было установлено, что в случае БХ и хлоранила образуются преимущественно хиноидные терминальные структуры (схема 44 (направление 2)), в случае 2,5-ДТББХ и ДХ – ароматические (схема 44 (направление 1)), для остальных *n*-хинонов обнаружены оба продукта. Авторами [117] было предложено использовать реакции, представленные на схеме 44, для определения путей взаимодействия радикалов роста с *n*-хинонами. Увеличение скорости полимеризации в присутствии системы алкилборан – *n*-хинон, что было установлено авторами [108] для системы алкилборан-35Q (схема 39), связано с дополнительным радикалообразованием ПО механизму обратимого ингибирования за счет ароматических фрагментов по схеме [119-121]:



Хиноидные структуры не являются МИ и обнаружены преимущественно в низкомолекулярной фракции [117, 118]. Способность полиметилметакрилатных радикалов присоединяться по C=C и C=O связи в присутствии алкилборана приводит к образованию «мертвого» полимера и, как следствие, к расширению ММР. В отличие от полиметилметакрилатных полистирольные радикалы взаимодействуют с радикалом роста только по С=О связи [112, 113], что значительно снижает выход «мертвого» полимера, полидисперсность в случае ПС значительно ниже [122], чем в случае ПММА [120], полученного в аналогичных условиях.

Реализация КРП открывает широкие возможности применения таких инициаторов в макромолекулярном дизайне. С использованием системы алкилборан – *n*-хинон и широкого круга мономеров получены статистические сополимеры [123-125], блок-сополимеры [126], градиентные сополимеры [127], привитые сополимеры [128].

# 1.4 Радикальная полимеризация с участием вердазильных и триазинильных радикалов

Известно, что 1,3,5-трифенилвердазил (ТФВ) способен присоединять углеродцентрированные радикалы, включая радикалы, полученные при распаде азоинициаторов, с образованием термически лабильных продуктов, распадающихся при 40°С и выше [129, 130]. Авторами [131] предпринята попытка использовать ТФВ в КРП стирола при температурах 60-80°С, однако она не увенчалась успехом. Поэтому позднее В. Yamada [132] осуществил полимеризацию стирола при 90°С и выше в режиме обратимого ингибирования в присутствии 2-(2-циано-2-пропил)-1,3,5-трифенил-1,2,5,6-тетрагидро-1,2,4,5тетразина (ЦПТФВ).



Установлено, что скорость полимеризации стирола при 110°C В присутствии ЦПТФВ оставалась практически постоянной и была несколько ниже скорости термической полимеризации стирола. Наблюдалось линейное увеличение ММ с конверсией для различных концентраций ЦПТФВ, что авторы обратимой [132] объясняют возможностью диссоциации связи C-N c последующей регенерацией стабильного радикала. Однако, коэффициент полидисперсности полученного ПС выше 1.5, поэтому авторы делают вывод о том, что в данных условиях ЦПТФВ не может проводить полимеризацию стирола в условиях обратимого ингибирования. Наличие цианопропильной группы и ТФВ было подтверждено с помощью метода ЯМР-спектроскопии. Содержание ТФВ в полимере независимо от содержания цианопропильной группы оставалось практически постоянным, и составляло около 40 %, соответственно, около 60 % полимерных цепей образовались путем бимолекулярного обрыва. Показано, что ЦПТФВ генерирует ТФВ при температуре выше 40°С, а аддукт ТФВ с полистирольным радикалом роста диссоциирует при 110°С. Авторы исследовали полимеризацию стирола в присутствии ЦПТФВ при температурах 90, 100 и  $120^{\circ}$ С, и определили, что ее закономерности схожи с полимеризацией при  $110^{\circ}$ С, при этом параметр полидисперсности оказался выше 1.8. Одной из возможных причин отсутствия контроля над молекулярно-массовыми характеристиками полимеров авторы считают разложение ТФВ, что приводит к избыточной концентрации цианопропильного радикала. Снижение концентрации ТФВ приводит к росту цепей, образующихся путем бимолекулярного обрыва, т.е. к образованию «мертвого» полимера.

Позднее [133] были предприняты неудачные попытки осуществления контролируемой полимеризации стирола и БА с использованием системы ПБ – вердазильный радикал (схема 47, *1А-1Г*). Например, при соотношении *1А* и ПБ (молярное соотношение 2.2:1) конверсия мономера составила 25 % за 1 час, максимальная конверсия составила 26 % за 2 часа, параметр полидисперсности находился в районе 1.7. Увеличение соотношения вердазильного радикала и ПБ до 2.7:1 привело к снижению скорости полимеризации до 21 % конверсии за 2 часа. Варьирование соотношения вердазильный радикал:ПБ не приводило к увеличению выхода полимера и снижению параметра полидисперсности, в связи с чем авторами было решено использовать одномолекулярные инициаторы *2А-2Г* (схема 47), аналогично использованию последних на основе нитроксилов в контролируемом синтезе полимеров.



где R, R'=Ph (*A*); R=Me; R'=Ph (*Б*); R=Me; R'=Et (*B*); R=Me; R'=H (*Г*)

Установлено, что при полимеризации стирола в присутствии соединения 2A (схема 47) после 6 часов проведения процесса в системе обнаруживается

неизрасходованный инициатор, что указывает на низкую скорость распада молекулы 2А (схема 47) при 130°С. Полимеризация протекает с высокой скоростью до высоких ММ, что авторы связывают с медленной рекомбинацией растущего радикала с вердазильным вследствие значительных стерических препятствий, создаваемых объемными фенильными заместителями, ЧТО приводит к потере контроля над процессом. Замена объемных фенильных заместителей R на метильные (2*Б*, схема 47) позволила провести полимеризацию стирола в контролируемом режиме при 125°C, инициатор полностью расходуется за первые 30 минут процесса полимеризации. В присутствии молекулы 2Б (схема 47) полимеризация БА также протекала в контролируемом режиме. Несмотря на относительно длительное время процесса (конверсия 40 % за 28 часов), ММР полимеров оставалось узким и унимодальным на протяжении всего процесса. Замена фенильного заместителя R' на этильный 2B (схема 47) привела к снижению скорости полимеризации стирола до 30 % конверсии за 5 часов по сравнению с конверсией 40 %, достигнутой в присутствии инициатора 2Б (схема 47), несмотря на это полидисперсность ПС оставалась в области 1.10. Напротив, скорость полимеризации БА в присутствии инициатора 2В практически не отличалась от таковой в присутствии 2Б (схема 47). Линейный рост ММ с конверсией, характерный для контролируемого процесса, зафиксирован в полимеризации стирола и БА в присутствии соединений 2Б и 2В (схема 47). Более высокая скорость полимеризации стирола была достигнута С использованием соединения  $2\Gamma$  (схема 47), не содержащего заместителя в положении 3 вердазильного радикала, так, за 7 часов полимеризации при 123°С конверсия мономера составила 60 %, при этом полидисперсность не превышала 1.10 на протяжении всего процесса. Впервые полимеризация БА в присутствии 133°C молекулы 2Г (схема 47) осуществлена при температуре И характеризовалась очень высокой скоростью. При снижении температуры процесса до 125°С процесс протекал с меньшей скоростью, достигнув конверсии

68 % за 8 часов. В начальные периоды полимеризации полидисперсность была высока, достигнув значения 1.54 к окончанию процесса. Дальнейшее снижение температуры до 115°C привело к значительному уширению ММР.

Авторами [134] исследована полимеризация стирола и БА в присутствии вердазильных инициаторов 2 с R = Me и R'= PhOMe, PhNO<sub>2</sub> наряду с 2*Б* и 2*Г* (схема 47). Установлено, что скорость полимеризации стирола снижается в порядке PhNO<sub>2</sub> < Ph < PhOMe. Полимеризация БА в присутствии инифертера, содержащего в положении 3 группу PhNO<sub>2</sub>, протекает с низкой скоростью (около 20 % за 70 часов). Инициатор, содержащий группу PhOMe в положении 3, позволил провести полимеризацию БА за 2 часа, MM и кинетика процесса возрастали линейно, полидисперсность высокая.

Поиск новых классов радикалов, структурно подобных классу вердазильных радикалов, может способствовать развитию КРП. Впервые Блаттером и Лукашевским [135] 1,2,4-бензотриазинильные полученные РБ структурно радикалы являются одним из таких классов. подобен вердазильным радикалам:



R=H (*A*); CF<sub>3</sub> (*B*); I (*B*); Br (*Г*); Cl (*Д*); Ph (*E*); Fur-2-yl (*Ж*); 4-PhC<sub>6</sub>H<sub>4</sub> (*3*) и др.

Помимо высокой стабильности, радикал Блаттера характеризуется магнитным поведением и способностью формировать полупроводниковый,

чувствительный к давлению комплекс переносом заряда с с тетрацианохинодиметаном. В работе [136] впервые исследована полимеризация стирола в присутствии 0.4 мол. % производных радикала Блаттера. ПС, полученный в присутствии радикала А (схема 48), характеризуется узким и MMP с полидисперсностью 1.17. Однако наблюдалось унимодальным значительное отклонение экспериментального значения ММ от теоретического, причем последнее примерно на треть было ниже для всех производных РБ, кроме **В** (схема 48), в присутствии которого наблюдалась большая теоретическая ММ и высокая полидисперсность (2.5). Авторы связывают такие различия с образованием in situ инифертера с достаточно низкой эффективностью. По окончании индукционного периода полимеризации стирола в присутствии радикала А (схема 48) наблюдалась линейная зависимость ММ от конверсии, концентрация радикала Блаттера во время реакции оставалась постоянной. Наблюдается расширение ММР с ростом конверсии, причем все кривые ММР начинаются в одной точке, что свидетельствует о некоторой доле полимера, не способного к продолжению цепи.

При введении радикала **Б** (схема 48) в полимеризацию стирола удалось достичь большей конверсии (34 %) по сравнению с другими аналогами, для которых конверсия не превышала 24 % за 6 часов. Полимеризация стирола в присутствии галогенсодержащих радикалов В, Г, Д (схема 48) протекала в неконтролируемом режиме с низкими выходами полимера. Данные противоречат предположениям авторов о том, что связь C-Hal в бензотриазинильном радикале Введение будет лабильна. объемных заместителей В структуру бензотриазинильного радикала синтезировать полистирол позволило c конверсией 16-24 % с узким ММР (1.05-1.27).

Позднее [137] была исследована полимеризация стирола при 125°С в присутствии ПБ и радикала *А* (схема 48), которая проходила в контролируемом режиме при низких конверсиях, экспериментально полученная ММ полимеров

хорошо согласовывалась с расчетной, наблюдалась низкая полидисперсность образцов ПС. Однако после 14 % конверсии мономера процесс стал неконтролируемым. Авторы [137] предложили использовать инифертер по аналогии с полимеризацией в присутствии нитроксильных радикалов, для которых использование одномолекулярного инициатора показало большую эффективность, нежели использование стабильного радикала. Синтезированы инициаторы состава:



R=H (*A*); R=OMe (**Б**); R=CN (*B*)

Незамещенный инициатор А (схема 49) позволил синтезировать ПС с высоким выходом (около 80 %) и низкой полидисперсностью (1.15-1.23). Кроме того, триазины А-В (схема 49) имеют хромофорные группы, для молекул А и Б (схема 49) максимум поглощения наблюдается при  $\lambda = 315$  нм, инициатор с электроноакцепторным заместителем –CN (**B**, схема 49) поглощает излучение в области  $\lambda = 430$  нм, что позволит обнаружить фрагмент инициатора на конце молекулярной цепи с помощью метода УФ-спектроскопии. Все синтезированные инициаторы способствовали протеканию контролируемой полимеризации стирола, кинетика процесса соответствует реакции первого порядка, концентрация стабильного радикала постоянна в течение всего процесса.

Интересен тот факт, что электронные эффекты групп, введенных в положение 3 триазина, не оказывают существенного влияния на кинетические закономерности процесса. Снижение температуры процесса до 110°С привело к заметному снижению скорости полимеризации стирола, но она также протекала в контролируемом режиме. С помощью одномолекулярных инициаторов удалось осуществить контролируемый синтез мультиблочных сополимеров, например, поли(стирол-*b*-4-виниланизола), получить сополимеры стирола с галогензамещенными стиролами, замещенными фенолами (таблица 2).

# Таблица 2.

Данные сополимеризации стирола с различными мономерами за 12 часов при 125°С в присутствии инициатора *А* (схема 49) [137].

Сомономер	Молярное соотношение	M <sub>n</sub> · 10 <sup>-</sup> 3	M <sub>w</sub> /M <sub>n</sub>
	стирол/сомономер		
	50/50	15.4	1.32
	10/90	15.5	1.38
Br	0/100	14.7	1.34
	50/50	12.5	1.27
	10/90	13.0	1.27
	0/100	12.2	1.47
Čl			
	50/50	21.3	1.24
	10/90	17.6	1.26
	0/100	19.3	1.26
1			
	50/50	13.0	1.35
	10/90	15.0	1.43
	0/100	15.3	1.47

Исследована гомополимеризация функциональных мономеров, представленных в таблице 2, в присутствии одномолекулярных инициаторов, так же наблюдались низкие параметры полидисперсности. Триазины показали хорошую эффективность в синтезе сополимеров стирола с БА и ММА.

Таким образом, разработка эффективных методов осуществления контролируемой полимеризации широкого круга мономеров остается актуальной задачей синтетической химии. Особый интерес представляет использование медиаторов полимеризации, способных проявлять активность на протяжении всего процесса, эффективно контролировать кинетические параметры процесса и молекулярно-массовые характеристики полимеров, минимизируя протекание побочных реакций.

Таким образом, изучение SFRP было и остается актуальной задачей синтетической химии. Исследование механизма полимеризации, определение влияния состава инициатора и мономерной композиции, условий на кинетические параметры процесса и свойства продуктов полимеризации является важной задачей фундаментальной химии. Разработка технологии новых полимерных материалов на основе фундаментальных создания исследований решает задачи прикладной химии. К настоящему времени получено значительное количество исследований отечественных и зарубежных авторов, посвященных SFRP. Предложены методики синтеза различных полимерных продуктов в присутствии широкого круга инициаторов SFRP. Некоторые примеры были приведены в литературном обзоре. Основой таких стабильный систем является радикал, который добавляется В полимеризующуюся композицию в индивидуальном виде, либо образуется in situ. Независимо от способа генерирования стабильного радикала полимеризация по механизму SFRP во всех случаях описывается одной схемой 1. В настоящей работе полимеризация стирола и алкил(мет)акрилатов осуществлялась в присутствии стабильных радикалов как индивидуальных соединений - радикалов

Блаттера, так и образующихся in situ при взаимодействии *n*-хинонов с радикалами роста.

#### ГЛАВА 2. Экспериментальная часть

#### 2.1 Подготовка исходных веществ

**Мономеры.** Органические мономеры ММА, БМА, БА и стирол очищали от ингибитора многократным промыванием 10 %-ным водным раствором щёлочи (едкого натра), затем дистиллированной водой до нейтральной реакции, сушили над сульфатом натрия и перегоняли при пониженном давлении, собирая фракцию с температурой кипения 25°C/2.93 кПа (MMA), 41°C/2.53 кПа (БМА) и 47°C/1 кПа (БА), 52-54°C/4.3 кПа (стирол).

**Растворители.** Пиридин (Ру), четыреххлористый углерод (CCl<sub>4</sub>), этанол (EtOH), хлористый метилен (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>), петролейный эфир, хлороформ, бензол, тетрагидрофуран (ТГФ), метил-*трет*-бутиловый эфир, гексан, ацетон, этилацетат и другие органические растворители, используемые при проведении экспериментов, очищали по общепринятым методикам [138, 139].

**Инициаторы.** ДАК очищали перекристаллизацией из метил-*трет*бутилового эфира, сушили до постоянной массы при пониженном давлении. Хранили в холодильнике, чистоту контролировали методом <sup>1</sup>Н ЯМРспектроскопии.

Синтез БХ. Растворяли 11 г (0,1 моль) гидрохинона в 200 мл дистиллированной воды. Затем при непрерывном охлаждении приливали 5,5 мл концентрированной серной кислоты и добавляли 28 г бихромата калия. Смесь охлаждали до 10°С. Образовавшиеся кристаллы *n*-бензохинона отфильтровывали на воронке Бюхнера, промывали холодной водой. Фильтрат 6 раз экстрагировали бензолом по 10 мл. Бензольные вытяжки соединяли с ранее собранными кристаллами хинона, полученный раствор сушили хлористым кальцием и отфильтровывали. Фильтрат концентрировали отгонкой бензола на водяной бане. Из концентрированного раствора при охлаждении выпадали кристаллы

хинона, которые отфильтровывали и высушивали при пониженном давлении, т. пл. 116°С (Литературные данные 115,7°С [139]). Выход составил 67 %.

Синтез 2,5-ДТББХ. В круглодонную трехгорлую колбу емкостью 250 мл помещали 12,125 г (0,1102 моль) гидрохинона, 51,7 мл (0,2204 моль) третбутилового спирта и 30,0626 г (0,5297 моль) безводного ZnCI<sub>2</sub>. При нагревании на водяной бане смесь интенсивно перемешивали. После охлаждения реакционную смесь разбавляли 2 л дистиллированной воды, отфильтровывали. Выделившиеся кристаллы сушили на воздухе. 2,5-Ди-*трет*-бутилгидрохинон представляет собой желто-белые блестящие кристаллы. Температура плавления 204°C. Выход составил 66 %.

3,1355 г (0,0141 моль) 2,5-Ди-*трет*-бутилгидрохинона растворяли в 29,7 мл ледяной уксусной кислоты, добавляли 3,7 мл концентрированной азотной кислоты. Смесь прогревали до прекращения выделения оксидов азота. После охлаждения прибавляли 100 мл дистиллированной воды, экстрагировали эфиром. Объединенные эфирные вытяжки сушили Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Эфир отгоняли при пониженном давлении. 2,5-ДТББХ представляет собой кристаллы светложелтого цвета. Температура плавления 152-153°С. Выход составил 51 %.

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 ("Aldrich") использовали без предварительной очистки, НХ ("Реахим") очищали перекристаллизацией из петролейного эфира, высушивали до постоянной массы.

Исходные вещества, используемые для синтеза РБ. Фенилгидразин очищали перекристаллизацией из смеси петролейный эфир/бензол. Бензоил хлорид очищали двукратным промыванием холодным 5 %-ным раствором NaHCO<sub>3</sub> порциями по 17 мл, сушили над хлористым кальцием и перегоняли при атмосферном давлении (т. кип. 197°С), затем перегоняли при пониженном давлении (85°С/0.43 кПа), анилин (PhNH<sub>2</sub>) сушили над твердым гидроксидом калия, перегоняли при пониженном давлении (77°С/2.04 кПа), хлорид фосфора

(V) (PCl<sub>5</sub>) ("Aldrich"), фенол, 1,8-диазабицикло[5.4.0]ундец-7-ен (DBU), Pd/C, триэтиламин (Et<sub>3</sub>N) использовали без предварительной очистки.

Синтез РБ. РБ получали по схеме 50. На первой стадии происходит конденсация 0,049 моль фенилгидразина, растворенного в 39 мл пиридина, с 0,049 моль бензоил хлорида при комнатной температуре в течение 48 часов с получением N'-фенилбензогидразида (I), выход продукта 55 % [140]. На второй 0,025 *N*'-фенилбензогидразида N'стадии моль превращали в фенилбензогидразоноил хлорид (II) действием 0,0275 моль хлорида фосфора (V) в 71,5 мл четыреххлористого углерода при кипячении в течение 3 часов, а затем 0,13 моль фенола, растворенного в 35,7 мл четыреххлористого углерода при 0°С в течение 1 часа, выход продукта 32 % [140]. *N*,*N*'-дифенилбензогидразонамид (III) получали действием на 6,0 ммоль *N*-фенилбензогидразоноил хлорида (II) в 3,1 мл этанола 6,0 ммоль анилина и 7,1 ммоль триэтиламина в 1,5 мл этанола при кипячении в течение 2 часов, выход продукта 36 % [141]. Полноту протекания реакции контролировали тонкослойной хроматографией. Продукт (III) выделяли колоночной хроматографией на силикагеле, элюент: метил-трет-бутиловый эфир/петролейный эфир 1:8 Продукт последней стадии - 1,3-дифенил-1,4дигидро-1,2,4-бензотриазинильный радикал (IV) синтезировали, действуя на 1,1 ммоль *N*,*N*'-дифенилбензогидразонамида (III) в 2,2 мл хлористого метилена 0,11 ммоль DBU и 0,017 ммоль Pd/C при комнатной температуре в течение 3 часов, выход продукта 82 % [137]. РБ был охарактеризован методами МАЛДИ массспектрометрии, УФ-, ИК-спектроскопии [142]. 1,3-дифенил-1,4-дигидро-1,2,4бензотриазинильный радикал представляет собой черные игольчатые кристаллы, инертные к воздуху. Полноту протекания реакции контролировали тонкослойной хроматографией. РБ выделяли колоночной хроматографией на силикагеле, элюент: метил-*трет*-бутиловый эфир/петролейный эфир 1:4.



Синтез ТББ. К полученному из 24,0 г (1,0 моль) магния и 105,5 мл (1,0 моль) бромистого бутила реактиву Гриньяра в эфире добавляли по каплям 41 мл (0,33 моль) эфирата трехфтористого бора в виде 50%-ного раствора в эфире. Процесс проводили в атмосфере аргона. После этого разделившуюся на два слоя реакционную массу кипятили 1 час и выдерживали в течение 5 часов при комнатной температуре. За это время нижний слой затвердевал. Эфирный слой, содержащий ТББ, декантировали и отгоняли растворитель. ТББ перегоняли при пониженном давлении, собирая фракцию 90-93°С/8 мм рт.ст. Выход ТББ составил 60%. Хранили в вакуумированных запаянных ампулах [143].

#### 2.2 Приготовление образцов и проведение полимеризации

**Первичная полимеризация.** Полимеризационную смесь готовили в ампуле растворением необходимых количеств радикального инициатора, *n*хинона или РБ в мономере, смесь дегазировали трёхкратным перемораживанием до остаточного давления 0.13 Па. Для проведения полимеризации в присутствии алкилборана использовали 6 %-ный раствор ТББ в гексане. Помещали его в вакуумную бюретку. С помощью нее осуществляли дозировку раствора ТББ непосредственно в ампулу, в которой проводили полимеризацию. В одну ампулу помещали расчетные количества ДАК, *n*-хинона и мономера. Смесь дегазировали

многократным перемораживанием в вакууме. В другую ампулу добавляли из бюретки необходимое количество гексанового раствора ТББ, гексан отгоняли при пониженном давлении. Ампулу отпаивали и помещали в термостат при заданной температуре. При достижении нужной конверсии ампулы извлекали из термостата и охлаждали жидким азотом. Полученные полимеры очищали двукратным переосаждением осадителем из растворителя и сушили в вакууме до постоянной массы при комнатной температуре. В качестве растворителей для ПММА, ПС и блок-сополимера ПС и ПММА (ПС-b-ПММА) использован хлороформ, для ПБА и полибутилметакрилата (ПБМА) – бензол; осадители: для ПС и ПС-b-ПММА – изопропиловый спирт, для ПММА – петролейный эфир, для ПБА и ПБМА – этиловый спирт. Конверсию мономеров определяли гравиметрически по формуле:

Конверсия= 
$$\frac{m_1}{m_2} \cdot 100 \%$$

где  $m_1$  и  $m_2$  – массы полимера и мономерной смеси соответственно.

Пост-полимеризация и блок-сополимеризация. Раствор МИ в мономере помещали в ампулу, смесь дегазировали трёхкратным перемораживанием до остаточного давления 0.13 Па. Ампулу отпаивали и помещали в термостат при заданной температуре. При достижении нужной конверсии ампулы извлекали из термостата и охлаждали жидким азотом. Полученные полимеры очищали двукратным переосаждением осадителем из растворителя и сушили в вакууме до постоянной массы при комнатной температуре. Конверсию мономеров определяли гравиметрически.

Экстрагирование полимеров. Блок-сополимеры очищали от МИ методом селективного экстрагирования в аппарате Сокслета метил-*трет*-бутиловым эфиром в течение 40 часов.

### 2.3 Методы исследования

**УФ-спектроскопия.** Образцы ПС, ПММА, *n*-хинонов и РБ растворяли в хлороформе, ПБМА и ПБА – в этилацетате, рабочая концентрация составила 20 мг в 4 мл растворителя. Спектры регистрировали на спектрометре "Shimadzu UV-1800" в диапазоне длин волн 190-1100 нм.

**ЯМР-спектроскопия.** Спектры ЯМР <sup>1</sup>Н и <sup>13</sup>С зарегистрированы в CDCl<sub>3</sub> на спектрометре Agilent DD2 400 NB на рабочих частотах 400 и 101 МГц соответственно при 25°С. Состав блок-сополимеров стирола и ММА определяли методом <sup>1</sup>Н ЯМР-спектроскопии из соотношения интенсивностей характеристических протонов. Расчет проводили по формуле [144]:

$$F_s = \frac{3I_{Ph}}{3I_{Ph} + 5I_{OCH}}$$

где  $I_{Ph}$  и  $I_{OCH3}$  – интенсивности пиков фенильных и метокси-звеньев,  $F_s$  – мольная доля стирола в сополимере.

Гель-проникающая хроматография. Анализ молекулярно-массовых характеристик полимеров проводили методом ГПХ в ТГФ при 40°С со скоростью потока элюента 0.7 мл/мин на жидкостном хроматографе Prominence LC-20VP "Shimadzu" с колонками Tosoh Bioscience, наполненными полистиролдивинилбензольным гелем с размером пор  $1 \times 10^5$  и  $1 \times 10^4$  Å. В качестве детектора использовали дифференциальный рефрактометр и УФ-детектор при длине волны  $\lambda$ =254 нм. Хроматограммы обрабатывали с помощью программного обеспечения "LCsolution". Для калибровки применяли узкодисперсные стандарты ПС и ПММА.

Времяпролетная масс-спектрометрия (MALDI-TOF). МАЛДИ массспектры ПС регистрировали на времяпролетном МАЛДИ масс-спектрометре Bruker Microflex LT в линейном режиме. В качестве матрицы был использован транс-2-[3-(4-трет-бутилфенил)-2-метил-2-пропенилиден] малонитрил, катионизирующий агент – ацетат серебра. Пробу готовили смешением растворов в ТГФ полимера, матрицы и катионизирующего агента и наносили на подложку из нержавеющей стали. Массовое соотношение реагентов – 5:25:1 соответственно. Для калибровки прибора применяли узкодисперсные стандарты на основе ПС.

### ГЛАВА 3. Результаты и их обсуждение

# 3.1 Исследование особенностей полимеризации стирола в присутствии радикала Блаттера

Как упоминалось в литературном обзоре, для полимеризации стирола в присутствии РБ установлен механизм SFRP [136], однако конверсия мономера не превышает 20 %, а полученный ПС содержит незначительную долю «мертвого» полимера. Использование инифертера [137] на основе РБ позволило значительно повысить выход полимера. Достичь высоких конверсий возможно также при совместном введении в полимеризующуюся массу РБ и ПБ [137], но механизм SFRP при этом установлен лишь на начальных стадиях полимеризации. Авторы не приводят объяснение данного факта. Вероятно, при температуре 125°С распад ПБ преимущественно происходит с образованием нестабильных фенильных радикалов, которые при акцептировании РБ дают аддукт, не проявляющий свойств инифертера. Мы полагаем, что замена ПБ на ДАК, способный к образованию более стабильных цианизопропильных радикалов, позволит осуществить полимеризацию стирола в присутствии РБ по механизму SFRP. Предполагается, что использование радикального азоинициатора в совокупности с РБ будет иметь подобное инифертерам действие, поскольку частично позволит снять ингибирующее действие стабильного радикала и, тем самым, значительно повысить конверсию мономера.

Самоинициированная полимеризация стирола в присутствии 0.4 мол. % РБ различного строения была подробно изучена в работе [136], в которой синтез ПС проводили в круглодонной колбе при 125°С в атмосфере азота, конверсию определяли гравиметрически. В настоящей работе синтез ПС при 125°С в присутствии 0.4 мол. % РБ был воспроизведен в деаэрированных ампулах (рис. 1а, кривая *1*). Уменьшение концентрации РБ (рис. 1а, кривая *2*) снижает скорость полимеризации и увеличивает индукционной период.



**Рис. 1.** Кинетические кривые полимеризации стирола при 125°С без инициатора (а), инициируемой 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).

Полимеризация стирола, инициируемая 0.1 мол. % ДАК, характеризуется большей скоростью (рис. 1б, кривая 4) по сравнению с самоинициированной (рис. 1а, кривая 3), введение 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). Скорость полимеризации стирола в присутствии 0.4 мол. % РБ (рис. 1б, кривая 1) выше, чем в присутствии 0.25 мол. % РБ (рис. 1б, кривая 2), что наблюдается и при самоинициированной полимеризации (рис. 1а, кривые 1 и 2). Можно предположить, что использование радикального инициатора способствует

увеличению количества инициирующих радикалов сравнению ПО С самоинициированной полимеризацией, что приводит к снижению ингибирующего действия РБ и отсутствию индукционного периода (рис. 16, кривые 1, 2). Таким образом, изменение кинетики полимеризации в зависимости от концентрации стабильного радикала и ДАК характеризует РБ как слабый ингибитор.

Ингибирующее действие радикалов Блаттера основано на их способности улавливать радикалы роста с образованием устойчивых продуктов, которые при повышенных температурах могут обратимо гомолитически диссоциировать, тем самым способствуя протеканию КРП:



Исследована полимеризация стирола в присутствии 0.1 мол. % ДАК и 0.25 мол. % РБ при температурах 85 и 105°С. Установлено, что при данных температурах рост конверсии не наблюдается. По-видимому, таких температур недостаточно для реализации реакций по схеме 51. Увеличение процента конверсии мономера идет лишь при температуре 125°С.

Все образцы ПС, синтезированного при различных концентрациях РБ, в том числе в присутствии ДАК, имеют  $M_n$  меньше (рис. 2 и 3)  $M_n$  полимеров, синтезированных в отсутствие ингибитора, которые составляют  $1.7 \cdot 10^5$  для самоинициированной полимеризации стирола и  $0.7 \cdot 10^5$  в случае полимеризации, инициируемой ДАК, при этом дисперсия по ММ находится в пределах 1.1-1.5.

Имеется тенденция к сужению MMP при уменьшении концентрации PБ (рис. 2), которая усиливается в случае использования ДАК (рис. 3).



**Рис. 2.** Эволюция кривых ММР ПС, синтезированного в присутствии 0.4 мол. % (а), 0.25 мол. % (б) РБ, с конверсией 6.3 % (*1*а), 18.7 % (*2*а), 28.6 % (*3*а), 4.6 % (*1*б), 12.5 % (*2*б), 21.9 % (*3*б), 28.8 % (*4*б).



**Рис. 3.** Эволюция кривых ММР ПС, синтезированного в присутствии 0.4 мол. % РБ и 0.1 мол. % ДАК (а), 0.25 мол. % РБ и 0.1 мол. % ДАК (б), 0.1 мол. % РБ и 0.1 мол. % ДАК (в), с конверсией 10.3 % (*1*a), 15.5 % (*2*a), 19.8 % (*3*a), 38.5 % (*4*a), 9.5 % (*1*б), 16.6 % (*2*б), 31.1 % (*3*б), 22.5 % (*1*в), 41.8 % (*2*в), 74.2 % (*3*в).

Все представленные на рис. 2 и 3 кривые ММР отвечают закономерностям SFRP (Схема 51), однако во всех случаях сохраняется низкомолекулярная фракция, что авторы [136] связывают с наличием некоторой доли «мертвого»

полимера. Наблюдается характерный для SFRP линейный рост M<sub>n</sub> с глубиной превращения (рис. 4), однако данная зависимость не пересекает начало координат. Это связано с тем, что для реализации КРП требуется образование олигомерного аддукта радикала роста с РБ, который является МИ (Схема 51).



**Рис. 4.** Зависимость  $M_n$  от конверсии образцов ПС, синтезированных при 125°C в присутствии РБ с концентрацией 0.4 мол. % (*1*), 0.25 мол. % (*2*); в присутствии 0.1 мол. % ДАК и РБ с концентрацией 0.4 мол. % (*3*), 0.25 мол. % (*4*) и 0.1 мол. % (*5*).

Чем выше концентрация исходного РБ, тем большее количество МИ образуется в соответствии со схемой 51. Предполагается, что увеличение концентрации РБ с 0.25 до 0.4 мол. % (рис. 1, кр. 2 и 1 соответственно) способствует образованию большего количества МИ и, как следствие, увеличению скорости процесса.

Встраивание РБ в полимерную цепь подтверждали методом УФспектроскопии (рис. 5). УФ-спектр РБ (рис. 5, кривая 1) содержит полосы поглощения 271, 322, 372, 429 и 494 нм [142]. УФ-спектр ПС (рис. 5, кривая 2), синтезированного в присутствии РБ, содержит те же полосы поглощения, однако значительно изменяется соотношение их интенсивностей. Иными словами, электронные переходы, обусловливающие появление полос поглощения 322, 372, 429 и 494 нм сохраняются как в спектре индивидуального соединения, так и встроенного в полимерную цепь. Однако экстинкция этих полос определяется вероятностью электронных переходов и зависит от разности поляризуемости основного и возбужденного состояния молекул. Это означает, что интенсивности полос поглощения при равных значениях концентрации должны зависеть от внешнего окружения. Действительно, в спектрах индивидуального и встроенного РБ наблюдается разная интенсивность описанных полос друг относительно друга. Причем эта разность возрастает в более коротковолновой области спектра из-за влияния реакционного центра, описанного выше. Отдельно следует отметить динамику изменения полосы 271 нм - эта полоса является «бензольной» (<sup>1</sup>L<sub>b</sub> по Платту) полосой, отвечающей за переходы внутри бензольного кольца. Влияние заместителей в кольце вызывает ее батохромный сдвиг. Наличие заместителей разного типа приводит либо к уширению, либо к появлению сложной структуры, что и наблюдается в эксперименте. УФ-спектр маточного раствора после переосаждения полимера (рис. 5, кривая 3) 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. 5.** УФ-спектры хлороформенных растворов РБ (*1*), ПС (коверсия 12.5 %), синтезированного полимеризацией стирола в присутствии 0.25 мол.% РБ (*2*) и маточного раствора после переосаждения ПС (*3*).

Таким образом, все полученные экспериментальные данные свидетельствуют о встраивании РБ в полимерную цепь. Однако данные УФспектроскопии не дают ответ на вопрос о том, все ли цепи содержат РБ в своем составе. Для ответа на этот вопрос проведено исследование методом времяпролетной МАЛДИ масс-спектрометрии. На рисунке 6 представлен типичный масс-спектр для всех полученных полимеров. Спектр представлен двумя основными сериями сигналов, отстоящих друг от друга на 104 единицы, что соответствует звену стирола. Сигнал при 3273.0 Да соответствует макрокатиону, отвечающему «спящим» цепям, состоящему из остатка ДАК, 27 звеньев стирола, РБ и катиона серебра (расчет 3272.3):

$$(H_{3}C)_{2}C \leftarrow CH_{2}-CH \rightarrow N \qquad N-Ph Ag \qquad (52)$$

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. Предположительно, фрагментация осуществляется по следующей схеме, приводя к образованию макрокатионов, содержащих аминогруппу на конце цепи:



Подобные процессы фрагментации в условиях масс-спектрометрии хорошо известны для замещенных имидазолов [145]. Значение m/z для указанного катиона, состоящего из остатка ДАК, 29 звеньев стирола, аминогруппы и атома серебра составляет 3211.3, что хорошо соотносится со значением m/z, наблюдаемым в спектре.



**Рис. 6.** Спектр МАЛДИ ПС, синтезированного при 125°С в присутствии 0.1 мол. % ДАК и 0.25 мол. % РБ.

Таким образом, проведенные масс-спектрометрические исследования полученных образцов показали, что основная часть образующихся цепей содержит на концах РБ, доля «мертвого» полимера при этом незначительна.

Одним из главных признаков контролируемой полимеризации является способность полученных полимеров возобновлять полимеризацию при добавлении новой порции мономера. Для осуществления пост-полимеризации использовали образцы ПС, характеристики и обозначения которых представлены в таблице 3.

69

## Таблица 3.

Состав инициатора	Обозначение МИ	P, %	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	MИ I	30.1	17	25	1.49
0.25 мол. % РБ	МИ II	28.8	23	34	1.46
0.1 мол. % ДАК; 0.1 мол. % РБ	MИ III	41.8	42	48	1.15
0.1 мол. % ДАК; 0.25 мол. % РБ	MИ IV	32.2	25	33	1.32

Характеристики МИ, полученных полимеризацией стирола при 125°C в присутствии РБ

Все использованные МИ (табл. 3) проявляют способность к реинициированию, о чем свидетельствует увеличение конверсии и ММ (табл. 4). ММР пост-полимеров сдвигается в сторону более высоких ММ (рис. 7, кривые 2 и 3) по сравнению с ММР МИ (рис. 7, кривая *1*).

### Таблица 4.

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

МИ	Время, ч	P, %	$P/P_0$	M <sub>n</sub> ×10 <sup>-3</sup>	M <sub>w</sub> ×10 <sup>-3</sup>	$M_w/M_n$
	2	23.6	4.9	84	146	1.73
МИІ	4	43.0	9.0	109	183	1.68
	2	19.1	4.0	92	209	2.27
МИШ	4	46.9	9.8	132	283	2.14
MIA III	2	36.3	7.6	107	180	1.68
	4	47.4	9.9	122	250	2.05
	2.67	37.8	7.9	87	173	2.00
	4	44.5	9.3	110	220	2.00



**Рис. 7.** ММР МИ (*1*) и пост-полимеров, полученных за 2 (*2*) и 4 (*3*) часа. МИ I (а), МИ II (б), МИ III (в), МИ IV (г), ПС, синтезированного в отсутствии МИ (*4*).

Прослеживается тенденция увеличения выхода и ММ пост-полимера при уменьшении концентрации РБ в МИ (табл. 4). Полидисперсность пост-полимеров по сравнению с МИ увеличивается (табл. 4), что связано с его неполным расходованием (рис. 7, кривые 2 и 3), однако с глубиной превращения постполимера ММР сужается, кроме случая с МИ III. Вероятно, в последнем случае высока доля «мертвого» полимера, что логично связано с малым содержанием РБ в МИ.

Способность ПС, полученного в присутствии РБ, к реинициированию была изучена также в синтезе ПС-b-ПММА. Так, МИ III (табл. 5) позволяет синтезировать ПС-b-ПММА, о чем свидетельствуют изменения ММ полимера и ММР (табл. 5, рис. 8).



**Рис. 8.** ММР МИ III (*1*) и ПС-b-ПММА, полученных за 0.5 (*2*) и 1 (*3*) часа, ПММА, синтезированного в отсутствии МИ (*4*).

### Таблица 5.

Данные синтеза ПС-b-ПММА при 125°С в присутствии 5 масс. % МИ III.  $P_0 =$  начальная конверсия, обусловленная концентрацией МИ (4.8 %)

t, ч	P, %	P/P <sub>0</sub>	M <sub>n</sub> ×10 <sup>-3</sup>	M <sub>w</sub> ×10 <sup>-3</sup>	$M_w/M_n$
0.5	9.3	1.9	58	97	1.66
1.0	12.3	2.6	63	174	1.80

ММР в процессе синтеза ПС-b-ПММА приобретает бимодальный характер (рис. 8, кривые 2 и 3). Низкомолекулярная мода относится к МИ III (рис. 8, кривая 1), высокомолекулярная – к блок-сополимеру. С ростом глубины превращения низкомолекулярная мода уменьшается, а высокомолекулярная увеличивается и сдвигается в сторону больших ММ. Полученный полимер нельзя отнести к
продукту термополимеризации MMA, так как MM его на порядок больше (рис. 8, кривая 4).

Следует отметить, что полимеризация ММА и БА в присутствии 0.1 мол. % ДАК и 0.25 мол. % РБ при 125°С не проходит, увеличение процента конверсии не наблюдается. По мнению авторов [146], акриловые и метакриловые мономеры не способны к полимеризации в присутствии нитроксильных радикалов, что связано с протеканием необратимой реакции диспропорционирования между нитроксилом и растущим радикалом. С другой стороны, авторы [147] считают, что в случае акрилатов и метакрилатов константа равновесия диссоциации аддукта полимер-нитроксил имеет низкое значение, чем и объясняется неспособность данных мономеров к SFRP. В работе [148] приведены данные ЭПР-исследований концентрации нитроксила в процессе полимеризации ММА, которые показали, что, в сравнении со стиролом, концентрация свободного нитроксила при полимеризации ММА в несколько сотен раз выше. Наблюдаемый для MMA «гипер» выраженный эффект накопления стабильных радикалов (эффект Фишера) авторы считают основной причиной низкой конверсии ММА в присутствии нитроксилов. По нашему мнению, РБ в случае акрилатов и метакрилатов может действовать аналогично нитрокисльным радикалам, чем и объясняется неспособность данных мономеров к полимеризации.

Таким образом, самоинициированная полимеризация стирола в присутствии РБ при 125°С протекает по механизму обратимого ингибирования (схема 51) и сопровождается индукционным периодом, во время которого формируется МИ [149]. При 85 и 105°С полимеризация стирола не протекает. 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, что подтверждается УФ-спектроскопией, при этом почти все полимерные цепи по данным МАЛДИ масс-

спектрометрии содержат на конце РБ, что свидетельствует лишь о незначительной доле «мертвого» полимера. Все полученные образцы ПС проявляют активность в процессах реинициирования, синтезе пост-полимеров и блок-сополимеров. Полимеризация ММА и БА в присутствии 0.1 мол. % ДАК и 0.25 мол. % РБ при 125°С не проходит.

### 3.2 Полимеризация алкил(мет)акрилатов в присутствии *п*-хинонов

Как обзоре, описано в литературном некоторые о-хиноны при образовании полимеризации MMA участвуют в ΜИ контролируемой радикальной полимеризации. *n*-Хиноны (схема 43) взаимодействуют с радикалами роста аналогично о-хинонам (схема 38). о-Хиноны [108] и п-хиноны [117, 119, 120, 122-128, 150] совместно с алкилборанами способны осуществлять КРП широкого круга мономеров. Исследование влияния концентрации *n*-хинона на скорость полимеризации ММА в присутствии алкилборана показало, что даже В избытке *n*-хинона скорость полимеризации остается выше скорости неингибированного процесса [117]. Все эти факты позволяют предположить протекание КРП некоторых мономеров в присутствии *n*-хинонов. Нами впервые предпринята попытка выявления закономерностей КРП в полимеризации алкил(мет)акрилатов в присутствии *n*-хинонов без участия алкилборана. Как обзоре, взаимодействие упоминалось литературном растущего В полиметилметакрилатного радикала с *n*-хиноном проходит по схеме:

направление 1



направление 2

При внедрении в цепь лабильной С-О связи становится возможной реализация КРП по механизму обратимого ингибирования по схемам 55 и 56, что наблюдали в работе [106] для *о*-хинонов.



Выбор мономера и *n*-хинона для установления возможности протекания КРП определялся кругом исследований, проведенных в данной области к настоящему времени. Принято решение в качестве мономера использовать ММА, т.к. для него более полно изучена возможность протекания КРП в присутствии алкилборанов [120].

Для выбора *n*-хинона была исследована начальная скорость полимеризации ММА в присутствии 0,25 мол. % некоторых *n*-хинонов: ДХ, 2,5-ДТББХ, НХ, 2,3диметил-*n*-бензохинон, 2,6-диметил-*n*-бензохинон, метил-*n*-бензохинон, 2,6дихлор-*n*-бензохинон, 2,3-дихлор-5,6-дициано-*n*-бензохинон. Как видно из рисунка 9, ингибирующее действие *n*-хинона сильно зависит от его строения. При этом, чем более пространственно затруднен *n*-хинон, тем более слабым ингибитором он является. Концентрация используемого *n*-хинона в 2,5 раза превышает концентрацию радикального инициатора и значительно превышает (в ~ 25 раз) концентрацию хинона, используемую в работе [111]. В целом, при полимеризации ММА *n*-хиноны выступают замедлителями процесса.



**Рис. 9.** Начальные участки кинетических кривых полимеризации ММА при 60°С, инициируемой 0,1 мол. % ДАК, в отсутствии хинона (1), в присутствии 0,25 мол. % ДХ (2), 2,5-ДТББХ (3), НХ (4), 2,3-диметил-*n*-бензохинона (5), 2,6- диметил-*n*-бензохинона (6), метил-*n*-бензохинона (7), 2,6-дихлор-*n*-бензохинона (8), 2,3-дихлор-5,6-дициано-*n*-бензохинона (9).

Для дальнейших исследований был выбран пространственно замещенный 2,5-ДТББХ, так как в его присутствии скорость полимеризации ММА остается достаточно высокой, но ниже скорости неингибированного процесса, что указывает на заметное участие данного соединения в полимеризации. Кроме того, в присутствии *о*-хинонов именно с трет-бутильными заместителями наблюдались признаки КРП в полимеризации ММА [106]. Проведено детальное исследование полимеризации ММА в присуствии ДАК и широкого диапазона концентраций 2,5-ДТББХ, установлены оптимальные условия проведения процесса [151].

Введение 2,5-ДТББХ в полимеризацию ММА снижает скорость процесса (рис. 10, кривые 2-4) по сравнению со скоростью неингибированной полимеризации (рис. 10, кривая 1), что логично связано с ингибирующим действием *n*-хинона. С увеличением концентрации 2,5-ДТББХ скорость полимеризации снижается (рис. 10, кривые 2-4). При концентрациях *n*-хинона 0.15 и 0.25 мол. % (рис. 10, кривые 2, 3) достигаются глубокие конверсии ММА. Использование 0.25 и 0.50 мол. % *n*-хинона (рис. 10, кривые 3, 4) способствует вырождению гель-эффекта.



**Рис. 10.** Кинетические кривые полимеризации ММА в присутствии 0.1 мол. % ДАК и 2,5-ДТББХ (мол. %): 0 (*1*); 0.15 (*2*); 0.25 (*3*); 0.5 (*4*) при 60°С.

Отсутствие самоускорения процесса может быть связано с тем, что введение в полимеризацию слабого ингибитора заменяет реакции квадратичного обрыва на взаимодействие макрорадикалов с молекулами ингибитора, такой

эффект положен в основу метода "слабого ингибирования" [152], применяемого для снятия гель-эффекта. С другой стороны, безгелевый режим характерен для КРП [153]. Вероятно, при использовании 2,5-ДТББХ в полимеризации ММА имеют место оба фактора, следствием действия которых является вырождение гель-эффекта.

Изменение M<sub>n</sub> при 0.25 мол. % (рис. 11, кривая 3) и 0.50 мол. % 2,5-ДТББХ (рис. 11, кривая 4) незначительно. Линейный рост M<sub>n</sub> с глубиной превращения, характерный для КРП, наблюдается при минимальной концентрации *n*-хинона – 0.15 мол. % (рис. 11, кривая 2), однако, даже в этом случае прямая не пересекает начало координат, а полидисперсность 1.9-2.2.



**Рис. 11.** Зависимость M<sub>n</sub> ПММА от конверсии ММА при его полимеризации в присутствии 0.1 мол. % ДАК и 2,5-ДТББХ (мол. %): 0.15 (*1*); 0.25 (*2*); 0.5 (*3*) при 60°С.

Таким образом, все экспериментальные результаты, полученные для первичной полимеризации ММА в присутствии 2,5-ДТББХ, можно отнести как к КРП, так и к полимеризации в присутствии слабого ингибитора.

В соответствии с приведенной схемой 54, полиметилметакрилатный радикал роста может реагировать с 2,5-ДТББХ по двум направлениям [117] по С=О (схема 54, направление 1) и С=С (схема 54, направление 2) связи *n*-хинона, затем происходит обрыв цепи за счет взаимодействия стабильного кислородцентрированного радикала с другим радикалом роста [111].

Образцы ПММА, синтезированные при участии 0.25 мол. % 2,5-ДТББХ, были проанализированы методом УФ-спектроскопии (рис. 12). В спектре полимера наблюдается полоса поглощения с максимумом 285 нм (рис. 12, кривая 2), которую можно отнести к сопряженной карбонильной группе, отличной от карбонильной группы исходного *n*-хинона (рис. 12, кривая *1*). Такое преобразование карбонильной группы возможно при встраивании 2,5-ДТББХ в полимерную цепь по С=С связи в соответствии со схемой (схема 54, направление 2). Полосы поглощения в области 250-260 нм (рис. 12, кривая 2) можно отнести к ароматическим структурам, которые образуются в результате встраивания 2,5-ДТББХ по С=О связи (схема 54, направление 1). Следовательно, для данного *n*хинона реализуются оба направления реакции (схема 54, направления 1 и 2), что было показано ранее на примере полимеризации ММА в присутствии системы ТББ – *n*-хинон [117].



**Рис. 12.** УФ-спектры растворов в хлороформе: 2,5-ДТББХ (*1*); ПММА, синтезированного в присутствии 0.1 мол. % ДАК и 0.25 мол. % 2,5-ДТББХ (*2*).

Полимер, образующийся по схеме 54, имеет хотя бы одну лабильную С-О связь, потенциально способную, по нашему мнению, к обратимому ингибированию по схемам 55, 56, которые являются аналогом схемы 1, представленной во введении. Реализация одного из этих вариантов может обеспечить протекание полимеризации ММА по механизму КРП.

Таким образом, для осуществления КРП необходимо образование МИ (схема 54). Значение ММ МИ связано с концентрацией *n*-хинона и составляет  $28 \times 10^4$  (рис. 11, прямая 2) для 0.25 мол. % и  $11 \times 10^4$  (рис. 11, прямая 3) для 0.50 мол. %. После образования аддуктов (схемы 55, 56) возрастание ММ происходит за счет КРП. Для концентрации 0.15 мол. % 2,5-ДТББХ следует учитывать, что в недостатке *n*-хинона реализуются ингибированная (схема 54) и контролируемая

(схемы 55, 56) полимеризации. Совокупность двух механизмов приводит к соответствующему изменению M<sub>n</sub> (рис. 11, прямая *I*). Следует отметить, что полидисперсность образцов ПММА, полученных с использованием 0.15 мол. % 2,5-ДТББХ составляет 1.9 – 2.2 и превышает соответствующие величины для 0.25 (1.6 - 1.7) и 0.50 мол. % 2,5-ДТББХ (1.6 - 1.9). Сужение ММР может быть следствием увеличения доли КРП.

Высказанные предположения хорошо согласуются с данными постполимеризации. Полимеры, полученные при концентрациях 0.15 мол. % и 0.25 мол. % 2,5-ДТББХ были использованы в качестве МИ. Пост-полимеризацию проводили при 80°С с использованием 5 и 10 масс. % МИ (рис. 13 и 14, табл. 6, 7).

ПММА, полученный при использовании 0.15 мол. % 2,5-ДТББХ, позволяет проводить пост-полимеризацию (табл. 6). При этом максимальная скорость наблюдается в случае 5 масс. % МИ. ММР смещается в сторону больших ММ (рис. 13). Характер ММР позволяет предположить, что уже на начальных стадиях наряду с полимером, синтезированным под действием МИ, образуется полимер за счет спонтанной полимеризации ММА (рис. 13, кривая 4). Концентрация термополимера ПММА увеличивается как с ростом глубины превращения, так и с увеличением доли МИ в исходной смеси (рис. 13).



**Рис. 13.** Кривые ММР ПММА, синтезированного полимеризацией ММА в присутствии 0.1 мол. % ДАК и 0.15 мол. % 2,5-ДТББХ (*1*); пост-полимеров, синтезированных за 2 (*2*) и 4 часа (*3*) при 80°С и концентрации МИ 5 (а) и 10 масс. % (б); ПММА, синтезированного без добавок при 80°С за 4 часа (*4*).

## Таблица 6.

Данные пост-полимеризации ММА за 2 и 4 часа при 80°С, инициируемой МИ, синтезированным полимеризацией ММА в присутствии 0.1 мол. % ДАК и 0.15 мол. % 2,5-ДТББХ. Р<sub>0</sub>-начальная конверсия, обусловленная концентрацией МИ (4.8 %)

Полимер	Концентрация МИ, масс. %	Время, час	M <sub>n</sub> ×10 <sup>-3</sup>	M <sub>w</sub> /M <sub>n</sub>	P0, %	P/P <sub>0</sub>
Исходный ПММА	-	-	266	2,04	-	-
Пост- ПММА	5	2	432	2,23	176	1,3
		4	649	2,00	4,70	2,5
	10	2	360	2,18	0.00	1,0
		4	596	3,18	9,09	1,1

# Таблица 7.

Данные пост-полимеризации ММА за 2 и 4 часа при 80°С, инициируемой МИ, синтезированным полимеризацией ММА в присутствии 0.1 мол. % ДАК и 0.25 мол. % 2,5-ДТББХ. Р<sub>0</sub>-начальная конверсия, обусловленная концентрацией МИ (4.8 %)

Полимер	Концентрация МИ, масс. %	Время, час	M <sub>n</sub> ×10 <sup>-3</sup>	M <sub>w</sub> /M <sub>n</sub>	P0, %	P/P <sub>0</sub>
Исходный ПММА	-	-	298	1,64	-	-
Пост- ПММА	5	2	361	1,88	176	1,6
		4	467	1,99	4,70	2,5
	10	2	330	1,90	0.00	1,2
		4	450	1,96	9,09	1,9

При использовании МИ, синтезированного в присутствии 0.25 мол. % 2,5-ДТББХ, наибольшая инициирующая активность проявляется в случае 5 масс. % МИ (табл. 7). Эволюция ММР представляет собой равномерный сдвиг моды в сторону больших ММ с ростом глубины превращения, что подтверждает протекание псевдоживой радикальной полимеризации (рис. 14).



**Рис.** 14. Кривые ММР МИ, синтезированного полимеризацией ММА в присутствии 0.1 мол. % ДАК и 0.25 мол. % 2,5-ДТББХ (*1*); пост-полимеров, синтезированных за 2 (*2*) и 4 часа (*3*) при 80°С и концентрации МИ 5 (а) и 10 масс. % (б); ПММА, синтезированного без добавок при 80°С за 4 часа (*4*).

Таким образом, полимеризация ММА в присутствии 2,5-ДТББХ представляет собой совокупность двух процессов [151]. Первый – радикальная полимеризация в присутствии слабого ингибитора (схема 54). Второй – КРП по механизму обратимого ингибирования (схемы 55, 56). Полимер, образующийся по схеме 54, является МИ, ММ которого зависит от концентрации *n*-хинона (рис. 11). Возрастание М<sub>n</sub> в процессе первичной полимеризации незначительно, то есть доля КРП в присутствии ДАК при 60°С мала, а преимущественно протекает радикальная полимеризация ММА в присутствии слабого ингибитора. Вторичный процесс – пост-полимеризация осуществляется в отсутствие радикального инициатора при 80°С, что приводит к реализации КРП.

На основании проведенных исследований полимеризации ММА в присутствии 2,5-ДТББХ принято решение расширить круг исследуемых

мономеров и *n*-хинонов. 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, а также *n*-хиноны: БХ, НХ, ДХ, и 2,5-ДТББХ [154].

образующиеся Радикалы роста, при полимеризации выбранных мономеров, можно изобразить общей формулой (схема 57), которая включает заместители Х и Ү, создающие различные стерические препятствия у реакционного центра. Так как процесс SFRP – это обратимая реакция, включающая чередование актов обрыва и реинициирования полимеризации, то пара радикалов, образующаяся при распаде МИ (схемы 55, 56), фактически «контактной» радикальной является парой, следовательно, строение заместителей Х и Ү должно оказывать влияние на подход молекул мономера в период активности МИ. ММА и БМА различаются строением Y, а БМА и БА – строением Х.

$$--CH_2 - C \cdot (57)$$

Выбор *п*-хинонов определялся их ингибирующей способностью. Чем сильнее ингибитор, тем выше скорость его взаимодействия с радикалом роста, и тем больше цепей будут содержать остаток *n*-хинона, а, следовательно, выступать в роли МИ (схемы 55, 56). Однако, на реализацию КРП должно оказывать влияние также и строение арилоксильного радикала, образующегося при диссоциации МИ (схемы 55, 56). Стабильность таких радикалов повышают донорные группы, которые одновременно могут создавать стерические препятствия подходу мономера в момент «оживления» цепи.

Кинетика полимеризации ММА при 60°С, инициируемой 0.1 мол. % ДАК, в присутствии 0.25 мол. % *n*-хинонов: НХ, ДХ, 2,5-ДТББХ и БХ согласуется с ингибирующим действием *n*-хинонов [112] (рис. 15). Так, введение самого слабого из представленных в настоящем исследовании ингибитора ДХ практически не влияет на скорость полимеризации ММА (рис. 15, кривая 2) по сравнению с неингибированной полимеризацией (рис. 15, кривая 1). Более сильные ингибиторы НХ и 2,5-ДТББХ снижают начальную скорость полимеризации, однако в случае НХ (рис. 15, кривая 3) сохраняется гель-эффект, а в случае 2,5-ДТББХ (рис. 15, кривая 4) - вырождается. В присутствии самого сильного ингибитора БХ полимеризация идёт с низкой скоростью (рис. 15, кривая 5). Сохранение гель-эффекта в случае использования НХ (рис. 15, кривая 3) и ДХ (рис. 15, кривая 2), вероятно, связано с протеканием в полимеризующейся массе реакций бимолекулярного обрыва, однако природа этих реакций различна. Так, ДХ в силу слабого ингибирующего действия оказывается малоактивным в отношении полиметилметакрилатных радикалов роста, тем самым практически не оказывая влияния на кинетику процесса. Более сильный ингибитор НХ активно взаимодействует с радикалами роста, замедляя полимеризацию, но после его выработки к ~30 % конверсии полимеризация продолжается со скоростью неингибированного процесса.

Таким образом, анализ хода кинетических кривых полимеризации ММА (рис. 15) показал, что 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.



**Рис. 15.** Кинетические кривые полимеризации ММА при 60°С, 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*).

 $M_n$  ПММА (рис. 16) зависит от ингибирующего действия используемого в синтезе *n*-хинона: чем сильнее ингибитор, тем ниже ММ образующегося полимера. Линейный рост  $M_n$  с глубиной превращения, характерный для КРП, наблюдается лишь в случае использования ДХ (рис. 16, кривая *I*), во всех остальных случаях (рис. 16, кривые *2* и *3*) изменение  $M_n$  незначительно. Полидисперсность образцов 1.5-2.6.



**Рис. 16.** Зависимость М<sub>n</sub> от конверсии для ПММА, синтезированного при 60°С в присутствии 0.1 мол. % ДАК и 0.25 мол. % *n*-хинонов: ДХ (*1*); 2,5-ДТББХ (*2*); НХ (*3*).

Изменение М<sub>п</sub> ПММА в процессе полимеризации в присутствии 2,5-ДТББХ незначительно (рис. 16, кривая 2). Данный *n*-хинон ведет себя как инструмент метода «слабого ингибирования» [152], который используют для подавления гель-эффекта. Реакционная способность 2,5-ДТББХ такова, что он сохраняется в полимеризующейся массе до глубоких степеней конверсии. При этом в отличие от ДХ (рис. 15, кривая 2) заметно снижает скорость полимеризации (рис. 15, кривая 4). ММ полимера определяется реакционной способностью *n*-хинона относительно радикала роста, следовательно, не должна меняться в процессе полимеризации. Незначительное возрастание ММ с глубиной превращения мы связываем с вкладом КРП в общий процесс. Чем больше процент конверсии, тем больше цепей, содержащих *n*-хинон, тем больше вклад КРП и выше ММ.

В присутствии НХ M<sub>n</sub> ПММА не меняется (рис. 16, кривая *3*), однако полимеризация сопровождается гель-эффектом (рис. 15, кривая *3*). Кинетическая кривая полимеризации ММА в присутствии НХ до ~ 30 % конверсии (рис. 15, кривая *3*) совпадает с кривой полимеризации в присутствии 2,5-ДТББХ (рис. 15, кривая *4*). После расходования НХ скорость резко возрастает и становится равной скорости неингибированной полимеризации. При этом ММ практически не меняется, что, по нашему мнению, связано со сменой механизма полимеризации.

Полимеризация ММА в присутствии ДХ (рис. 15, кривая 2) также сопровождается самоускорением, однако, природа гель-эффекта в случае НХ (рис. 15, кривая 3) и ДХ (рис. 15, кривая 2) различна. ДХ самый слабый из используемых ингибиторов [112], поэтому заметного влияния на кинетику полимеризации не оказывает. Одновременно реализуется обычная и ингибированная полимеризация, вклад последней незначительный, поэтому и наблюдается рост ММ.

УФ-спектры ПММА, полученного в присутствии данных *n*-хинонов, идентичны спектрам, приведенным авторами [117, 118], то есть встраивание *n*-хинона в полимерную цепь, как с участием алкилборана, так и без него, идет по одному механизму (схемы 43, 44). Алкилборан не оказывает влияния на пути взаимодействия радикала роста с *n*-хиноном.



**Рис.** 17. УФ-спектры растворов в хлороформе *n*-хинона (*1*) и ПММА, синтезированного в присутствии 0.1 мол. % ДАК и 0.25 мол. % *n*-хинона (*2*): ДХ (а), НХ (б), БХ (в).

Таким образом, кинетические закономерности первичной полимеризации MMA характеристики И молекулярно-массовые полимеров позволяют предположить сочетание процессов ингибированной, обычной и КРП. Важным признаком КРП является способность полимеров к реинициированию. Для проведения пост-полимеризации были синтезированы и МИ (схемы 55, 56), характеристики которых представлены в таблице 8. Полимеры, используемые в качестве МИ, очищали от непрореагировавшего *n*-хинона и радикального инициатора переосаждением петролейным эфиром двукратным ИЗ хлороформенного раствора.

### Таблица 8.

Характеристики МИ, синтезированных полимеризацией ММА при 60°С в присутствии 0.1 мол. % ДАК и 0.25 мол. % *n*-хинонов

<i>п</i> -Хинон	Обозначение МИ	P, %	<b>M</b> <sub>n</sub> × 10 <sup>-3</sup>	$M_w \times 10^{-3}$	M <sub>w</sub> /M <sub>n</sub>
ДХ	MИ V	10.3	260	520	2.0
HX	МИ VI	14.8	160	320	1.9
2,5-ДТББХ	MИ VII	16.3	280	480	1.7
БХ	MИ VIII	3.3	10	16	1.6

Пост-полимеризацию проводили при 80°С с использованием 5 масс. % МИ. Увеличение температуры пост-полимеризации по сравнению с первичной полимеризацией было произведено для повышения выхода пост-полимера. Во всех случаях наблюдается увеличение глубины превращения и ММ (табл. 9), а молекулярно-массовое распределение сдвигается в сторону больших ММ (рис. 18). Наиболее «эффективным» является МИ VI, синтезированный на основе НХ, так как именно в его присутствии удается достичь большей конверсии (табл. 9) и практически полной выработки МИ, о чём свидетельствует исчезновение низкомолекулярной МОДЫ В молекулярно-массовом распределении при конверсии ~40 % (рис. 186, кривая 3). По нашему мнению, НХ встраивается в полимерную цепь в условиях первичной полимеризации так, что большая часть цепей МИ содержит фрагменты НХ. В присутствии наиболее сильного ингибитора БХ [112], который в силу своей высокой реакционной способности к полиметилметакрилатным радикалам роста в соответствии с кинетическими исследованиями (рис. 15, кривая 5) и схемой ингибирования (схема 54), все цепи содержат остатки БХ. Малый выход пост-полимера, а, следовательно, инициирующая способность МИ VIII связаны с тем, что радикал, образующийся при распаде МИ (схема 56), оказывается самым нестабильным из всех исследованных *п*-хинонов. Во-первых, МИ на основе замещенных *п*-хинонов: НХ, ДХ и 2,5-ДТББХ при диссоциации (схемы 55, 56) образуют радикалы, дополнительно стабилизированные за счет электронных и стерических факторов

заместителей по сравнению с БХ. Во-вторых, для БХ реализуется преимущественно схема 56, в соответствии с которой в процессе диссоциации высвобождается радикал менее стабильный по сравнению с арилоксильным. Оба фактора снижают реакционную способность МИ VIII на основе БХ, что приводит к снижению выхода пост-полимера.

## Таблица 9.

Данные пост-полимеризации ММА при 80°С в присутствии 5 масс. % МИ. Р<sub>0</sub> – 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>	Mw0/Mn0	$M_w/M_n$
МИ V	2	10.0	2.1	260	537	2.0	2.8
	4	18.5	3.9		783		2.8
MИ VI	2	17.1	3.6	160	344	1.0	3.7
	4	37.7	7.9	100	834	1.9	3.1
MИ VII	2	7.8	1.6	280	361 17	1 7	1.9
	4	13.1	2.8		467	1./	2.0
МИ VIII	4	7.1	1.5	10	26	1.6	4.9



**Рис. 18.** ММР МИ ПММА (*1*) и пост-полимеров, полученных за 2 (*2*) и 4 (*3*) часа при 80°С. МИ синтезированы при 60°С в присутствии 0.1 мол. % ДАК и 0.25 мол. % *n*-хинонов: ДХ (а), НХ (б), 2,5-ДТББХ (в) и БХ (г).

Итак, на первой стадии полиметилметакрилатный радикал роста взаимодействует с 2,5-ДТББХ, НХ (схема 54) по С=О или С=С связи, с БХ преимущественно по С=С связи, с ДХ преимущественно по С=О связи, образуя

стабильные кислородцентрированные радикалы (схема 54), ответственные за замедление полимеризации. Такие радикалы акцептируют второй радикал роста, а образующиеся аддукты выступают в роли МИ (схемы 55, 56). Так как пути взаимодействия радикала роста с *n*-хиноном как в присутствии алкилборана, так и без него одинаковы, предполагается, что некоторые закономерности полимеризации будут схожи. Так как ранее были проведены исследования полимеризации ММА, инициированной дициклогексилпероксидикарбонатом [120] или фотоинициированной [119], в присутствии ТББ и *n*-хинонов при 30°С, поэтому нами были получены сравнительные данные по полимеризации ММА, инициированной 0.1 мол. % ДАК, в присутствии 0.8 мол. % ТББ с участием 0.25 мол. % *n*-хинонов при 60°С.



**Рис. 19.** Кинетические кривые полимеризации ММА при 60°С в присутствии 0.1 мол. % ДАК, 0.8 мол. % ТББ, 0.25 мол. % *n*-хинона: НХ (*1*); ДХ (*2*); 2,5-ДТББХ (*3*); БХ (*4*).

Скорость полимеризации ММА в присутствии системы ТББ – *n*-хинон (рис. 19) выше, чем скорость полимеризации ММА в присутствии *n*-хинона (рис. 15). Введение в реакционную массу ТББ способствует снятию ингибирующего действия *п*-хинона. Арилоксильные радикалы - продукты присоединения радикала роста по C=O или C=C связи *n*-хинона, вступают в радикальное замещение на атоме бора молекулы борорганического соединения (схема 44), образуя бутильные радикалы, которые начинают новую цепь. Система алкилборан – *n*-хинон является передатчиком цепи, а скорость полимеризации оределяется скоростью инициирования. Закономерности полимеризации ММА в присутствии ТББ совместно с *n*-хиноном согласуются с закономерностями, ММА в отсутствии ТББ. присущими полимеризации Так, скорость полимеризации ММА, инициируемой 0.1 мол. % ДАК, в присутствии 0.8 мол. % ТББ и 0.25 мол. % *п*-хинонов вплоть до 20 % конверсии не зависит от строения *n*хинона (рис. 19), что наблюдалось в полимеризации ММА в присутствии *n*хинонов (рис. 15). Существенные различия в полимеризации ММА наблюдаются, начиная с 30 % конверсии. В случае использования БХ (рис. 19, кривая 4) после 35 % конверсии полимеризация протекает с высокой скоростью, при это в отсутствии ТББ скорость процесса очень низкая. При введении НХ (рис. 19, кривая 1) и ДХ (рис. 19, кривая 2) скорость процесса постоянна до высоких степеней конверсии, гель-эффект вырожден. 2,5-ДТББХ (рис. 19, кривая 3) ведет процесс с сильным автоускорением, начиная с 40 % конверсии, с 70 % конверсии полимеризация резко замедляется.



**Рис. 20.** Зависимость M<sub>n</sub> от конверсии для ПММА, синтезированного при 60°С в присутствии 0.1 мол. % ДАК, 0.8 мол. % ТББ, 0.25 мол. % *n*-хинонов: НХ (*1*); ДХ (*2*); 2,5-ДТББХ (*3*); БХ (*4*).

При полимеризации ММА в присутствии ТББ  $M_n$  ПММА в случае НХ и БХ не меняется с течением времени (рис. 20, кривые *l* и *4*), что свидетельствует о малой доле псевдоживого процесса. Напротив, использование ДХ и 2,5-ДТББХ (рис. 20, кривые *2* и *3*) приводит к возрастанию  $M_n$  ПММА. Вероятно, данные *n*хиноны, имея низкую константу скорости взаимодействия с радикалом роста, не принимают активного участия в передаче цепи по схеме 44, направление 1. Полидисперсность образцов ПММА не зависит от строения *n*-хинона и находится в диапазоне 1.6-2.8. Отметим, что тенденция изменения  $M_n$ согласуется с ингибирующей способностью *n*-хинона, что наблюдалось в случае отсутствия ТББ.

ПММА, полученный в присутствии ТББ и *n*-хинонов, проявляет инициирующую активность, то есть является МИ (рис. 21). Как и в случае отсутствия ТББ, наиболее «эффективным» является МИ, синтезированный на основе НХ (рис. 21а), за 4 часа ММР полностью сдвигается в сторону больших ММ. В целом, закономерности пост-полимеризации ММА с использованием МИ

на основе ТББ и *n*-хинонов согласуются с таковыми в отсутствии ТББ. Проведенные исследования полимеризации ММА подтверждают предположение о схожем механизме встраивания *n*-хинона в полимерную цепь, о чем было сказано выше.



**Рис. 21.** ММР МИ ПММА (*1*) и пост-полимеров, полученных за 2 (*2*) и 4 (*3*) часа при 80°С. МИ синтезированы при 60°С в присутствии 0.1 мол. % ДАК, 0.8 % ТББ и 0.25 мол. % *n*-хинонов: НХ (а), ДХ (б), 2,5-ДТББХ (в) и БХ (г).

Близким по строению к ММА является БМА, для которого была исследована полимеризация при 60°С, инициируемая 0.1 мол. % ДАК, в присутствии 0.25 мол. % *n*-хинонов: ДХ (рис. 22, кривая 2), НХ (рис. 22, кривая 3), 2,5-ДТББХ (рис. 22, кривая 4) и БХ. Введение НХ (рис. 22, кривая 3) и 2,5-ДТББХ (рис. 22, кривая 4) снижает скорость полимеризации БМА по сравнению с неингибированной полимеризацией (рис. 22, кривая 1), однако процесс протекает с высокой скоростью и достигает предельных конверсий. В присутствии 2,5-ДТББХ процесс осуществляется в безгелевом режиме (рис. 22, кривая 4). ДХ не оказывает влияние на скорость полимеризации БМА (рис. 22, кривая 2). При введении БХ полимеризация идёт очень медленно (P = 10 % за 114 ч). В целом введение *n*-хинонов в полимеризацию ММА (рис. 15) и БМА (рис. 22) оказывает сходное влияние на кинетику процесса.



**Рис. 22.** Кинетические кривые полимеризации БМА при 60°С, 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*).

ММ ПБМА (рис. 23) как и ПММА (рис. 16) определяется ингибирующим действием *n*-хинона, используемого в синтезе. Однако, изменение  $M_n$  с конверсией отличается от зависимости, полученной для ПММА. Так,  $M_n$  ПБМА, синтезированного в присутствии ДХ (рис. 23, кривая *1*) и НХ (рис. 23, кривая *2*) возрастают нелинейно с глубиной превращения, что можно объяснить возрастанием ММ за счет гель-эффекта (рис. 22, кривые *2* и *3* соответственно). Для 2,5-ДТББХ, в присутствии которого полимеризация протекает в безгелевом режиме (рис. 22, кривая *4*),  $M_n$  не меняется с глубиной превращения (рис. 23, кривая *3*).



**Рис. 23.** Зависимость М<sub>n</sub> от конверсии для ПБМА, синтезированного при 60°С в присутствии 0.1 мол. % ДАК и 0.25 мол. % *n*-хинонов: ДХ (*1*); НХ (*2*); 2,5-ДТББХ (*3*).

УФ-спектр ПБМА, синтезированного в присутствии ДХ (рис. 24a, кривая 2) содержит полосы поглощения в области 250-260 нм, которые можно отнести к встроенным ароматическим фрагментам (схема 55). Спектры ПБМА, синтезированного в присутствии НХ (рис. 246, кривая 2) и 2,5-ДТББХ (рис. 24в,

кривая 2) содержат полосы поглощения с максимумами 286, 308 нм (рис. 246, кривая 2) и 298 нм (рис 24в, кривая 2) соответственно, что обуславливает наличие сопряженных карбонильных групп, отличных от хиноидных групп исходных *п*-хинонов (рис. 24, кривая 1). Данные сигналы можно отнести к аддукту на схеме 56. Таким образом, встраивание ДХ, НХ, 2,5-ДТББХ в цепь ПБМА происходит аналогично встраиванию в цепь ПММА.



Рис. 24. УФ-спектры растворов в этилацетате *n*-хинона (1) и ПБМА, синтезированного в присутствии 0.1 мол. % ДАК, 0.25 мол. % *n*-хинона (2): ДХ (а); НХ (б); 2,5-ДТББХ (в).

ПБМА, синтезированный в присутствии 0.1 мол. % ДАК и 0.25 мол. % *п*хинонов: НХ, ДХ и 2,5-ДТББХ, не проявляет инициирующей активности, то есть не является МИ. Так, выдерживание 5 масс. % ПБМА в БМА при 80°С в течение 10 часов не приводит к увеличению процента конверсии. Молекулярно-массовое распределение ПБМА при этом также не претерпевает значительных изменений (рис. 25). Так как ПБМА, синтезированный в присутствии *n*-хинонов, не инициирует пост-полимеризацию, то первичная полимеризация протекает без участия МИ. Отсутствием КРП при полимеризации БМА можно объяснить тот факт, что скорость полимеризации в присутствии НХ до 30 % конверсии (рис. 22, кривая *3*) ниже скорости полимеризации в присутствии 2,5-ДТББХ (рис. 22, кривая *4*). Заметим, что кинетические кривые полимеризации ММА в присутствии НХ (рис. 15, кривая *3*) и 2,5-ДТББХ (рис. 15, кривая *4*) до 30 % конверсии совпадают.



**Рис. 25.** ММР МИ ПБМА (*1*) и пост-полимера (*2*), синтезированного за 10 часов при 80°С. В присутствии ДХ (а); НХ (б); 2,5-ДТББХ (в).

По нашему мнению, отсутствие КРП связано с тем, что спиртовой остаток Y (схема 57) БМА объёмнее 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 Y (схема 57).



**Рис. 26.** Кинетические кривые полимеризации БМА при 60°С, инициируемой 0.1 мол. % ДАК, в присутствии 0.8 мол. % ТББ (*1*); 0.8 мол. % ТББ и 0.25 мол. % *n*-хинонов: НХ (*2*); 2,5-ДТББХ (*3*); БХ (*4*).

Полимеризация БМА, инициированная 0.1 мол. % ДАК, в присутствии 0.8 мол. % ТББ и 0.25 мол. % 2,5-ДТББХ и НХ протекает с высокой скоростью с автоускорением (рис. 26, кривые 3, 4), в случае использования НХ гель-эффект вырождается (рис. 26, кривая 2). Исследование полимеризации БМА, инициированной 0.1 мол. % ДАК, в присутствии 0.8 мол. % ТББ и 0.25 мол. % *п*-хинонов показало, что механизм встраивания *n*-хинона в полимерную цепь в присутствии алкилборана тот же, что и в случае с использованием радикального инициатора совместно с ингибитором, что было показано выше для ММА. Предполагается взаимодействие радикала роста с *n*-хиноном по схеме 44 с последующим радикальным замещением с молекулой ТББ с образованием

бутильного радикала, инициирующего полимеризацию. При проведении постполимеризации изменения конверсии мономера не наблюдалось, ПБМА не является МИ. Таким образом, в присутствии ТББ КРП БМА не реализуется, что, по нашему мнению, связано со стерическими факторами, о чем было сказано выше.

Таким образом, в полимеризации метакрилатов решающим оказывается строение группы Y (схема 57). Можно предположить, что уменьшение объёма X при неизменном Y позволит осуществить КРП в присутствии *n*-хинонов. Мономером, удовлетворяющим этим условиям, является БА.

Была исследована полимеризация БА при 60°С, инициируемая 0.1 мол. % ДАК, в присутствии 0.25 мол. % *n*-хинонов: НХ, БХ. Введение *n*-хинонов: НХ (рис. 27, кривая 2) и БХ (рис. 27, кривая 3) снижает скорость полимеризации БА по сравнению с неингибированной полимеризацией (рис. 27, кривая 1). Прослеживается следующая тенденция: на начальном этапе скорость снижается, а затем возрастает и практически достигает скорости неингибированной полимеризации (рис. 27, кривая 2). Составляет 3 часа, для БХ – 15 часов (рис. 27, кривая 3), что согласуется с ингибирующим действием данных *n*-хинонов [112], а также с кинетическими данными, полученными для полимеризации MMA (рис. 15) и БМА (рис. 22).



**Рис. 27.** Кинетические кривые полимеризации БА при 60°С, инициируемой 0.1 мол. % ДАК без добавок *n*-хинона (*1*) и в присутствии 0.25 мол. % *n*-хинонов: НХ (*2*); БХ (*3*).

УФ-спектры образцов ПММА (рис. 176, кривая 2), ПБМА (рис. 256, кривая 2) и ПБА (рис. 28, кривая 2), полученных в присутствии НХ в одинаковых условиях, идентичны, следовательно, синтез ПБА укладывается в общую схему 54. Подтверждением реализации КРП (схемы 55, 56) является постполимеризация.



**Рис. 28.** УФ-спектры растворов в этилацетате НХ (*1*) и ПБА, синтезированного в присутствии 0.1 мол. % ДАК, 0.25 мол. % НХ (*2*).

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 %. Это соответствует увеличению в 15 и в 17 раз соответственно относительно начальной конверсии (4.8 %), что является признаком КРП. В ММР наблюдается сдвиг моды МИ (рис. 29, кривая *1*) в сторону больших ММ (рис. 29, кривая *2*), то есть ПБА, полученный в присутствии НХ, инициирует пост-полимеризацию, что также указывает на протекание КРП. Увеличение выхода пост-полимера ПБА по сравнению с пост-полимеризацией ММА (табл. 9) логично объясняется стерическими факторами радикала роста. Заместитель Х (схема 57) в случае ММА – метил, а для БА – водород. Кроме того, скорость полимеризации БА (рис. 27, кривая *1*).



**Рис. 29.** ММР МИ ПБА (*1*) и пост-полимеров, полученных за 2 часа (*2*) при 80°С. МИ синтезирован при 60°С в присутствии 0.1 мол. % ДАК и 0.25 мол. % НХ.

Таким образом, полимеризация ММА, БМА и БА в присутствии некоторых *n*-хинонов сопровождается снижением скорости полимеризации по сравнению с неингибированным процессом (рис. 15, 22, 27). Скорость полимеризации изученных алкил(мет)акрилатов и молекулярные массы полимеров зависят от строения мономера и *n*-хинона [154]. Строение мономера является основной предпосылкой реализации КРП в присутствии *n*-хинона, строение которого оказывает влияние только на скорость и молекулярно-массовые характеристики полученных полимеров, а также инициирующую активность полимеров в постполимеризации. Полимеризация ММА и БА представляет собой совокупность процессов: ингибированной (схема 54) и контролируемой радикальной полимеризации (схемы 55, 56). 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 X = Me, Y = Bu (схема 57), которые препятствуют взаимодействию радикала роста по схеме обратимого ингибирования.

#### 3.3 Радикальная полимеризация стирола в присутствии *п*-хинонов

Полимеризация при 50-60°C стирола В присутствии п-хинонов сопровождается индукционным периодом, в течение которого проходит медленная полимеризация с участием *n*-хинона (схема 54, направление 1) [111, 112], при которой образуется низкомолекулярный полимер, а *n*-хинон вырабатывается. После индукционного периода процесс полимеризации возобновляется со скоростью неингибированной полимеризации [111, 112]. Авторы [112] говорят о перестройке хиноидной структуры в бензоидную, то есть тогда, когда радикал роста присоединяется к хинону по С=О связи (схема 54, направление 1). Предполагается, что повышение температуры полимеризации приведет к диссоциации по связи С-О аддукта, образующегося на начальных стадиях полимеризации, тем самым переведет ингибированную полимеризацию стирола в контролируемую. Исследована полимеризация стирола при 125°С в присутствии использованных ранее *n*-хинонов: БХ, ДХ, НХ и 2,5-ДТББХ [155].

Как видно из рисунка 30, термополимеризация стирола в присутствии 0.25 мол. % *n*-хинонов: 2,5-ДТББХ (рис. 30, кривая *1*), НХ (рис. 30, кривая *2*), БХ (рис. 30, кривая *3*) и ДХ (рис. 30, кривая *4*) при 125°С в отличие от 60°С [111, 112] протекает без индукционного периода, то есть при данной температуре *n*-хиноны выступают в качестве слабых ингибиторов. Полимеризация стирола в присутствии 0.25 мол. % 2,5-ДТББХ (рис. 30, кривая *1*), НХ (рис. 30, кривая *2*) и БХ (рис. 30, кривая *3*) в первые 2 часа протекает с низкой скоростью, затем ускоряется (рис. 30, кривые *1-3*), но скорость остается ниже скорости процесса в отсутствии *n*-хинона (рис. 30, кривая *5*). При введении 0.25 мол. % самого слабого

ингибитора – ДХ (рис. 30, кривая 4) начальная скорость процесса не изменяется вплоть до 40 % конверсии, затем наблюдается замедление полимеризации (рис. 30, кривая 4).



**Рис. 30.** Кинетические кривые полимеризации стирола (5) в присутствии 0.25 мол. % 2,5-ДТББХ (1), НХ (2), БХ (3), ДХ (4) при 125°С.

При полимеризации стирола в присутствии 0.25 мол. % НХ на начальных процентах конверсии наблюдается значительный сдвиг ММР в сторону больших ММ (рис. 31). С ростом глубины превращения ММР сдвигается незначительно, при этом часть низкомолекулярной фракции сохраняется. Рост ММ может быть связан с тем, что ПС, образующийся на начальных стадиях полимеризации (схема 54, направление 1) с ММ ~10<sup>4</sup>, выступает в качестве МИ. Дальнейший процесс полимеризации проходит в пост-эффекте (схема 55): полимеризацию реинициируют "живые" макромолекулы – продукты реакции рекомбинации
(схема 54, направление 1). МИ, образующийся в присутствии более сильного ингибитора БХ, вероятно, представляет собой олигомер с MM менее 10<sup>3</sup>, который теряется при переосаждении полимера. ПС, полученный в присутствии БХ, ММР 32а, образуется по которого представлено на рис. механизму SFRP. Подтверждением можно считать низкомолекулярные моды (рис. 32a), соответствующие, по нашему мнению, следовым количествам МИ. В случае ДХ 2,5-ДТББХ 32в) (рис. 32б) и (рис. первичная полимеризация ЭТО преимущественно ингибированная полимеризация (схема 54, направление 1). В соответствии с предложенной схемой длина полимерных цепей, которые обрываются на *n*-хиноне, определяется его ингибирующим действием, следовательно, на всех стадиях полимеризации образуются полимеры с близкими MM, значение которых определяется только строением n-хинона и не зависит от глубины превращения. В связи с вышеизложенным отсутствует эволюция ММР (рис. 32б, в).



**Рис. 31.** Эволюция кривых ММР ПС, синтезированного в присутствии 0.25 мол. % НХ при 125°С, с конверсией 1.3 (*1*), 8.3 (*2*), 17.1 (*3*), 37.9 (*4*), 39.7 (*5*) %.



**Рис. 32.** Эволюция кривых ММР ПС, синтезированного в присутствии 0.25 мол. % БХ (а), с конверсией 14.7 (*1*), 26.6 (*2*), 39.6 (*3*), 46.6 (*4*), 56.6 (*5*) %; 0.25 мол. % ДХ (б), с конверсией 6.4 (*1*), 11.6 (*2*), 37.7 (*3*), 44.9 (*4*), 53.3 (*5*) %; 0.25 мол. % 2,5-ДТББХ (в), с конверсией 5.9 (*1*), 16.8 (*2*), 24.2 (*3*) %.

Как упоминалось ранее, *n*-хиноны, взаимодействуя с полистирольными радикалами роста, образуют in situ стабильные радикалы, которые способны к рекомбинации с другим радикалом роста (схема 54, направление 1). Такие аддукты в случае ММА совместно с *o*- [108] или *n*-хинонами [151, 154] осуществляют полимеризацию по механизму SFRP, на основании чего можно предположить, что аддукт *n*-хинона с полистирольными радикалами (схема 54, направление 1) способен обратимо гомолитически диссоциировать с образованием стабильного радикала и радикала роста, тем самым выступая в качестве МИ полимеризации (схема 55).

Итак, анализ кинетических параметров полимеризации стирола в присутствии *n*-хинонов и молекулярно-массовых характеристик ПС позволяет предположить, что процесс полимеризации представляет собой совокупность реакций – ингибированной и контролируемой полимеризации, аналогично тому,

что наблюдали для полимеризации ММА в присутствии 2,5-ДТББХ. В присутствии более сильных ингибиторов [112] БХ и НХ реализуется преимущественно КРП, а для ДХ и 2,5-ДТББХ – ингибированная полимеризация, что согласуется с кинетикой процесса (рис. 30).

Одним из признаков КРП является способность полимеров к реинициированию, что позволяет исключить протекание ингибированной полимеризации. Для проведения пост-полимеризации и блок-сополимеризации использовали МИ, представляющие собой дважды переосажденный ПС, синтезированный в присутствии различных *n*-хинонов. Пост-полимеризацию проводили в присутствии 5 масс. % МИ (табл. 10) при 125°C.

## Таблица 10.

Характеристики МИ, синтезированных полимеризацией стирола при 125°С в присутствии 0.25 мол. % *n*-хинонов: НХ, БХ, ДХ, 2,5-ДТББХ для проведения пост-полимеризации

п-Хинон	Обозначение МИ	P, %	M <sub>n</sub> ×10 <sup>-3</sup>	M <sub>w</sub> ×10 <sup>-3</sup>	M <sub>w</sub> /M <sub>n</sub>
HX	МИ ІХ	37.9	36	91	2.53
БХ	МИ Х	36.5	115	270	2.34
ДХ	МИ ХІ	37.7	87	168	1.94
2,5-ДТББХ	МИ XII	18.6	21	34	1.62

### Таблица 11.

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

Обозначение МИ	t, ч	P, %	P/P <sub>0</sub>	$M_{n0}*10^{-3}$	$M_{w0}/M_{n0}$	$M_{n}*10^{-3}$	$M_w/M_n$
ми іх	2	21.8	4.5	36	2 53	150	1.93
	4	49.5	10.3	50	2.33	191	1.71
МИ Х	2	18.6	3.9	115	2 34	181	2.15
	4	38.3	8.0	115	2.34	188	2.10
МИ ХІ	2	24.7	5.1	87	1 94	135	2.53
	4	47.1	9.8	07	1.74	175	2.09
МИ ХП	2	24.5	5.1	21	1.62	83	3.37
	4	38.3	8.0		1.02	99	3.14

Для всех образцов МИ наблюдается увеличение процента конверсии и ММ пост-полимера (табл. 11), ММР сдвигается в сторону больших ММ (рис. 33).



**Рис. 33.** ММР МИ ПС (*1*) и пост-полимеров, полученных за 2 (*2*) и 4 (*3*) часа при 125°С. МИ IX (а), МИ X (б), МИ XI (в), МИ XII (г).

Состав МИ не оказывает заметного влияния на глубину превращения (табл. 11), при этом вид ММР значительно зависит от *n*-хинона, входящего в состав МИ.

В случае использования сильных ингибиторов НХ (МИ IX) и БХ (МИ X) исходная мода ММР полностью смещается в более высокомолекулярную область (рис. 33а, б), что свидетельствует об отсутствии «мертвого» полимера в МИ. Предполагается образование на начальном этапе первичной полимеризации стирола реакционноспособного аддукта (схема 55), выступающего в качестве МИ, за счет которого реализуется КРП. МИ на основе слабых ингибиторов – ДХ (МИ XI) и 2,5-ДТББХ (МИ XII) содержат «мертвый» полимер, что ведет к сохранению низкомолекулярной моды в ММР пост-полимеров (рис. 33в, г). Таким образом, ингибирующая способность *n*-хинона играет решающую роль в возможности осуществления КРП. Для сильных ингибиторов константа взаимодействия с макрорадикалом выше, соответственно, больше цепей будут содержать остаток *n*-хинона и выступать в роли МИ, что повысит вклад КРП в процесс полимеризации.

Способность ПС к реинициированию также была изучена при получении блок-сополимера ПС-b-ПММА. В качестве МИ полимеризации были использованы образцы ПС, синтезированные в присутствии 0.25 мол. % *п*-хинонов различного строения: НХ (МИ IX'), БХ (МИ X'), ДХ (МИ XI') и 2,5-ДТББХ (МИ XII'), характеристики которых приведены в таблице 12. Блоксополимеризацию проводили при 125°С в присутствии 5 и 20 масс. % МИ. Данные синтеза блок-сополимеров приведены в таблице 13.

### Таблица 12.

Характеристики МИ, синтезированных полимеризацией стирола при 125°С в присутствии 0.25 мол. % *n*-хинонов: НХ, БХ, ДХ, 2,5-ДТББХ для проведения блок-сополимеризации

<i>п</i> -Хинон	Обозначение МИ	P, %	M <sub>n</sub> ×10 <sup>-3</sup>	M <sub>w</sub> ×10 <sup>-3</sup>	$M_w/M_n$
HX	МИ IX′	47.9	48	110	2.28
БХ	МИ Х′	32.5	134	312	2.33
ДХ	МИ ХІ′	31.4	95	199	2.08
2,5-ДТББХ	МИ ХІІ′	18.6	21	34	1.62

# Таблица 13.

Обозначение МИ	Концентрация МИ	t, ч	P, %	M <sub>n</sub> ×10 <sup>-3</sup>	M <sub>w</sub> /M <sub>n</sub>
		1	20.4	133	5.92
5.	5 масс. %	2	67.6	269	4.82
X		4	98.0	312	5.16
ИИ		1.62	51.8	99	6.62
	20 масс. %	2	64.8	145	6.48
		4	96.3	186	6.23
		1	21.7	274	2.29
	5 масс. %	3	50.0	356	2.63
XI		4	77.6	523	2.37
Ĩ		1	24.6	166	2.61
	20 масс. %	3	40.7	189	2.88
		4	52.7	208	3.13
	5 масс. %	1	36.8	266	4.28
<u> </u>		2	73.1	424	3.90
×		4	94.0	734	2.61
ИИ		1	32.1	152	3.80
~	20 масс. %	2	72.1	139	6.33
		4	94.4	241	4.78
		1	15.2	421	3.11
	5 масс. %	2	24.5	543	3.42
ľ,		3	47.4	582	3.61
IX		4	66.2	625	3.65
ИИ		1	22.8	46	3.22
2	20 масс %	2	30.2	60	3.51
		3	32.8	71	5.26
		4	40.3	121	7.17

Данные синтеза ПС-b-ПММА при 125°С в присутствии 5 и 20 масс. % МИ

Для блок-сополимеров, синтезированных на основе НХ (МИ IX') и ДХ (МИ XI') (рис. 34a, в, рис. 35a, в) с ростом глубины превращения происходит расходование моды МИ и накопление моды блок-сополимера, причем достигается конверсия, близкая к 100 %. При концентрации МИ 5 масс. % в ММР блок-сополимеров практически полностью исчезает низкомолекулярная мода, относящаяся к МИ (рис. 34a, кривая 4, рис. 34в, кривая 4), при концентрации МИ 20 масс. % низкомолекулярная мода сохраняется (рис. 35a, кривая 4, рис. 35в,

кривая 4), то есть по окончании сополимеризации остается непрореагировавший МИ. Вероятно, вязкость раствора МИ в мономере с концентрацией 20 масс. % снижает диффузию молекул мономера к макрорадикалам, образующимся при распаде МИ (схема 55). Для ПС-b-ПММА, синтезированного в присутствии МИ на основе 2,5-ДТББХ (МИ XII') с ростом глубины превращения происходит накопление моды блок-сополимера и равномерное расходование моды МИ (рис. 34г, рис. 35г), но конверсия при этом не более 66 % (табл. 13). Таким образом, в случае MMP процессе блокзамещенных п-хинонов изменение В сополимеризации не зависит от строения *n*-хинона. В случае использования МИ на основе БХ (МИ Х') (рис. 34б, рис. 35б) накопление высокомолекулярной моды и расходование низкомолекулярной идет очень медленно и конверсия мономера не выше 77 %. При реализации КРП продолжительность актов диссоциациирекомбинации (схема 55) напрямую зависит от стабильности образующихся кислородцентрированных радикалов (схема 55). Так, в случае использования замещенных *п*-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 (МИ Х'), быстрее рекомбинирует с радикалом роста, препятствуя подходу мономера и нарастанию цепи, чем и объясняется медленное расходование МИ.



**Рис. 34.** ММР МИ (*1*) и ПС-b-ПММА, полученных за 1 (*2* а, в), 2 (*3* а, в) и 4 (*4* а, в) часа; 1 (*2* б), 3 (*3* б) и 4 (*4* б) часа; 2 (*2* г) и 3 (*3* г) часа. МИ ІХ' (а), МИ Х' (б), МИ ХІ' (в), МИ ХІІ' (г). Содержание МИ 5 масс. %.



**Рис. 35.** ММР МИ (*1*) и ПС-b-ПММА, полученных за 1.62 (*2* a), 2 (*3* a) и 4 (*4* a) часа; 1 (*2* б), 3 (*3* б) и 4 (*4* б) часа; 1 (*2* в), 2 (*3* в) и 4 (*4* в) часа; 1 (*2* г) и 3 (*3* г) часа. МИ ХІ' (а), МИ Х' (б), МИ ХІ' (в), МИ ХІІ' (г). Содержание МИ 20 масс. %.

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 метил-третбутиловым эфиром в течение 40 часов, после чего регистрировали ЯМР<sup>1</sup>Н спектры очищенного ПС-b-ПММА и полимера, выделенного из маточного рассчитывали состав сополимеров (табл. 14). раствора. по которым Молекулярно-массовые характеристики полученных полимеров: МИ; ПС-b-ПММА; ПС-b-ПММА, очищенного в аппарате Сокслета, и полимера, выделенного из маточного раствора, были изучены методом ГПХ, где в качестве детектора использовали как дифференциальный рефрактометр, так и УФдетектор, так как ароматические фрагменты можно наблюдать в области  $\lambda = 254$ нм. Данные ГПХ приведены на рисунках 36 и 37.



**Рис. 36.** 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 λ=254 нм (б).



**Рис. 37.** ММР МИ (*1*); ПС-b-ПММА (*2*); ПС-b-ПММА, очищенного в аппарате Сокслета (*3*) и полимера, выделенного из маточного раствора (*4*). Содержание МИ 20 масс. %. В качестве детектора использован дифференциальный рефрактометр (а) и УФ-детектор при длине волны λ=254 нм (б).

Из рисунков 36 и 37 видно, что все полимеры содержат ароматические фрагменты, зафиксированные УФ-детектором (рис. 366, 376, кривые 1-4). Таким образом, ПС-b-ПММА, очищенный от МИ, содержит ароматические фрагменты, то есть фрагменты МИ, и является блок-сополимером. Полимер, выделенный из маточного раствора (рис. 36, 37, кривые 4), является непрореагировавшим МИ (рис. 36, 37, кривые 1). Появление низкомолекулярной моды ММР при использовании УФ-детектора (рис. 36б, 37б, кривые l)связано С чувствительностью детектора к концентрации групп, поглощающих при длине волны 254 нм. Такими группами являются встроенные фрагменты HX. По данным [112, 126] в полимерную цепь ПС могут встраиваться до четырех HX, фрагментов каждый ИЗ которых имеет в своем составе два конденсированных бензольных кольца. Блок-сополимер, синтезированный в присутствии 5 масс. % МИ, содержит малое количество непрореагировавшего МИ, который не регистрируется рефрактометром (рис. 36a, кривая 2), но

регистрируется УФ-детектором (рис. 366, кривая 2), ЧТО связано С HX. После чувствительностью детектора к фрагментам экстракции непрореагировавший МИ полностью удаляется из блок-сополимера (рис. 36, кривые 3). В случае использования 20 масс. % МИ исходный блок-сополимер содержит две моды (рис. 37, кривые 2), так как содержит большее количество исходного МИ, который отмывается от блок-сополимера экстракцией (рис. 37, кривые *3*).

Расчет состава блок-сополимеров приведен в таблице 14. Видно, что содержание звеньев стирола в исходном блок-сополимере для 5 и 20 масс. % МИ составляет 5.12 и 23.78 % соответственно (табл. 14). Конверсия мономера составила 66.6 и 57.8 % соответственно, исходя из этого в исходном блок-сополимере должно содержаться 8.9 и 33.7 % полистирола соответственно. Можно предположить, что часть полистирола могла раствориться в петролейном эфире, используемом в качестве осадителя блок-сополимера. После экстракции блок-сополимере значительно снизилось, то есть блок-сополимер очистился от непрореагировавшего МИ. Полимер, выделенный из маточного раствора, на 95-96 % состоит из звеньев стирола, то есть является непрореагировавшим МИ (табл. 14). Вероятно, при экстракции метил-*трет*-бутиловый эфир растворяет часть сополимера, содержащего до ~5 % ПММА.

### Таблица 14.

Данные синтеза и состав ПС-b-ПММА, полученного при 125°С в присутствии	5
и 20 масс. % МИ на основе НХ, конверсии 66.6 и 57.8 % соответственно	

Содержание МИ	Экстракция ПС-b-ПММА в аппарате Сокслета	M <sub>n</sub> ×10 <sup>-3</sup>	M <sub>w</sub> ×10 <sup>-3</sup>	M <sub>w</sub> /M <sub>n</sub>	Содержание звеньев стирола в блок- сополимере, %
Исходный МИ	-	54	122	2.24	-
5 масс. %	исходный	914	1446	1.58	5.12
	отмытый	1032	1506	1.46	0.72
	экстракт	62	97	1.57	95.83
20 масс. %	исходный	206	604	2.94	23.78
	отмытый	367	872	2.38	10.71
	экстракт	48	75	1.56	95.09

Введение *п*-хинонов совместно с ТББ в полимеризацию стирола позволяет проводить процесс при более низких температурах [122], чем в отсутствии алкилборана. Так, авторами [122] подробно изучена полимеризация стирола, инициируемая 0.1 мол. % ДАК, в присутствии 0.8 мол. % ТББ и 0.25 мол. % пхинонов при 80°С. Кинетические закономерности процесса практически не зависят от строения *n*-хинона вплоть до 40-50 % конверсии, далее скорость ингибирующим действием полимеризации определяется п-хинона: В присутствии сильного ингибитора НХ скорость незначительно возрастает, в случае слабых ингибиторов ДХ и 2,5-ДТББХ процесс останавливается на конверсии ~ 50 %. Процесс полимеризации стирола в присутствии ТББ и *п*хинонов проходит по схеме 44, направление 1 собразованием аддукта, способного к обратимой диссоциации по схеме 45. Для ДХ и 2,5-ДТББХ активность образующегося по схеме 45 аддукта мала вследствие стерических затруднений, препятствующих подходу молекулы мономера в период «оживления» цепи, что и приводит к остановке процесса. Подтверждением

вышеописанного является медленный рост ММ с конверсией. В случае НХ накопление инициирующего аддукта идет быстрее, однако общее количество реакционных цепей остается неизменным вследствие передачи цепи на молекулу ТББ, что не приводит к значительному изменению скорости полимеризации. ММ полимера, полученного в присутствии НХ, растет линейно с глубиной превращения [122].

Исследование пост-полимеризации показало, что полимеры, полученные в присутствии НХ, ДХ и 2,5-ДТББХ являются МИ. В случае НХ ММР постполимера полностью смещается в высокомолекулярную область, в случае ДХ и 2,5-ДТББХ – ММР становится бимодальным, лишь частично смещаясь в высокомолекулярную область. Те же закономерности пост-полимеризации наблюдались для полимеризации стирола в отсутствии ТББ и радикального инициатора.

Итак, первичная полимеризация стирола в присутствии *n*-хинонов представляет собой совокупность конкурирующих реакций – радикальной полимеризации в присутствии слабого ингибитора и КРП (схема 55). Скорость полимеризации и молекулярно-массовые характеристики полимеров зависят от строения *n*-хинона [155]. Все образцы ПС выступают в качестве МИ постполимеризации и блок-сополимеризации, причем на протекание постполимеризации оказывает влияние ингибирующее действие *n*-хинона. В блоксополимеризации характер заместителя в *n*-хиноне не оказывает существенного влияния на молекулярно-массовые характеристики блок-сополимера.

#### Выводы

- 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°С, 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 выступающий ΜИ блокполимер, пост-полимеризации И сополимеризации. Строение *n*-хинона оказывает влияние на кинетические закономерности процесса и молекулярно-массовые характеристики полимеров в пост-полимеризации, чего не наблюдается в блоксополимеризации с ММА.

### Список используемой литературы

- Matyjiaszewski, Ed.K. Controlled/living radical polymerization: progress in RAFT, DT, NMP & OMRP: ACS Symposium Series / Ed.K. Matyjiaszewski. – Washington: American Chemical Society. - 2009. – V. 1024. – 403 p.
- Matyjiaszewski, Ed.K. Reversible deactivation radical polymerization: mechanisms and synthetic methodologies / Ed.K. Matyjaszewski, H. Gao, B.S. Sumerlin, N.V. Tsarevsky. – Washington: American Chemical Society. - 2018. – V. 1284. – 407 p.
- Гришин, Д.Ф. Проблемы регулирования реакционной способности макрорадикалов и управление ростом полимерной цепи / Д.Ф. Гришин, Л.Л. Семенычева // Успехи химии. – 2001. – Т. 70. – № 5. – С. 486-509.
- Otsu, T. Controlled synthesis of polymers using the iniferter technique: developments in living radical polymerization / T. Otsu, A. Matsumoto // Advances in Polymer Science. – 1998. – V. 136. – P. 75-137.
- Королев, Г.В. Радикальная полимеризация в режиме «живых» цепей / Г.В. Королев, А.П. Марченко // Успехи химии. – 2000. – Т. 69. – № 5. – С. 447-475.
- 6. Заремский, М.Ю. Обратимое ингибирование в радикальной полимеризации
  / М.Ю. Заремский, В.Б. Голубев // Высокомолекулярные соединения. 2001. – Т. 43С. – № 9. – С. 1689-1728.
- Колякина, Е.В. Нитроксильные радикалы, образующиеся in situ, как регуляторы роста полимерной цепи / Е.В. Колякина, Д.Ф. Гришин // Успехи химии. – 2009. – Т. 78. – № 6. – С. 79-614.
- 8. Grubbs, R.B. 50th Anniversary perspective: living polymerization-emphasizing the molecule in macromolecules / R.B. Grubbs, R.H. Grubbs // Macromolecules. - 2017. - V. 50. - № 18. - P. 6979-6997.

- Guégain, E. Nitroxide-mediated polymerization of methacrylic esters: insights and solutions to a long-standing problem / E. Guégain, Y. Guillaneuf, J Nicolas // Macromolecular Rapid Communications. – 2015. – V. 36. – № 13. – P. 1227-1247.
- 10. Якиманский, А.В. Механизмы «живущей» полимеризации виниловых мономеров / А.В. Якиманский // Высокомолекулярные соединения. 2005.
   Т. 47С. № 7. С. 1241-1301.
- Zaremski, M.Yu. A concept for quasiliving nitroxide-mediated radical copolymerization / M.Yu. .Zaremski, A.V. Plutalova, M.B. Lachinov, V.B. Golubev // Macromolecules. 2000. V. 33. №. 12. P. 4365-4372.
- Chen, M. Light-controlled radical polymerization: mechanisms, methods, and applications / M. Chen, M. Zhong, J.A. Johnson // Chemical Reviews. 2016. V. 116. № 17. P. 10167-10211.
- Голиков, И.В. Формирование микроструктуры и прочностных свойств полимеров олигоэфиракрилатов / И.В. Голиков, М.П. Березин, М.М. Могилевич, Г.В. Королев // Высокомолекулярные соединения. – 1979. – Т. 21А. – № 8. – С. 1824-1826.
- 14. Лагунов, В.М. Парамагнитное зондирование густосетчатых полимеров, получаемых радикальной полимеризацией / В.М. Лагунов, И.В. Голиков, Б.Р. Смирнов, Г.В. Королев // Высокомолекулярные соединения. 1987. Т. 29А. № 7. С. 1442-1446.
- 15. Otsu, T. Role of initiator-transfer agent-terminator (iniferter) in radical polymerizations: polymer design by organic disulfides as iniferters / T. Otsu, M. Yoshida // Die Makromolekulare Chemie. Rapid Communications. 1982. V. 3. № 2. P. 127-132.
- 16. Otsu, T. A model for living radical polymerization / T. Otsu, M. Yoshida, T. Tazaki // Die Makromolekulare Chemie. Rapid Communications. 1982. V. 3. № 2. P. 133-140.

- Otsu, T. Synthesis, Reactivity, and Role of 4-Vinylbenzyl N,N-Diethyldithiocarbamate as a Monomer-Iniferter in Radical Polymerization / T Otsu, K. Yamashita, K. Tsuda // Macromolecules. – 1986. – V. 19. – P. 287-290.
- Смирнов, Б.Р. О механизме каталитической передачи на мономер при радикальной полимеризации / Б.Р. Смирнов, И.С. Морозова, Л.М. Пущаева, А.П. Марченко, Н.С. Ениколопян // Доклады Академии Наук СССР. 1980. Т. 255. № 3. С. 609-611.
- Оганова, А.Г. Обратимое ингибирование при радикальной полимеризации бутилакрилата в присутствии порфирина кобальта / А.Г. Оганова, Б.Р. Смирнов, Н.Т. Иоффе, Н.С. Ениколопян // Доклады Академии Наук СССР. – 1983. – Т. 268. – № 4. – С. 917-920.
- Otsu, T. Living radical polymerization through the use of iniferters: controlled synthesis of polymers / T. Otsu, T. Matsunaga, A. Kuriyama, M. Yoshioka // European Polymer Journal. 1989. V. 25. №. 7-8. P. 643-650.
- Заремский, М.Ю. Инициированная инифертером радикальная сополимеризация, происходящая по механизму квазиживых цепей / М.Ю. Заремский, А.А. Ляхов, Е.С. Гарина, М.В. Лачинов // Доклад Академии Наук СССР. 1996. Т. 347. № 6. С. 766-769.
- 22. Endo, K. Living radical polymerization of styrene with tetramethylene disulfide
  / K. Endo, K. Murata, T. Otsu // Macromolecules. 1992. V. 25. № 20. P. 5554-5556.
- 23. Yoshida, E. Living radical polymerization of styrene in the presence of 4hydroxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidine-1-oxyl, an radical transformation of the resulting polymer by other radicals / E. Yoshida, Y. Okada // Bulletinof the Chemical Society of Japan. – 1997. – V. 70. – № 1. – P. 275-281.
- 24. Yoshida, E. Synthesis of a well-defined polybromstyrene by living radical polymerization with a nitroxyl radical / E. Yoshida // Journal of Polymer Science Part A. Polymer Chemistry. 1996. V. 34. № 14. P. 2937-2943.

- 25. Yoshida, E. Living radical polymerization of methylstyrenes by a stable nitroxyl radical, and stability of the aminoxy chain end / E. Yoshida, T. Fujii // Journal of Polymer Science Part A. Polymer Chemistry. 1998. V. 36. № 2. P. 269-276.
- Заремский, М.Ю. Кинетика псевдоживой радикальной полимеризации стирола в условиях обратимого ингибирования нитроксилами / М.Ю.
   Заремский, Ю.И. Стояченко, А.В. Плуталова, М.Б. Лачинов, В.Б. Голубев // Высокомолекулярные соединения. – 1999. – Т. 41А. – № 3. – С. 389-398.
- 27. Moncelet, D. Alkoxyamines: toward a new family of theranostic agents against cancer / D. Moncelet, P. Voisin, N. Koonjoo, V. Bouchaud, P. Massot, E. Parzy, G. Audran, J.-M. Franconi, E. Thiaudière, S.R.A. Marque, P. Brémond, P. Mellet // Molecular Pharmaceutics. 2014. V. 11. № 7. P. 2412-2419.
- 28. Nicolas, J. Nitroxide-mediated polymerization / J. Nicolas, Y. Guillaneuf, C. Lefay, D. Bertin, D. Gigmes, B. Charleux // Progress in Polymer Science. 2013.
   V. 38. № 1. P. 63-235.
- Сришин, Д.Ф. Контролируемая радикальная полимеризация метилметакрилата в присутствии С-фенил-N-*трет*-бутилнитрона / Д.Ф. Гришин, Л.Л. Семенычева, Е.В. Колякина // Доклады Академии Наук. 1998. Т. 362. № 5. С. 634-638.
- Гришин, Д.Ф. Нитроны новый класс регуляторов роста полимерной цепи
   / Д.Ф. Гришин, Л.Л. Семенычева, Е.В. Колякина // Высокомолекулярные соединения. 1999. Т. 41А. № 4. С. 609-614.
- 31. Колякина, Е.В. Азотсодержащие соединения и комплексы переходных металлов с редокс-активными лигандами в контролируемом синтезе полимеров: дисс. ... д-ра хим. наук: 02.00.06 / Колякина Елена Валерьевна. – Н. Новгород, 2020. – 399 с.

- 32. Hawker, C.J. New polymer synthesis by nitroxide mediated living radical polymerizations / C.J. Hawker, A.W. Bosman, E. Harth // Chemical Reviews. 2001. V. 101. № 12. P. 3661-3688.
- 33. Korolev, G.V. A new method for determination of the rate constants of reversible hemolysis of alkoxyamines in application to the «living» radical polymerization regime / G.V. Korolev, M.P. Berezin, G.M. Bakova, I.S. Kochneva // Polymer Science. Series B. – 2000. – V. 42. - № 11-12. – P. 339-344.
- 34. Matyjiaszewski, K. «Living» and controlled radical polymerization / K. Matyjiaszewski, S. Gaynor, D. Greszta, D. Mardare, T. Shigemoto // Journal Physical Organic Chemistry. 1995. V. 8. № 4. P. 306-315.
- 35. Listigovers, N.A. Narrow Polydispersity Diblock and Triblock Copolymers of Alkyl Acrylates by a «Living» Stable Free Radical / N.A. Listigovers, M.K. Georges, P.G. Odell, B. Keoshkerian // Macromolecules. – 1996. – V. 29. - № 27. – P.8992-8993.
- 36. Fukuda, T. Well-Defined Block Copolymers Comprising Styrene-Acrylonitrile Random Copolymer Sequences Synthesized by "Living" Radical Polymerization/ T. Fukuda, T. Terauchi, A. Goto, Y. Tsujii, T. Miyamoto, Y. Shimizu // Macromolecules. – 1996. – V. 29. – P. 3050.
- 37. Yu.I. Stoyachenko, V.A. Hrenov, O.A. Kononenko, N.V. Alexeev, M.Yu. Zaremski, E.S. Garina, V.B. Golubev/ New approach to controlled synthesis of copolymers by means of radical polymerization // Abstr. IUPAC Int. Symp. "New approaches in polymer synthesis and macromolecular formation. June 1997. S.-Petersburg. P-010.
- 38. Edeleva, M. Smart control of nitroxide-mediated polymerization initiators' reactivity by pH, complexation with metals, and chemical transformations / M. Edeleva, G. Audran, S. Marque, E. Bagryanskaya // Materials. 2019. V. 12. № 5. P. 688-707.

- 39. Hua, F.J. Synthesis of block copolymer by "living" radical polymerization of styrene with nitroxyl-functionalized poly(ethylene oxide) / F.J. Hua, Y.L. Yang // Polymer. 2001. V. 42. № 4. P. 1361-1368.
- 40. 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.
- 41. Matyjaszewski, K. Synthesis of well-defined polymers by controlled radical polymerization / K. Matyjaszewski, S.G. Gaynor, D. Greszta, D. Mardare, T. Shigemoto // Macromolecular Symposia. 1995. V. 98. № 1. P. 73-89.
- 42. 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.
- 43. Miura, Y. Radical polymerization of butyl acrylate and random copolymerization of styrene and butyl acrylate and styrene and methyl methacrylate mediated by monospiro- and dispiropiperidinyl-N-oxyl radicals / Y. Miura, N. Nakamura, I. Taniguchi, A. Ichikawa // Polymer. 2003. V. 44. № 12. P. 3461-3467.
- 44. Miura, Y. "Living" radical polymerization of styrene mediated by spiro ring-substituted piperidinyl-N-oxyl radicals. The effect of the spiro rings on the control of polymerization / Y. Miura, A. Ichikawa, I. Taniguchi // Polymer. 2003. V. 44. № 18. P. 5187-5194.
- 45. Mannan, Md. A., Living radical polymerization of styrene mediated by a piperidinyl-N-oxyl radical having very bulkly subsistent / Md. A. Mannan, A. Ichikawa, Y. Miura // Polymer. 2007. V. 48. № 3. P. 743-749.
- 46. Knoop, C.A. Hydroxy- and silyloxy-substituted TEMPO derivatives for the living free-radical polymerization of styrene and n-butyl acrylate: synthesis, kinetics, and mechanistic studies / C.A. Knoop, A. Studer // Journal of the American Chemical Society. 2003. V. 125. № 52. P. 16327-16333 275.

- 47. Siegenthaler, K. O. Nitroxide-mediated radical polymerization/increase of steric demand in nitroxides. How much is too much? / K. O. Siegenthaler, A. Studer // Macromolecules. 2006. V. 39. № 4. P. 1347-1352.
- 48. Catala, J.M. Living radical polymerization: kinetic results / J.M. Catala, F. Bubel, S.O. Hammouch // Macromolecules. 1995. V.28. №24. P. 8441-8443.
- 49. Grimaldi, S. Acyclic β-phosphonylated nitroxides: a new series of counterradicals for "living"/controlled free radical polymerization / S. Grimaldi, J.P. Finet, F.Le Moigne, A. Zeghdaoui, P. Tordo, D. Benoit, M. Fontanille, Y. Gnanou // Macromolecules. 2000. V. 33. № 4. P. 1141-1147.
- 50. Benoit, D. Kinetics and mechanism of controlled free-radical polymerization of styrene and *n*- butyl acrylate in the presence of an acyclic β-phosphonylated nitroxide / D. Benoit, S. Grimaldi, S. Robin, J.P. Finet, P. Tordo, Y. Gnanou // Journal of the American Chemical Society. – 2000. – V. 122. – № 25. – P. 5929-5939.
- Le Mercier, C. Use of phosphonylated nitroxides and alkoxyamines in controlled/ «living» radical polymerization / C. Le Mercier, J.-F. Lutz, S. Marque, F. Le Moigne, P. Tordo, P. Lacroix-Desmazes, B. Boutevin, J.-L. Couturier, O. Guerret, R. Martschke, J. Sobek, H. Fischer // in Controlled Radical Polymerization: ACS Symposium Series. Ed. by Matyjiaszewski K. Washington, DC: American Chemical Society, 2000. V. 768. Chapter 8. P. 108-122.
- 52. Benoit, D. Development of a universal alkoxyamine for «living» free radical polymerizations / D. Benoit, V. Chaplinski, R. Braslau, C.J. Hawker // Journal of the American Chemical Society. 1999. V. 121. № 16. P. 3904-3920.
- 53. Benoit, D. Accurate structural control and block formation in the living polymerization of 1,3- dienes by nitroxide-mediated procedures / D. Benoit, E.

Harth, P. Fox, R.M. Waymouth, C.J. Hawker // Macromolecules. – 2000. – V. 33. – № 2. – P. 363-370.

- 54. 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.
- 55. Couvreur, L. Fest nitroxide-mediated controlled free-radical polymerization of acrylic acid / L. Couvreur, C. Lefay, J. Belleney, B. Charleux, O. Guerret, S. Magnet // Macromolecules. – 2003. – V. 36. – № 22. – P. 8260-8267.
- 56. 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.
- 57. Lessard, B. Styrene/acrylic acid random copolymers synthesized by nitroxidemediated polymerization: effect of free nitroxide on kinetics and copolymer composition / B. Lessard, S.C. Schmidt, M. Maric // Macromolecules. – 2008. – V. 41. – № 10. – P. 3446-3454.
- Moayeri, A. Nitroxide mediated controlled synthesis of glycidyl methacrylaterich copolymers enabled by SG1-based alkoxyamines bearing succinimidyl ester groups / A. Moayeri, B. Lessard, M. Maric // Polymer Chemistry. – 2011. – V.
   2. – № 9. – P. 2084-2092.
- 59. Perrin, L. Polystyrene-block-poly(ethylene oxide)-block-polystyrene: a new synthesis method using nitroxide-mediated polymerization from poly(ethylene oxide) macroinitiators and Characterization of the Architecture Formed / L. Perrin, T.N.T. Phan, S. Querelle, A. Deratani, D. Bertin // Macromolecules. 2008. V. 41. № 19. P. 6942-6951.

- 60. Dufils, P.-E. Intermolecular radical addition of alkoxyamines onto olefins: an easy access to advanced macromolecular architectures precursors / P.-E. Dufils, N. Chagneux, D. Gigmes, T. Trimaille, S.R.A. Marque, D. Bertin, P. Tordo // Polymer. 2007. V. 48. № 18. P. 5219- 5225.
- 61. Gigmes, D. Intermolecular radical 1,2-addition of the BlocBuilder MA alkoxyamine onto activated olefins: a versatile tool for the synthesis of complex macromolecular architecture / D. Gigmes, P.-E. Dufils, D. Glé, D. Bertin, C. Lefay, Y. Guillaneuf // Polymer Chemistry. 2011. V. 2. № 8. P. 1624-1631.
- 62. Simula, A. Novel alkoxyamines for the successful controlled polymerization of styrene and methacrylates / A. Simula, M. Aguirre, N. Ballard, A. Veloso, J.R. Leiza, S. van Es, J.M. Asua // Polymer Chemistry. – 2017. – V. 8. – № 10. – P. 1728-1736.
- 63. Заремский, М.Ю. Обратимое и необратимое ингибирование при радикальной полимеризации метилметакрилата в присутствии 2,2,6,6-тетраметилпиперидина-1-оксила / М.Ю. Заремский, А.Б. Жаксылыков, А.П. Орлова, Е.С. Гарина, Г.А. Бадун, М.Б. Лачинов, В.Б. Голубев // Высокомолекулярные соединения. 2005. Т. 47А. № 6. С. 886-897.
- 64. Moad, G. Controlled-growth free-radical polymerization of methacrylate esters: reversible chain transfer versus reversible termination / G. Moad, A.G. Anderson, F. Ercole, C.H.J. Johnson, J. Krstina, C.L. Moad, E. Rizzardo, T.H. Spurling, S.H. Thang // in Controlled Radical Polymerization: ACS Symposium Series. Ed. by K. Matyjiaszewski. Washington, DC: American Chemical Society, 1998. V. 685. Chapter 21. P. 332-360.
- 65. Грачев, В.П. Кинетика и механизм олигомеризации метилметакрилата, инициируемой алкоксиамином / В.П. Грачев, В.А. Голубев, Г.В. Королев // Высокомолекулярные соединения. – 2005. – Т. 47А. – № 7. – С. 1097-1106.

- 66. He, J. Effect of hydrogen transfer reaction on kinetics of nitroxide-mediated free-radical polymerization / J. He, L. Li, Y. Yang // Macromolecules. 2000. V. 33. № 6. P. 2286-2289.
- 67. Ananchenko, G. Decomposition of model alkoxyamines in simple and polymerizing systems. II. Diastereomeric N-(2-methylpropyl)-N-(1-diethylphosphono-2,2-dimethyl-propyl)-aminoxyl- based compounds / G. Ananchenko, M. Souaille, H. Fischer, C. Le Mercier, P. Tordo // Journal of Polymer Science Part A. Polymer Chemistry. 2002. V. 40. № 19. P. 3264-3283.
- 68. Charleux, B. Theoretical expression of the average activation-deactivation equilibrium constant in controlled/living free-radical copolymerization operating via reversible termination. Application to a strongly improved control in nitroxide-mediated polymerization of methyl methacrylate / B. Charleux, J. Nicolas, O. Guerret // Macromolecules. 2005. V. 38. № 13. P. 5485-5492.
- 69. 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.
- 70. Zhu, Z. Nitroxide-mediated polymerization of methyl methacrylate by 4,4'dimethoxydiphenyl- based alkoxyamine / Z. Zhu, G. Shan, P. Pan //RSC Advances. – 2016. – V.6. – №77. – P.73842- 73847.
- 71. Kolesnikov, G.S. Tributylborine: A catalyst for the polymerization of unsaturated compounds / G.S. Kolesnikov, N.V. Klimentova // Bulletin of the Academy of Sciences of the USSR, Division of chemical science. 1957. V. 6. № 5. P. 666-667.
- 72. Furukawa, J. Triethylboron as an Initiator for Vinyl Polymerization / J. Furukawa, T. Tsuruta, S. Inoue // Journal of Polymer Science. 1957. part A. V. XXVI. № 113. P. 234-236.

- 73. Kolesnikov, G.S. Polymerization of acrylonitrile in presence of tributylborine / G.A. Kolesnikov, L.S. Fedorova // Bulletin of the Academy of Sciences of the USSR, Division of chemical science. 1957. V. 2. № 2. P. 251-252.
- 74. Kolesnikov, G.S. Mechanism of the polymerization of acrylonitrile in presence of tributylborine / G.S. Kolesnikov, L.S. Fedorova // Bulletin of the Academy of Sciences of the USSR, Division of chemical science. – 1958. – V. 7. – № 7. – P. 883-884.
- 75. Furukawa, J. Oxygen Compounds as Catalyst for Triethylboron Catalyzed Vinyl Polymerization / J. Furukawa, T. Tsuruta // Journal of Polymer Science. – 1958. part A. – V. XXVIII. – № 116. – P. 227-229.
- 76. Furukawa, J. Catalytic Reactivity of Organometallic Compounds for Olefin Polymerization. II. Vinyl Chloride Polymerization Catalyzed by Binary Systems involving Organometallic Compounds / J. Furukawa, T. Tsuruta, S. Shiotani // Journal of Polymer Science. – 1959. – part A. – V. 40. – № 136. – P. 237-246.
- 77. Chung, T.C.M. A novel "Stable" Radical Initiator Based on the Oxydation Addicts of Alkyl 9-BBN / T.C.M. Chung, W. Janvinkul, H.L. Lu // Journal of American Chemical Society. – 1996. V. 118. – № 3. – P. 705-706.
- 78. Заремский, М.Ю. Системы органобораны кислород воздуха как нетрадиционные инициаторы радикальной полимеризации / М.Ю. Заремский, Е.С. Гарина, М.Е. Гурский, Ю.Н. Бубнов // Высокомолекулярные соединения. Серия Б. 2013. Т. 55. № 5. С. 601-624.
- 79. Chung, T.C.M. Synthesis of Polypropylene-graft-poly(methyl methacrylate) Copolymers by the Borane Approach / T.C.M. Chung, D. Rhubright, G.J. Jiang // Macromolecules. – 1993. – V.26. – № 14. – P. 3467-3471.
- 80. Xu, G. Borane Chain Transfer Agent in Metallocene–Mediated Olefin Polymerization. Synthesis of Borane–Terminated Polyethylene and Diblock Copolymers Containing Polyethylene and Polar Polymer / G. Xu, T.C.M. Chung

// Journal of American Chemical Society. – 1999 – V.121. – № 28. – P. 6763-6764.

- 81. Wang, Z.M. Synthesis of Maleic Anhydride Grafted Polypropylene with High Molecular Weight Using Borane/O2 Radical Initiator and Commercial PP Polymers / Z.M. Wang, H. Hong, T.C.M. Chung // Macromolecules. – 2005. – V. 38. – № 22. – P. 8966-8970.
- Kojima, K. Tributylborane initiated Grafting of Methyl Methacrylate onto Chitin / K. Kojima, M. Yoshikuri, T. Suzuki // Journal of Applied Polymer Science. – 1979. – V. 24. – № 7. – P. 1587-1593.
- 83. Kojima, K. The Grafting of Methyl Methacrylate onto Cotton by Tri-*n*-Butylborane / K. Kojima, S. Iwabuchi, K. Murahami, K. Kojima, F. Ichikawa // Journal of Applied Polymer Science. 1972. V. 16. № 6. P. 1139-1148.
- 84. Kojima, K. The Trialkylborane initiated Graft Copolymerization of Methyl Methacrylate onto Hemoglobin / K. Kojima, S. Iwabuchi, K. Kojima // Bulletin of the Chemical Society of Japan. – 1971. – V. 44. – № 7. – P. 1891-1895.
- 85. Kojima, K. The Grafting of Methyl Methacrylate onto Collagen Initiated be Tributylborane / K. Kojima, S. Iguchi, Y. Kajima and M. Yoshikuni // Journal of Applied Polymer Science. – 1983. – V. 28. – P. 87-95.
- 86. Fischer, C.H. Tests with a new synthetic filling material over a period of three years (Palakav) / C.H. Fischer, M. Strassburg, G. Knolle // International Dental Journal. - 1970. - № 20. – P. 679-689.
- 87. Masuhara, E. On the chemistry of a new adhesive plastic filling material (in German) / E. Masuhara // Dtsch Zahnarztl Z. 1969. V. 24. № 7. P. 620-628.
- Sanjo, D. Clinical studies on a cold-curing dental resin with a tri-n-butylborane catalyst / D. Sanjo // Journal of Dental Research. - 1971. - № 50. - P. 60-65.
- Pat. 6515088 B2 USA "Living" Free Radical Polymerization Process / T.C.M. Chung // February 4, 2003.

- 90. Pat. 6420502 B1 USA Living Free Radical Initiators Based on Alkylperoxydiarylborane Derivatives and Living Free Polymerization Process / T.C.M. Chung // July 16, 2002.
- 91. Lu, B. Maleic Anhydride Modified Polypropylene with Controllable Molecular Structure: New Synthetic Route via Borane – Terminated Polypropylene / B. Lu, T.C.M. Chung // Macromolecules. – 1998. – V. 31. № 17. – P. 5943-5946.
- 92. Патент 2461580 Россия. Способ получения привитых сополимеров метилметакрилата на полиизопрене / Ю.Н. Бубнов, М.Ю. Заремский, М.Е. Гурский // 28 Июня 2011.
- 93. Xu, G. Synthesis of Syndiotactic Polystyrene (s-Ps) Containing a Terminal Polar Group and Diblock Copolymers Containing s-Ps and Polar Polymers / G. Xu, T.C.M. Chung // Macromolecules. – 1999. – V. 32. – № 25. – P. 8689-8692.
- 94. Minoura, Y. Block Copolymerization with Trapped Radicals / Y. Minoura, Y. Ogata // Journal of Polymer Science. Part A. 1969. V. 7. № 7. P. 2547-2559.
- 95. Uromicheva, M.A. Synthesis of grafted polybutyl acrylate copolymer on fish collagen / M.A. Uromicheva, Yu.L. Kuznetsova, N.B. Valetova, A.V. Mitin, L.L. Semenycheva, O.N. Smirnova // Proceedings of Universities. Applied Chemistry and Biotechnology. 2021. V. 11. № 1. P. 16-25.
- 96. Kuznetsova, Yu.L. Tributylborane in the synthesis of graft-copolymers of gelatin and acrylamide / Yu.L. Kuznetsova, K.S. Sustaeva, A.S. Vavilova, A.V. Markin, DV. Lyakaev, A.V. Mitin, L.L. Semenycheva // Journal of Organometallic Chemistry. 2020. V. 924. P. 121431-121453.
- 97. Кузнецова, Ю.Л. Синтез биодеградируемых привитых сополимеров желатина и полиметилметакрилата / Ю.Л. Кузнецова, Е.А. Морозова, А.С. Вавилова, А.В. Маркин, О.Н. Смирнова, Н.С. Захарычева, Д.В. Лякаев, Л.Л. Семенычева // Все материалы. Энциклопедический справочник. 2020. Т. 13. № 1. С. 22-29.

- 98. Noro, K. Vinyl Polymerizarion with Ammonia Triethylboron / K. Noro, H. Kawazura // Journal of Polymer Science. Part A. 1960. V. XLV. № 145. P. 264-265.
- 99. Заремский, М.Ю. Необычный механизм полимеризации ММА под действием амин -триизобутилборана и кислорода воздуха / М.Ю. Заремский, Д.В. Буданов, С.А. Романов, А.В. Плуталова, Е.С. Гарина, В.Б. Голубев, С.Ю. Ердяков, М.Е. Гурский, Ю.Н. Бубнов // Высокомолекулярные соединения. Серия Б. 2011. Т. 53. № 1. С. 95-104.
- 100. Kojima, K. Polymerization of methyl methacrylate by trialkylborane pyridine system / K. Kojima, Y. Iwata, M. Nagayama, S. Iwabuchi // Journal of Polymer Science. Part C. – 1970. – V. 8. – № 8. – P. 541-547.
- 101. Kojima, K. Polymerization of Methyl Methacrylate by Tri-n-Butylborane in the Presence of Amino Acid Esters / K. Kojima, S. Iwabuchi, Y. Moriya, M. Yoshikuni // Polymer. – 1975. – V. 16. – № 3. – P. 601-604.
- 102. Ердяков, С.Ю. Новые эффективные борсодержащие инициаторы радикальной полимеризации метилметакрилата / С.Ю. Ердяков, О.А. Мельник, М.Е. Гурский, А.В. Игнатенко, Я.С. Выгодский // Известия Акакдемии Наук. Серия Химическая. – 2004. – Т. 53. – № 10. – С. 2120-2125.
- 103. Додонов, В.А. Радикальная система динитрил азоизомасляной кислоты три-*н*- бутилборан в полимеризации метилметакрилата / В.А. Додонов, Р.В. Галкин, Т.И. Старостина, В.А. Куропатов, Ю.Б. Малышева // Доклады Академии Наук. – 2015. – Т. 463. – № 2. – С. 168-171.
- 104. Додонов, В.А. Комплексно-радикальная полимеризация метилметакрилата, инициированная бинарной системой динитрил азоизомасляной кислоты в сочетании с три-*н*-бутилбораном / В.А. Додонов, Т.И. Старостина, В.А. Куропатов, Ю.Б. Малышева, Ю.Л.

Кузнецова, А.С. Бузина (Вавилова) // Журнал прикладной химии. – 2017. – Т. 90. - № 1. – С. 84-90.

- 105. Додонов, В.А. Кинетические закономерности полимеризации метилметакрилата при инициировании системой третбутилперокситетрафенилсурьма – боралкил / В.А. Додонов, И.Н. Аксенова // Высокомолекулярные соединения. Серия Б. – 1986. – Т. 28. - № 6. – С. 422-424.
- 106. Гришин, Д.Ф. Экспериментальное исследование и квантово-химическое моделирование полимеризации метилметакрилата в присутствии хинонов / Д.Ф. Гришин, А.А. Щепалов, В.К. Черкасов // Высокомолекулярные соединения. Серия А. – 2005. – Т. 47. - № 9. – С. 1604-1612.
- 107. Голубев, В.Б. Механизм комплексно-радикальной полимеризации: Исследуемым методом ЭПР: дисс. ... д-ра. хим. наук: 02.00.06 / Голубев Владимир Борисович – Москва, МГУ. – 1987.
- 108. Grishin, D.F. Polymerization of vinyl monomers. Initiating system based on quinones and organoelement compounds / D.F. Grishin, A.A. Moikin, V.K. Cherkasov // Polymer Science. Series A. – 1999. - V. 41. - № 4. - P. 389-392.
- 109. Ваганова, Л.Б. Полимеризация метилметакрилата в присутствии оиминохинонов: обратимое и необратимое ингибирование / Л.Б. Ваганова, О.С. Лизякина, М.Г. Чегерев, А.В. Пискунов, Д.Ф. Гришин // Высокомолекулярные соединения. Серия Б. – 2017. – Т. 59. - № 5. – С. 326-336.
- 110. Гришин, Д.Ф. N-(арил)-*о*-иминобензохиноны новые регуляторы радикальной полимеризации / Д.Ф. Гришин, Л.Б. Ваганова, А.В. Пискунов, О.С. Лизякина, М.Г. Чегерев // Доклады Академии Наук. 2017. Т. 475. № 2. С. 156-162.
- 111. Bevington, J.C. The Mechanisms of Retardation and Inhibition in Radical Polymerizations. Part 1. The Retardation by p-Benzoquinone of the

polymerization of Methyl Methacrylate / J.C. Bevington, N.A. Ghanem, H.W. Melville // Transactions of Faraday Society – 1955. – V. 51. – P. 946-953.

- 112. Тюдеш, Ф. Кинетика ингибирования радикальной полимеризации. V. Влияние *п* бензохинона и его производных на инициированную полимеризацию стирола / Ф. Тюдеш, Л. Шиманди // Высокомолекулярные соединения. 1962. Т. 4. № 8. С. 1271-1281.
- 113. Tüdős, F. Inhibited Thermal Polymerization of Styrene. Kinetics of Copolymerization of Quinones with Styrene / F. Tüdős // Journal of Polymer Science. Part A. – 1958. – V. 30. – № 121. – P. 343-350.
- 114. Grotewold, J. Vinyl monomer polymerization mechanism in the presence of trialkylboranes / J. Grotewold, E.A. Lissi, A.E. Villa // Journal of Polymer Science. Part A. – 1968. – V. 6. – № 11. – P. 3157-3162.
- 115. Arancibia, E. Mechanism of vinyl monomer polymerization in the presence of trialkylboranes and inhibitors / E. Arancibia, J. Grotewold, E.A. Lissi, A.E. Villa // Journal of Polymer Science. Part A. 1969. V. 7. № 12. P. 3430-3433.
- 116. Додонов, В.А. Особенности полимеризации некоторых виниловых мономеров на радикальных инициаторах, содержащих триизобутилбор, в присутствии гидрохинона и бензохинона / В.А. Додонов, Д.Ф. Гришин // Высокомолекулярные соединения. Серия Б. - 1993. – Т. 35. – № 3. – С. 137-141.
- 117. Додонов, В.А. Взаимодействие полиметилметакрилатных радикалов с *п*хинонами в присутствии три-*н*-бутилбора при полимеризации метилметакрилата / В.А. Додонов, Ю.Л. Кузнецова, М.А. Лопатин, А.А. Скатова // Известия Академии Наук. Серия Химическая. - 2004. – Т. 53. – № 10. – С. 2114-2119.
- 118. Кузнецова, Ю.Л. Синтез термостабильного полиметилметакрилата в присутствии системы: три-*н*-бутилбор *n*-хинон / Ю.Л. Кузнецова, А.А.

Скатова, М.А. Лопатин, С.А. Егорова // Вестник ННГУ. Серия химическая. – 2004. - № 1. – С. 95-105.

- 119. Кузнецова, Ю.Л. Фотополимеризация метилметакрилата в присутствии системы три-*н*-бутилбор *n*-хинон / Ю.Л. Кузнецова, С.А. Чесноков, С.Д. Зайцев, В.А. Додонов // Высокомолекулярные соединения. Серия Б. 2010. Т. 52. № 3. С. 498-505.
- 120. Додонов, В.А. Неконтролируемая псевдоживая радикальная полимеризация метилметакрилата в присутствии бутилзамещенных *п*-хинонов / В.А. Додонов, Ю.Л. Кузнецова, А.И. Вилкова, А.С. Скучилина, В.И. Неводчиков, Л.Н. Белодед // Известия Академии Наук. Серия химическая. 2007. № 6. С. 1119-1122.
- 121. Бузина (Вавилова), А.С. Роль три-*н*-бутилбора в полимеризации виниловых мономеров в присутствии *n*-хинонов / А.С. Бузина (Вавилова), Ю.Л. Кузнецова // Вестник Южно-Уральского Государственного Университета. Серия «Химия». 2017. Т. 9. № 1. С. 16-26.
- 122. Кузнецова, Ю.Л. Каталитическая система три-н-бутилбор *п*-хинон в радикальной полимеризации стирола / Ю.Л. Кузнецова, С.А. Чесноков, С.Д. Зайцев, Д.В. Лудин // Высокомолекулярные соединения. Серия Б. 2012. Т. 54. № 9. С. 1466-1474.
- 123. Ludin, D.V. Copolymerization of Styrene with Methyl Methacrylate in the presence of the System Tributylborane-p-Quinone / D.V. Ludin, Y.L. Kuznetsova, S.D. Zaitsev // Polymer Science. Series B. - 2016. - V. 58. - № 5. -P. 503-509.
- 124. Ludin, D.V. Controlled Radical Copolymerization of Styrene and tert-Butyl Acrylate in the Presence of Tri-n-butylborane-p-Quinone Catalytic System / D.V. Ludin, Y.L. Kuznetsova, O.G. Zamyshlyaeva, S.D. Zaitsev // Polymer Science. Series B. - 2017. - V. 59. - № 1. - P. 7-15.

- 125. Ludin, D.V. Specific features of radical copolymerization of methyl methacrylate and n-butyl acrylate in the presence of the tributylborane–pquinone system / D.V. Ludin, Y.L. Kuznetsova, S.D. Zaitsev // Polymer Science. Series B. - 2017. - V. 59. - № 5. - P. 516-525.
- 126. Лудин, Д.В. Каталитическая система три-*н*-бутилбор *n*-хинон в синтезе блок-сополимеров / Д.В. Лудин, Ю.Л. Кузнецова, С.Д. Зайцев // Журнал прикладной химии. – 2015. – Т. 88. - № 2. С. 294-300.
- 127. Ludin, D.V. Polymerization with Borane Chemistry. Tributylborane/p-Quinone System as a New Method of Reversible-Deactivation Radical Copolymerization for Styrene and Methyl Acrylate / D.V. Ludin, Yu.V. Voitovich, E.V. Salomatina, Yu.L. Kuznetsova, I.D. Grishin, I.L. Fedyushkin, S.D. Zaitsev // Macromolecular Research. – 2020. - V. 28. - P. 851-860.
- 128. Ludin, D.V. Starch-graft-poly(methyl acrylate) copolymer: the new approach to synthesis and copolymer characterization / D.V. Ludin, S.D. Zaitsev, Y.L. Kuznetsova, A.V. Markin, A.E. Mochalova, E.V. Salomatina // Journal of Polymer Research. - 2017. - V. 24. - № 8.
- 129. Kuhn, R. Aminoalkylierung von Formazanen und Ringerweiterung von Tetrazoliumsalzen zu Verdazylen / R. Kuhn, F.A. Neugebauer, H. Trischmann // Monatshefte Fur Chemie. – 1966. – V. 97. - № 3. - P. 846-852.
- 130. Kinoshita, M. Vinyl Polymerization. 236. Inhibiting Effect of Verdazyl in Radical Polymerization; Mechanism of Inhibition Reaction / M. Kinoshita, Y. Miura // Die Makromolekulare Chemie. – 1969. – V. 124. № 1. P. 211-221.
- 131. Yamada, B. Polymerization with coupling products of stable free radicals / B. Yamada, H. Tanaka, K. Konishi, T. Otsu // Journal of Macromolecular Science.
  Part A: Pure and Applied Chemistry. 1994. V. 31. № 3. P. 351 366.
- 132. Yamada, B. Radical polymerization of styrene mediated by 1,3,5triphenylverdazyl / B. Yamada, Y. Nobukane, Y. Miura // Polymer Bulletin. – 1998. – V. 41. – P. 539-544.

- 133. Chen, E.K.Y. Verdazyl-Mediated Living-Radical Polymerization of Styrene and n-Butyl Acrylate / E.K.Y. Chen, S.J. Teertstra, D. Chan-Seng, P.O. Otieno, R.G. Hicks, M.K. Georges // Macromolecules. – 2007. – V. 40. – P. 8609-8616.
- 134. Rayner, G. A comparison of verdazyl radicals modified at the 3-position as mediators in the living radical polymerization of styrene and n-butyl acrylate / G. Rayner, T. Smith, W. Barton, M. Newton, R.J. Deeth, I. Prokes, G.J. Clarkson, D.M. Haddleton // Polymer Chemistry. 2012. V. 3. P. 2254-2260.
- 135. Blatter, H.M. A new stable free radical / H.M. Blatter, H. Lukaszewski // Tetrahedron Letters. 1968. V. 9. № 22. P. 2701-2705.
- 136. Demetriou, M. Benzotriazinyl-mediated controlled radical polymerization of styrene / M. Demetriou, A.A. Berezin, P.A. Koutentis, T. Krasia-Christoforou // Polymer International. – 2014. - V. 63. - P. 674-679.
- 137. Areephong, J. Triazine-mediated controlled radical polymerization: new unimolecular initiators / J. Areephong, K,M, Mattson, N.J. Treat, S.O. Poelma, J.W. Kramer, H.A. Sprafke, A.A. Latimer, J. Read de Alaniz, C.J. Hawker // Polym. Chem. – 2016. – V. 7. – P. 370-374.
- 138. Вайсбергер, А. Органические растворители / А. Вайсбергер, Э. Проскауэр, Дж. Риддик, Э. Тупс. М.: ИЛ, 1958. 520 с.
- 139. Armarego, W.L.F. Purification of Laboratory Chemicals, 7th ed. / W.L.F. Armarego, C.C.L. Chai // Elsevier Inc. Oxford. - 2013 – P. 1002.
- 140. Ghiglieri-Bertez, C. Inhibiteurs mixtes des voies de la cyclooxygenase et des lipoxygenases: synthese et activite de derives hydrazoniques / C. Coquelet, A. Alazet, C. Bonne // European Journal of Medicinal Chemistry. 1987. V. 22. P. 147-152.
- 141. Al-Noaimi, M. Ruthenium complexes incorporating azoimine and α-diamine based ligands: Synthesis, crystal structure, electrochemistry and DFT calculation / M. Al-Noaimi, M.A. AlDamen // Inorganica Chimica Acta 2012. V. 387. P. 45–51.

- 142. Koutentis, P.A. Catalytic Oxidation of N-Phenylamidrazones to 1,3-Diphenyl-1,4-dihydro-1,2,4-benzotriazin-4-yls: An Improved Synthesis of Blatter's Radical / P.A. Koutentis, D. Lo Re // Synthesis. – 2010. - № 12. - P. 2075-2079.
- 143. Михайлов, Б.М. Борорганические соединения в органическом синтезе / Б.М. Михайлов, Ю.Н. Бубнов. М.: Наука, 1977. 516 с.
- 144. Crompton, T.R. Characterisation of Polymers / T.R. Crompton. V.1. Smithers Rapra, 2008. – 494 p.
- 145. Suwiński, J. Synthesis and mass spectra of labelled 4(5)-nitro-1H-imidazole-5(4)-carbonitriles / J. Suwiński, K. Świerczek // J. Label. Compd. Radiopharm. - 2002. - V. 45. - № 9. - P. 795-801.
- 146. Chong, B.Y.K. Imidazolidinone Nitroxide-Mediated Polymerization / B.Y.K. Chong, F. Ercole, G. Moad, E. Rizzardo, S.H. Thang, A.G. Anderson // Macromolecules. 1999. V. 32. № 21. P. 6895-6903.
- 147. Steenbock, M. Decomposition of Stable Free Radicals as "Self-Regulation" in Controlled Radical Polymerization / M. Steenbock, M. Klapper, K. Mullen, C. Bauer, M. Hubrich // Macromolecules. – 1998. – V. 31. - № 16. – P. 5223-5228.
- 148. Одинцова, В.В. Кинетика и механизм радикальной полимеризации метилметакрилата в присутствии нитроксильных и бороксильных радикалов: дисс. ... канд. хим. наук: 02.00.06 / Одинцова Виктория Викторовна. – Москва, 2020. – 153 с.
- 149. Кузнецова, Ю.Л. К вопросу о контролируемой 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. № 8. С. 1470-1477.
- 150. Лудин, Д.В. Контролируемая радикальная полимеризация алкилакрилатов в присутствии системы три-*н*-бутилбор – *n*-хинон / Д.В. Лудин, Ю.Л. Кузнецова, И.Д. Гришин, В.А. Куропатов, С.Д. Зайцев //

Известия Академии Наук. Серия Химическая. – 2016. - Т. 65. - № 7. – С. 1859-1866.

- 151. Кузнецова, Ю.Л. Полимеризация метилметакрилата в присутствии 2,5ди-*трет*-бутил-*n*-бензохинона / Ю.Л. Кузнецова, П.Г. Мозалева, А.С. Вавилова, Е.А. Калинина // Известия Академии Наук. Серия Химическая. – 2020. - № 4. – С. 763-767.
- 152. Гладышев, Г.П. Радикальная полимеризация при глубоких степенях превращения / Гладышев А.М. Попов // Наука. Москва. 1974. 244 с.
- 153. Nesvadba, P. In Fundamentals of controlled/living radical polymerization /
  P. Nesvadba, Ed. N.V. Tsarevsky, B.S. Sumerlin // RSC. Cambridge. 2013.
   112 p.
- 154. Калинина, Е.А. Полимеризация алкил(мет)акрилатов в присутствии *п*-хинонов / Е.А. Калинина, А.С. Вавилова, К.С. Сустаева, Ю.Л. Кузнецова // Известия Академии Наук. Серия Химическая. 2021. № 9. С. 1775-1783.
- 155. Вавилова, А.С. *п*-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.