

*На правах рукописи*

Юлусов Виталий Витальевич

**Закономерности образования сополимеров из мономеров разной активности  
в условиях полимеризации с обратимой передачей цепи**

02.00.06 – высокомолекулярные соединения, химические науки

Диссертация

на соискание ученой степени

кандидата химических наук

Научный руководитель:  
д.х.н., профессор Черникова Е.В.

## СОДЕРЖАНИЕ

СОДЕРЖАНИЕ .....	2
ВВЕДЕНИЕ .....	4
СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ .....	6
Глава 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР .....	7
1.1. Живая анионная сополимеризация .....	8
1.2. Живая катионная сополимеризация .....	11
1.3. Псевдоживая радикальная сополимеризация .....	13
1.3.1. Псевдоживая радикальная сополимеризация в присутствии инифертеров .....	14
1.3.2. Псевдоживая радикальная сополимеризация в присутствии нитроксидов .....	15
1.3.3. Псевдоживая радикальная сополимеризация с переносом атома .....	16
1.4. Псевдоживая радикальная сополимеризация по механизму обратимой передачи цепи .....	17
Глава 2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ .....	21
2.1. Исходные вещества и их очистка .....	21
2.2. Синтез высокомолекулярных агентов передачи цепи .....	22
2.3. Методика приготовления образцов .....	23
2.3.1. Синтез сополимеров стирола и <i>n</i> -бутилакрилата .....	24
2.3.2. Синтез сополимеров стирола и <i>трет</i> -бутилакрилата .....	25
2.3.3. Синтез сополимеров стирола и акриловой кислоты .....	27
2.3.4. Синтез сополимеров винилацетата и <i>n</i> - или <i>трет</i> -бутилакрилата .....	27
2.3.5. Синтез терполимеров стирола, <i>n</i> - и <i>трет</i> -бутилакрилата .....	27
2.4. Модификация полимеров .....	28
2.4.1. Кислотный гидролиз сополимеров <i>трет</i> -бутилакрилата .....	28
2.4.2. Щелочной гидролиз сополимеров винилацетата .....	28
2.5. Методы исследования .....	28
2.5.1. Гель-проникающая хроматография .....	28
2.5.2. ИК-спектроскопия .....	28
2.5.3. Дифференциально-сканирующая калориметрия .....	29
2.5.4. Турбидиметрическое титрование .....	29
2.5.5. Динамическое светорассеяние .....	29

2.5.6. Измерение поверхностной активности растворов сополимеров стирола и акриловой кислоты.....	30
2.5.7. Определение энергетических характеристик поверхности пленок сополимеров стирола и <i>n</i> -бутилакрилата.....	30
2.5.8. Исследование механизма образования интермедиатов методом ЭПР-спектроскопии .....	31
2.5.9. Исследование кинетики полимеризации калориметрическим методом .....	32
Глава 3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ.....	33
3.1. Сополимеризация стирола и <i>n</i> -бутилакрилата в присутствии тритиокарбонатов .	33
3.1.1. Общие закономерности сополимеризации стирола и <i>n</i> -бутилакрилата в присутствии дибензилтритиокарбоната .....	33
3.1.2. Свойства сополимеров стирола и <i>n</i> -бутилакрилата разной микроструктуры ..	50
3.2. Амфифильные сополимеры на основе стирола и акриловой кислоты, полученные в присутствии тритиокарбонатов .....	58
3.2.1. Сополимеризация стирола и <i>трет</i> -бутилакрилата под действием дибензилтритиокарбоната .....	58
3.2.2. Сополимеризация стирола и акриловой кислоты под действием дибензилтритиокарбоната .....	65
3.2.3. Терполимеризация стирола, <i>n</i> - и <i>трет</i> -бутилакрилата с участием тритиокарбонатов.....	70
3.2.4. Поведение амфифильных сополимеров в водных и органических средах .....	73
3.3. Контролируемый синтез сополимеров винилацетата.....	81
3.3.1. Закономерности ОПЦ-полимеризации винилацетата .....	82
3.3.2. Сополимеризация винилацетата и стирола в присутствии тритиокарбонатов .....	101
3.3.3. Закономерности ОПЦ-сополимеризации винилацетата с <i>n</i> -бутилакрилатом	104
3.3.4. Закономерности ОПЦ-сополимеризации винилацетата с <i>трет</i> -бутилакрилатом .....	115
3.3.5. Гидролиз синтезированных сополимеров винилацетата и бутилакрилатов...	120
ЗАКЛЮЧЕНИЕ .....	125
ВЫВОДЫ.....	128
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ .....	129

## ВВЕДЕНИЕ

Направленный синтез макромолекул заданной архитектуры, т.е. с регулируемым распределением мономерных звеньев заданной функциональности, топологии основной цепи и контролируемой степени полимеризации – актуальная задача современной химии высокомолекулярных соединений. Для ее решения используют возможности “живой” ионной и псевдоживой радикальной полимеризации. В последнем случае удастся существенно расширить возможности макромолекулярного дизайна, которые в классических радикальных процессах существенно ограничены протеканием неконтролируемых реакций квадратичного обрыва макрорадикалов, следствием которых является короткое время жизни полимерной цепи по сравнению с продолжительностью самого процесса полимеризации. При этом цепи, возникающие на разных конверсиях, растут в неодинаковых условиях, поскольку по ходу процесса заметным образом меняются концентрация мономера и инициатора, а также вязкость реакционной смеси. В случае радикальной сополимеризации возникает дополнительная сложность – при использовании мономеров, имеющих разную реакционную способность, на глубоких конверсиях в общем случае образуется композиционно-неоднородный сополимер с широким молекулярно-массовым распределением (ММР). Напротив, в псевдоживых радикальных процессах необратимый обрыв макрорадикалов заменяется другими реакциями, в которых радикалы роста обратимо взаимодействуют со специально введенными добавками (агентами обратимого обрыва или обратимой передачи цепи); при этом радикалы роста на время переходят в неактивное (“спящее”) состояние, а затем вновь “оживают” и участвуют в реакции роста цепи до следующего акта временного ограничения цепи. Такое чередование периодов “сна” и “жизни” макромолекул позволяет увеличить время жизни активных центров и приводит к образованию полимеров с узким ММР, а в случае сополимеров – дополнительно устраняется причина конверсионной композиционной неоднородности макромолекул.

В 1998 г. был предложен новый подход к проведению контролируемой радикальной полимеризации, а именно, полимеризация с обратимой передачей цепи (ОПЦ) по механизму присоединения–фрагментации. В настоящее время установлены основные закономерности ОПЦ-гомополимеризации наиболее важных классов мономеров; в результате этот способ стал одним из популярных и часто используемых для направленного синтеза полимеров. Однако закономерности ОПЦ-сополимеризации

изучены лишь для ограниченного круга систем; еще меньше работ посвящено сополимеризации мономеров разной активности под действием симметричных тритиокарбонатов. Между тем, это удобный класс ОПЦ-агентов, которые в большинстве своем мало влияют на скорость ОПЦ-полимеризации многих мономеров, при этом они являются эффективными и позволяют легко контролировать молекулярно-массовые характеристики полимеров в относительно широких пределах.

В этой связи настоящая работа посвящена изучению общих закономерностей образования сополимеров из мономеров винилового ряда (стирол – *n*-бутилакрилат, стирол – *трет*-бутилакрилат, стирол – *n*-бутилакрилат – *трет*-бутилакрилат, стирол – акриловая кислота, стирол – винилацетат, *n*-бутилакрилат – винилацетат и *трет*-бутилакрилат – винилацетат) в присутствии тритиокарбонатов, обосновании выбора условий для проведения контролируемого синтеза сополимеров заданного состава и строения, а также в изучении влияния строения цепи на физико-химические свойства сополимеров.

## СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ

**АК** — акриловая кислота

**БА** — *n*-бутилакрилат

**ВА** — винилацетат

**ДАК** — динитрил-азо-*бис*-изомасляной кислоты

**ОПЦ-агент** — агент обратимой передачи цепи

**ОПЦ-полимеризация** — полимеризация в условиях обратимой передачи цепи по механизму присоединение–фрагментация

**ПАК** – полиакриловая кислота

**ПБА** — поли-*n*-бутилакрилат

**ПВА** — поливинилацетат

**ПС** — полистирол

**ПТБА** — поли-*трет*-бутилакрилат

**Ст** — стирол

**ТБА** — *трет*-бутилакрилат

### **ОПЦ-агенты**

**ББ** — бензилдитиобензоат

**БК** — дибензилтретиокарбонат

**ТБ** — *трет*-бутилдитиобензоат

**ТК** — ди-*трет*-бутилтретиокарбонат

### **Полимерные ОПЦ-агенты**

**ПАКК** — полиакриловая кислота третиокарбонат

**ПБАК** — поли(*n*-бутилакрилат)третиокарбонат

**ПВАК** — поливинилацетаттретиокарбонат

**ПСК** — полистиролтретиокарбонат

**ПТБАК** — поли(*трет*-бутилакрилат)третиокарбонат

**СК1** — сополимер стирола и *n*-бутилакрилата, содержащий третиокарбонатную группу

**СК2** — сополимер винилацетата и *n*-бутилакрилата, содержащий третиокарбонатную группу

**СК3** — сополимер винилацетата и *трет*-бутилакрилата, содержащий третиокарбонатную группу

## Глава 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

Классическая радикальная сополимеризация широко применяется в промышленности [1]. Несмотря на свою универсальность, метод имеет ряд недостатков, главным из которых является высокая полидисперсность и композиционная неоднородность образующихся сополимеров [2]. Рассмотрим данный аспект подробнее.

С учетом того, что радикальная сополимеризация – процесс статистический, состав отдельно взятой цепи и ее длина будут отличаться от среднего значения. Это особенно заметно, когда активности сомономеров в полимеризации заметно отличаются. При переходе на макроуровень это влияет на конечные свойства сополимера: механические свойства, растворимость, температуру стеклования и др. Хотя в целом нельзя сказать, что это влияние однозначно отрицательное, в ряде случаев для соответствия свойств сополимера его назначению необходима бóльшая композиционная однородность (под ней мы здесь будем понимать отличие состава отдельно взятой цепи от среднего состава).

В настоящее время задачу получения композиционно-однородных сополимеров решают методами живой ионной и псевдоживой радикальной полимеризации [3–10]. Однако прежде чем мы перейдем к ним, следует рассмотреть три особых случая классической радикальной полимеризации, в которых удастся достичь высокой композиционной однородности сополимеров: чередующаяся сополимеризация, сополимеризация азеотропной смеси и сополимеризация на начальных конверсиях.

Чередующаяся сополимеризация известна для весьма ограниченного набора мономерных пар и реализуется при  $r_1 \rightarrow 0$  и  $r_2 \rightarrow 0$ . Композиционная однородность в этом случае обусловлена постоянством состава образующегося сополимера. При исчерпании одного из мономеров в системе полимеризация прекращается [11, 12].

Азеотропная сополимеризация чаще всего реализуема в системах, при сополимеризации которых наблюдается тенденция к чередованию ( $r_1 \times r_2 < 1$ ). Постоянство состава мономерной смеси на протяжении всего процесса позволяет получать композиционно-однородные сополимеры даже на глубоких конверсиях. При этом отклонение состава от точки азеотропа будет выводить систему из равновесия, что приведет к получению неоднородных по составу продуктов. Авторы [13] отмечают, что влияние на реакционную способность сомономеров и приближение режима сополимеризации к азеотропному с помощью изменения реакционной среды

представляется действенным механизмом, который еще в полной мере предстоит изучить.

На начальных конверсиях ( $q < 10\%$ ) также можно получить сополимеры, композиционная однородность которых выше, чем выделенных из этой же системы на более глубоких конверсиях. Связано это с тем, что состав мономерной смеси на начальном этапе полимеризации практически не меняется [14].

Таким образом, несмотря на свою доказанную универсальность, метод классической радикальной сополимеризации весьма ограничен в контроле состава и структуры продуктов. Именно поэтому и получили распространение методы живой и псевдоживой радикальной сополимеризации.

### 1.1. Живая анионная сополимеризация

Принципиальной особенностью процесса живой анионной полимеризации является отсутствие в его механизме реакций обрыва и передачи цепи [3]. В идеальном случае при полном отсутствии загрязнений карбанион будет всегда оставаться активным и способным продолжать процесс полимеризации при добавлении свежей порции мономера. Однако в реальных условиях нельзя полностью избавиться от загрязнений. Таким образом, в живой анионной полимеризации растущие цепи способны оставаться активными до момента обрыва или передачи цепи [15]. Эта особенность имеет два следствия. Во-первых, среднечисловая масса полимера  $M_n$  изменяется пропорционально конверсии мономера. Во-вторых, в условиях, когда все цепи начинают расти практически одновременно ( $k_{ин} \gg k_p$ ), возможно образование полимеров с узким молекулярно-массовым распределением (распределение Пуассона).

Существует ряд критериев для определения, происходит ли полимеризация системы по живому анионному механизму [16]:

- полимеризация происходит до полного исчерпания мономера до добавления следующей его порции;
- постоянное число активных центров в течение процесса полимеризации;
- молекулярно-массовое распределение продуктов полимеризации по Пуассону;
- функционализация концов цепей может быть выполнена количественно.

Следует отметить, что даже при отсутствии загрязнений в системе концентрация активных центров будет снижаться ввиду так называемого спонтанного обрыва [1].



Состав сополимеров, образующихся в живой анионной сополимеризации, зависит не только от природы мономеров, но и от природы растворителя и противоиона. Меняя растворитель, можно регулировать реакционную способность мономеров. Таким образом, в живой анионной полимеризации существует возможность управления процессом путем замены растворителя, с помощью добавок, а также противоионов [17].

Учитывая перечисленные выше особенности живой анионной полимеризации, становится очевидным, что метод применим для получения сополимеров с заданной архитектурой, а наличие аниона на конце растущей цепи позволяет проводить функционализацию полимера с помощью различных электрофильных групп [18–22].

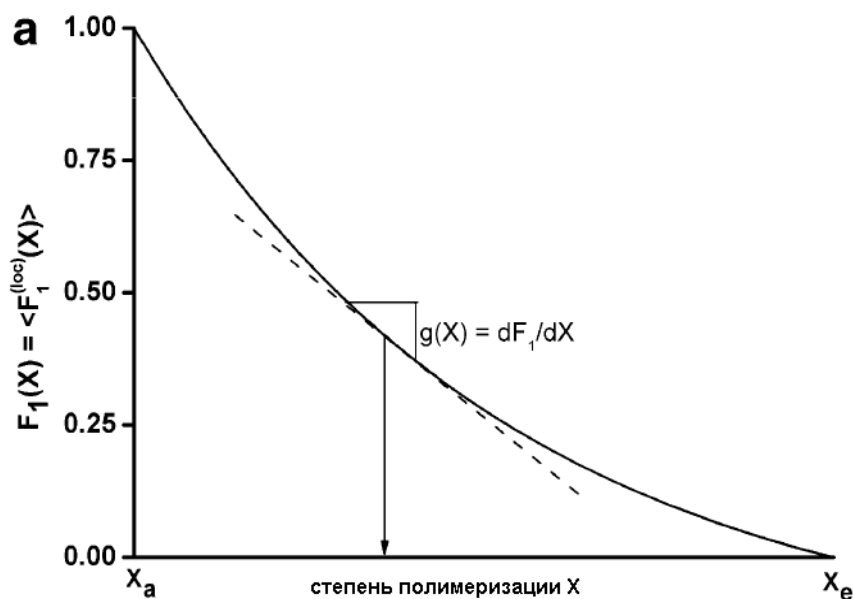
Синтез блок-сополимеров путем последовательного добавления мономеров является одним из наиболее изученных способов применения живой анионной полимеризации [23–25]. Следует отметить, что нуклеофильность образующегося карбаниона будет определять порядок добавления мономеров, так как менее нуклеофильные активные центры могут препятствовать включению более нуклеофильного мономера в цепь. Соответственно, при получении сополимеров из трех и более блоков путем последовательного добавления мономеров необходимо соблюдать порядок введения мономеров и внимательно следить за продуктами, образующимися на каждом этапе процесса. Также на последовательность включения мономеров в цепь влияют их реакционная способность и отсутствие побочных реакций.

Живая анионная полимеризация успешно применяется в синтезе звездообразных сополимеров [18, 26–31]. Одним из первых путей было использование многофункционального инициатора, но он был ограничен плохой растворимостью таких соединений и не позволял контролировать реакционную способность каждого ответвления. Второй, более эффективный способ – добавление многофункционального электрофильного агента обрыва в конце полимеризации линейного полимера. Этот способ аналогичен конвергентному синтезу дендримеров и является эффективным при условии, что стехиометрия агента обрыва цепи и исходных мономеров схожа. Третий способ получения звездообразных сополимеров заключается в добавлении небольших количеств сшивающих агентов в полимерные прекурсоры.

Также интерес представляет получение градиентных сополимеров методом живой анионной полимеризации, которое в основном ограничено стиролом и диенами [32–36]. Пионером в данной области является Шварц и его коллеги [37], хотя строение

образующихся сополимеров было исследовано позднее [38–39]. Как и следует ожидать, меняя условия полимеризации, можно управлять процессом синтеза. В работах [40, 41] отмечено влияние растворителя, сомономера и полярных соединений на структуру конечных продуктов.

Говоря о градиентных сополимерах, имеет смысл ввести определение степени градиентности. На рис. 1.1 представлена типичная зависимость молярной доли мономера 1 в сополимере  $F_1(X)$  от степени полимеризации  $X$ , которая подразумевает его постепенное изменение вдоль цепи [42].



**Рис. 1.1.** Зависимость мгновенной молярной доли мономера 1 в сополимере от степени полимеризации полимера.

Здесь градиент локального состава  $g(X)$  является первой производной по отношению к степени полимеризации:

$$g(X) = \frac{dF_1(X)}{dX} \quad (1.1)$$

Выражение (1.1) предполагает, что локальный мономерный состав индивидуальной макромолекулы является непрерывной функцией  $X$ . На самом деле это не так, потому что мономерные звенья дискретны: нельзя вовлечь в структуру цепи  $\frac{1}{2}$  или  $\frac{1}{4}$  звена.

Так в макромолекуле с 20 мономерными звеньями состав меняется от  $F_1(X=1)=1.0$  до  $F_1(X=20)=0$  (при этом средний  $\langle F_1 \rangle = 1/2$ ) и невозможно присвоить точно выраженное значение градиенту состава. Исчисление дискретных функций заменяет дифференциальный фактор уравнения (1.1) разностными отношениями и позволяет

определить три значения локального градиента, а именно «прямое»  $g_n=[F_1(X+\Delta X)-F_1(X)]/\Delta X$ , «обратное»  $g_o=[F_1(X)-F_1(X-\Delta X)]/\Delta X$  и «главное»  $g_n=[F_1(X+\Delta X)-F_1(X-\Delta X)]/(2\cdot\Delta X)$  разностное отношения. Однако использование этой терминологии приводит к некоторой путанице. В нашем случае цепи с 20 звеньями, к примеру, при значении  $X=10$  и  $\Delta X=1$  мы получим  $g_n=+1$ ,  $g_o=-1$  и  $g_n=0$ . Казалось бы, можно использовать средний состав по  $n$  позициям в конкретном значении  $X$  для определения градиентности, но это привело бы к двум новым проблемам. Во-первых, число  $n$  остается произвольным, а во-вторых, оно должно приближаться к длине блока  $X_e$  чтобы приблизиться к значению градиента. В любом случае, градиент состава индивидуальной цепи сополимера не может быть определен однозначно.

Как видно, свойство градиентности не может быть присвоено одной макромолекуле, поэтому необходимо использовать среднее в их ансамбле. Выражение (1.П) определяет среднее по ансамблю локального состава цепи ( $\langle F_1^{(loc)}(X) \rangle$ ) как среднее по составу всех макромолекул со степенью полимеризации  $X$ .

$$\langle F_1^{(loc)}(X) \rangle = \frac{1}{N} \cdot \sum_{i=1}^N F_{1,i}(X), \quad (1.П)$$

где  $\langle F_1^{(loc)}(X) \rangle$  – среднее по ансамблю локального состава цепи,  $F_{1,i}(X)$  – состав полимерной цепи  $i$  в положении  $X$ ,  $X$  – степень полимеризации,  $N$  – число макромолекул в образце.

Это значение может быть определено из экспериментальных данных. При этом всегда необходимо помнить, что состав индивидуальной макромолекулы будет отклоняться от этого среднего значения, так как любой даже самый точный метод синтеза порождает разницу в составах цепей.

Таким образом, несмотря на наличие ряда степеней свободы для управления структурой цепи макромолекулы, анионная сополимеризации существенно ограничена набором подходящих мономеров и условиями проведения процесса.

## 1.2. Живая катионная сополимеризация

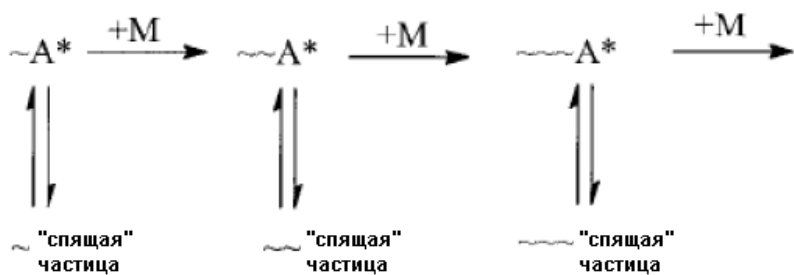
Карбокатион является высоко реакционноспособной частицей [43], следствием чего является то, что активный центр трудно сохранять стабильным в течение всего процесса полимеризации. Это в свою очередь приводит к увеличению числа актов реакций ограничения (чаще передачи) цепи по сравнению с анионной полимеризацией. Поэтому для протекания именно живого процесса полимеризацию проводят при

пониженной температуре, тщательно выбирая инициатор, а также проводя глубокую очистку мономера и растворителя [44]. Кроме того, мономер в живой катионной полимеризации должен быть способен стабилизировать карбокатион, поэтому их выбор ограничен. Ключевым моментом получения живого процесса в катионной полимеризации является достижение равновесия между активной ионной и «спящей» ковалентной частицами:



Это осуществимо добавлением нуклеофильных противоионов, оснований или солей. Также важным фактором является быстрое и эффективное иницирование процесса полимеризации. Для этого применяют инициаторы, которые обладают похожей на соответствующий мономер структурой, а также протонные кислоты.

Строго говоря, процесс живой катионной полимеризации «живым» не является. Дело в том, что в механизме процесса, в отличие от анионной полимеризации, присутствуют передача и обрыв цепи, однако, они обратимы и их скорость заметно выше, чем скорость роста. Таким образом, живая катионная полимеризация больше похожа на псевдоживые радикальные процессы (см. ниже), в которых акты присоединения мономера чередуются с актами «засыпания» активного центра:



По живому катионному механизму полимеризуются виниловые эфиры, стирол и его производные, а также изобутилен [45]. Следует отметить, что большинство промышленных процессов катионной полимеризации протекают не по живому механизму.

Свое развитие метод живой катионной сополимеризации получил в конце 1970-х г.г. после получения японскими учеными блок-сополимера *para*-метоксистирола и изобутилвинилового эфира при иницировании смесью йода и HI [46]. В 1980-е г.г.

было открыто множество иницирующих систем для различных мономеров, и впоследствии метод был усовершенствован для синтеза различных блок-сополимеров [47–52]. В следующей декаде с помощью живой катионной полимеризации были получены звездообразные [53–56] и градиентные [57–59] сополимеры. Интересной представляется возможность синтеза блок-сополимеров, чувствительных к внешним воздействиям [60–61].

Следует отметить, что для синтеза блок- и привитых сополимеров возможно сочетание живой катионной сополимеризации с псевдоживыми радикальными процессами [62–65]. В этом случае удастся расширить круг мономеров, которые с трудом вступают в полимеризацию в одном из процессов.

Живая катионная полимеризация к настоящему времени является хорошо изученным процессом и надежным инструментом в синтезе различных сополимеров. В то же время условия ее проведения намного строже, чем живой анионной полимеризации, что накладывает ограничения на возможности применения метода как в лабораторных, так и в реальных условиях.

### **1.3. Псевдоживая радикальная сополимеризация**

Как уже отмечалось выше, классическая радикальная полимеризация – один из наиболее часто применяемых процессов для получения крупнотоннажных полимеров в промышленности. Причиной тому являются несколько ключевых факторов: возможность использования широкого спектра мономеров, терпимость к большинству функциональных групп и условиям проведения синтеза, простота и дешевизна процесса. Однако такой способ предоставляет весьма ограниченные возможности для контроля структуры макромолекул, молекулярно-массового распределения полимеров, композиционной однородности сополимеров и архитектуры цепи.

Эту проблему удалось решить путем введения в радикальную полимеризацию новых обратимых реакций обрыва или передачи цепи с участием макрорадикалов. Благодаря этим реакциям «оживающие» макрорадикалы способны участвовать в реакции роста цепи на протяжении всего процесса, как и в живой полимеризации. Однако в отличие от нее в этих процессах макрорадикал периодически переходит в неактивное или «спящее» состояние, поэтому они и получили название «псевдоживых». С начала своего появления в 80-90-е годы XX века указанные методы постепенно превратились в простые и удобные способы контролируемого синтеза широкого круга

полимеров.

### 1.3.1. Псевдоживая радикальная сополимеризация в присутствии инифертеров

Название «инифертер» было предложено Otsu с коллегами в 1982 г. Английский вариант *iniferter* является аббревиатурой трех слов – *in*itiator - *trans*fer agent - *ter*minator, т.е. инициатор – агент передачи – агент обрыва цепи [7].

Первая попытка применить инициатор для контроля радикальной сополимеризации был осуществлен еще в 1955 г. при изучении сополимеризации стирола и ММА в присутствии тиурамдисульфида [66]. Примерно в это же время при изучении эффективности различных сульфидов в фотоиницировании изучение кинетики показало, что тетраэтилтиурам дисульфид выполняет функции как инициатора, так и агента передачи и обрыва цепи [67]. Полимер стирола, полученный таким образом, оказался способным быть фотоинициатором в полимеризации с ММА и ВА, что дало возможность получить их блок- и привитые сополимеры в радикальной полимеризации [68]. Однако данному методу были по-прежнему присущи все недостатки радикальной полимеризации в виде широкого ММР образующихся полимеров, а также невозможность точного построения цепи с заданной архитектурой.

Осуществить псевдоживой радикальный процесс в присутствии инифертеров впервые удалось в 1982 году [7]. Этому предшествовала серия экспериментов по изучению стабильных радикалов [69]. Было обнаружено, что для проведения псевдоживого процесса необходимо, чтобы концевая группа цепи растущего полимера могла диссоциировать на два радикала: полимерный (А) и небольшой стабильный (Б) радикал, который не инициировал бы рост новой цепи. Таким образом, например, был получен полиметилметакрилат в присутствии фенилазотрифенилметана [70, 71]. Следует отметить, что кроме упомянутого случая температурного инициирования в присутствии фенилазотрифенилметана, существуют еще две большие группы инифертеров: дитиокарбаматы и тетраарилэтаны [72].

Полимеры, выделенные при псевдоживой радикальной полимеризации в присутствии инифертеров являются макроинициаторами [73]. Это позволяет осуществлять синтез блок-сополимеров [74–76], при этом блоки могут быть статистического и чередующегося строения [74]. В работе [77] сообщается о синтезе градиентных сополимеров в присутствии инифертера ксантатной природы –

диизопротилксантогендисульфида. При выборе подходящего инициатора возможно получение звездообразных [78, 79] и привитых [80-81] сополимеров.

Вместе с тем псевдоживая радикальная полимеризация в присутствии инифертеров обладает лишь несколькими чертами живого процесса: рост ММ с конверсией и способность выделенных полимеров инициировать новый процесс полимеризации. Для некоторых систем ММР с ростом конверсии становится шире [82]. Это связано, прежде всего, с тем, что малоактивный радикал, образующийся при распаде инифертера и макроинициатора, также способен инициировать полимеризацию.

Дальнейшим развитием темы псевдоживой радикальной полимеризации стало открытие в 1984 г. Риццардо полимеризации в присутствии алкоксиаминов при температуре свыше 100°C, которые распадаются на активный алкильный радикал и стабильный нитроксил [83].

### **1.3.2. Псевдоживая радикальная сополимеризация в присутствии нитроксидов**

Важной вехой в развитии техники полимеризации в присутствии нитроксидов вслед за работой Риццардо стала работа Джорджса, которому удалось получить высокомолекулярный полистирол с узким ММР в присутствии 2,2,6,6-тетраметилпиперидин-1-оксида (ТЕМПО) [84]. Впоследствии ТЕМПО был модифицирован различными способами и получены более совершенные агенты обратимого обрыва (как стабильные радикалы, так и их аддукты с радикальными инициаторами) [85].

Метод псевдоживой радикальной полимеризации по механизму обратимого ингибирования нитроксидами, как правило, осуществляется при температурах 110 – 130°C [8,86]. Многообразие алкоксиаминов (наиболее изучены алкилированные производные нитроксильных соединений), применяемых в качестве инициаторов, позволяет получать блок-сополимеры несколькими способами. Кроме обычного последовательного добавления второго мономера можно использовать алкоксиамин с двумя иницирующими группами для разных мономеров и менять их порядок при полимеризации. Также можно применять алкоксиамины для модификации концевой группы полимера и затем использовать его в качестве макроинициатора [87–89].

Методика псевдоживой радикальной полимеризации в присутствии нитроксидов, как и следует ожидать, позволяет получать композиционно-однородные статистические сополимеры на начальных конверсиях [90, 91]. В случае, когда разница в константах

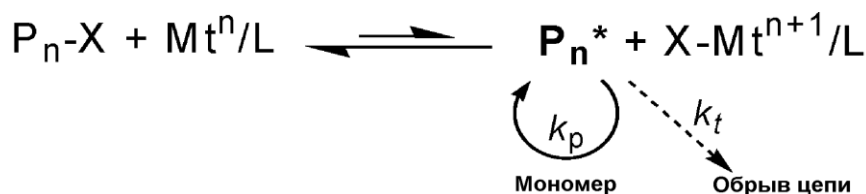
сополимеризации существенна, по ходу процесса состав мономерной смеси будет меняться, но будет образовываться не набор макромолекул различного состава, как в классической радикальной сополимеризации, а сополимеры с градиентным или близким к блочному строению цепи. Наиболее исследованными системами, для которых изучены закономерности образования градиентных сополимеров при полимеризации в присутствии нитроксидов, являются пары стирол–ацетоксистирол [92–94], стирол с акрилатами [8, 95–97] и стирол–винилацетат [98].

Применение полифункциональных нитроксильных инициаторов позволяет получать привитые и звездообразные полимеры [99–101]. Но здесь возможности метода значительно уступают псевдоживой радикальной полимеризации с переносом атома, которая развивалась параллельно. Дело в том, что концентрация радикалов в полимеризации с участием нитроксидов в основном определяется выбранной системой инициатор – нитроксид. В полимеризации с переносом атома возможен контроль концентрации радикалов роста за счет изменения количества добавленного катализатора [9].

С другой стороны для псевдоживой радикальной полимеризации в присутствии нитроксидов известно множество примеров синтеза сополимеров со сложной архитектурой: дендримеры, разветвленные сополимеры [102–104]. Кроме этого, полимеризацию можно проводить на поверхности [105].

### 1.3.3. Псевдоживая радикальная сополимеризация с переносом атома

Метод псевдоживой радикальной полимеризации с переносом атома активно разрабатывался Матиашевским и Савамото с 1995 года [9, 106]. Он заключается в проведении в среде мономера реакции катализатора (комплексы переходных металлов) с алкилгалогенидами. При этом происходит перенос атома галогена на атом металла и в системе появляются алкильные макрорадикалы:



Катализатор в этой системе помогает установить равновесие между растущими и «спящими» макрорадикалами, что приводит к равномерному росту цепей с конверсией [107]. Метод полимеризации с переносом атома применим для широкого круга мономеров с различными функциональными группами, прост в аппаратном



оформлении. В то же время комплексы переходных металлов являются высокотоксичными, а их удаление из конечных продуктов проблематично, что является существенным недостатком метода [108].

В настоящее время метод полимеризации с переносом атома позволяет получать сополимеры с любой архитектурой: линейные блок- [109–112], градиентные [113–117] и статистические [115, 118–120]; разветвленные [121–123], звездообразные [124–126]. Тем не менее, существуют и ограничения. Так, при получении блок-сополимеров последовательным методом необходимо соблюдать порядок добавления мономеров для получения узкодисперсного сополимера [127].

#### **1.4. Псевдоживая радикальная сополимеризация по механизму обратимой передачи цепи**

В 1998 г. группой австралийских ученых был открыт еще один тип псевдоживой радикальной полимеризации – полимеризация с обратимой передачей цепи (ОПЦ) по механизму присоединения–фрагментации (reversible addition–fragmentation chain-transfer polymerization – RAFT). Отличительной чертой процесса является его универсальность, так как условия его проведения совпадают с таковыми для классической радикальной полимеризации [10].

Для осуществления ОПЦ-полимеризации необходимы три компонента: источник радикалов (инициатор), мономер и ОПЦ-агент. В качестве ОПЦ-агентов чаще всего применяют тиокарбонилтио-соединения [128]. ОПЦ-полимеризация может быть осуществлена путем добавления нужного количества ОПЦ-агента в обычную радикальную полимеризацию. Таким образом, возможно применение тех же мономеров, инициаторов, растворителей (в т.ч. воды) и температурных условий [129]. При этом процесс менее требователен к очистке компонентов, в отличие от живой ионной или полимеризации с переносом атома [130, 131]. Температуру чаще всего подбирают так, чтобы рост цепи и иницирование происходили с приемлемой скоростью, а основное равновесие (см. схему ниже) было смещено в сторону обмена радикалами, а не образования стабильных частиц.

В целом механизм ОПЦ-полимеризации схож с таковым для классической радикальной полимеризации, за исключением того, что появляется некий «медиатор», который участвует в реакциях обратимой передачи растущей цепи на него (ОПЦ-агент)

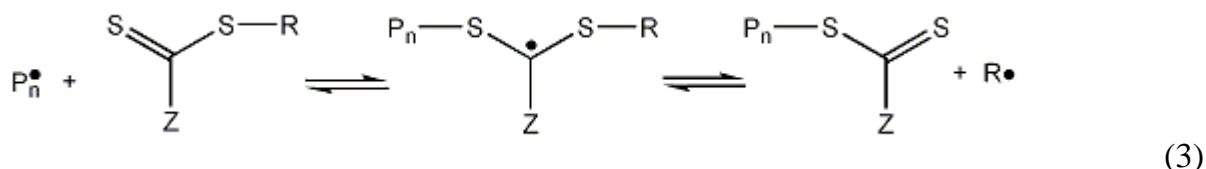
[132]. На первом этапе происходит распад инициатора  $I_2$  и реакция с мономером  $M$ , что приводит к формированию макрорадикала  $P_1$ :



Макрорадикалы  $P_1$  присоединяют мономер  $M$  и растут:



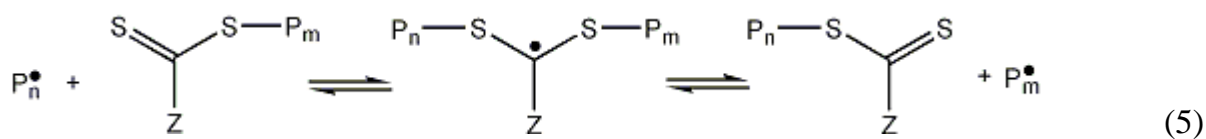
При реакции макрорадикала  $P_n^\bullet$  с ОПЦ-агентом происходит формирование так называемого радикального интермедиата (промежуточной радикальной частицы), который может фрагментировать как на исходные частицы, так и с выделением полимерного ОПЦ-агента  $S=C(Z)S-P_n$  и радикала уходящей группы  $R^\bullet$ . Это связано с тем, что реакция обратима в обе стороны. Устанавливается первое (или предварительное) равновесие:



Радикал уходящей группы  $R^\bullet$  реагирует с мономером  $M$ , реиницируя полимеризацию:



При взаимодействии макрорадикалов  $P_n^\bullet$  с полимерным ОПЦ-агентом (из реакции 3) устанавливается основное равновесие, в котором через образование второго радикального интермедиата происходит быстрый обмен макрорадикалами с их переходом из активного в неактивное состояние:



Установление равновесия (5) позволяет всем цепям расти в сходных условиях, что приводит к узкому молекулярно-массовому распределению в конечном полимере. Обрыв цепей в ОПЦ-процессе происходит за счет квадратичного обрыва и рекомбинации:



Кроме упомянутых реакций возможны также реакции обрыва с участием радикальных интермедиатов, интенсивность протекания которых зависит от стабильности интермедиатов и их концентрации [133].

Из рассмотренного механизма очевидно, что свойства ОПЦ-агента определяют две группы – уходящая  $R$  и стабилизирующая  $Z$ . Стабилизирующая группа  $Z$  влияет на стабильность связи  $S=C$  и радикального интермедиата  $P_n-S-C\cdot(Z)-S-P_n$ , а следовательно и, на скорость и направление реакций 3 и 5. Уходящая группа  $R$  должна быть способна, с одной стороны, позволять равновесиям 3 и 5 смещаться вправо, а с другой стороны – реинициировать рост новых цепей. Обычно ОПЦ-агент подбирают под конкретный мономер (или их семейство) и температуру, варьируя уходящую и стабилизирующую группы [134–139].

ОПЦ-полимеризация позволяет получать полимеры с заданной молекулярной массой, а также архитектурой цепи. Как и другие псевдоживые радикальные процессы, полимеризация по ОПЦ-механизму позволяет получать блок-сополимеры путем выделения гомополимера и наращиванием на нем блока из другого мономера [140–143]. В настоящее время отработан синтез как простых двублочных, так и мультиблочных сополимеров. В этом случае ограничением является то, что выделенный полимер должен являться хорошим полимерным ОПЦ-агентом для следующего мономера. Очевидно, что получать блок-сополимеры из сильно различных по природе мономеров таким образом затруднительно [144].

Метод ОПЦ-сополимеризации позволяет получать композиционно-однородные статистические (на начальных конверсиях) [145–147] и градиентные сополимеры [148–151]. Также интересным является получение звездообразных [152, 153], чередующихся сополимеров [154] и полимерных щеток [155–158]. При этом в отличие от полимеризации с переносом атома или в присутствии нитроксидов, ОПЦ-процесс позволяет получать звездообразные полимеры со стабилизирующей группой в центре [144]. Как и в случае полимеризации с переносом атома, с помощью ОПЦ-полимеризации можно осуществлять модификацию поверхности [159].

К недостаткам ОПЦ-процесса следует отнести узкую область применения отдельных ОПЦ-агентов (эффективность к определенному мономеру), а также трудоемкость их получения многоступенчатым синтезом. Также полимеры, полученные из ОПЦ-полимеризации, зачастую окрашены и имеют характерный запах соединений

серы, однако эти органолептические свойства можно нейтрализовать дальнейшей физической или химической модификацией [160].

Несмотря на изученность практического применения метода ОПЦ-полимеризации в получении сополимеров различной архитектуры, к настоящему времени отсутствуют систематические исследования процесса сополимеризации по ОПЦ-механизму. Малая часть работ посвящена сополимеризации мономеров разной активности под действием симметричных тритиокарбонатов. Между тем, это удобный класс ОПЦ-агентов, которые в большинстве своем мало влияют на скорость ОПЦ-полимеризации многих мономеров, являются эффективными, т.е. позволяют легко контролировать молекулярно-массовые характеристики полимеров в относительно широких пределах [161, 162], в отличие, к примеру, от дитиобензоатов, которые заметно снижают скорость полимеризации и приводят к учащению реакций обрыва [163, 164].

\* \* \*

Анализ литературных данных показывает, что получение сополимеров методами псевдоживой радикальной и живой ионной полимеризации в настоящее время в целом освоено для широкого круга мономеров. При этом псевдоживые процессы, появившись позднее, открыли новые возможности макромолекулярного дизайна. Среди них полимеризация по механизму обратимой передачи цепи является простым и удобным методом синтеза полимеров и заслуженно привлекает внимание специалистов, однако закономерности бинарной ОПЦ-сополимеризации изучены в недостаточной степени, что, по-видимому, связано со сложностью описания ее механизма.

Принимая во внимание широкие возможности метода ОПЦ-полимеризации, в настоящей работе мы поставили перед собой задачу провести такое систематическое исследование закономерностей образования сополимеров из мономеров разной активности по ОПЦ-механизму в присутствии тритиокарбонатов. При выборе мономеров мы в большинстве случаев исходили из известных данных о закономерностях их ОПЦ-гомополимеризации под действием выбранного ОПЦ-агента. Целью работы явилось также нахождение условий синтеза сополимеров заданного состава, строения и молекулярной массы, а также установление взаимосвязи между условиями синтеза и конечными свойствами продуктов.

## Глава 2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

### 2.1. Исходные вещества и их очистка

Мономеры – стирол (Ст), 99% “Aldrich”, *n*-бутилакрилат (БА), 99% “Acros”, *трет*-бутилакрилат (ТБА), 99% “Acros”, акриловую кислоту (АК), 99% “Aldrich” очищали перегонкой в вакууме в токе аргона, винилацетат (ВА), 99% “Aldrich” перегоняли при атмосферном давлении; экспериментальные значения температуры кипения и показателя преломления мономеров приведены в табл. 2.1, эти величины согласуются с литературными данными [165].

**Таблица 2.1.** Температуры кипения и показатель преломления мономеров, использованных в работе

Мономер	$T_{\text{кип}}, ^\circ\text{C}$	$n_D^{20}$
Ст	50 при 20 мм рт. ст.	1.546
БА	65 при 60 мм рт. ст.	1.418
ТБА	61 при 60 мм рт. ст.	1.512
АК	45 при 50 мм рт. ст.	1.4224
ВА	73	1.395

Инициатор – динитрил-азо-*бис*-изомасляной кислоты (ДАК) дважды перекристаллизовывали из этанола и сушили в вакууме до постоянного веса. Хранили в темноте в холодильнике.

В работе использовали ОПЦ-агенты – ди-*трет*-бутилтретиокарбонат (ТК), дибензилтретиокарбонат (БК), бензилдितिобензоат (ББ) и *трет*-бутилдितिобензоат (ТБ), которые были синтезированы ранее в лаборатории полимеризационных процессов кафедры высокомолекулярных соединений химического факультета МГУ имени М.В.Ломоносова и охарактеризованы методом ЯМР; дополнительной очистке их не подвергали. ОПЦ-агенты хранили в темноте при  $-18^\circ\text{C}$ . ЯМР  $^{13}\text{C}$  (50 МГц)  $\delta$ , м.д.: 29.29, 54.01, 223.90 ( $\text{CCl}_3\text{D}$ , ТК); 41.37, 127.60, 128.52, 129.08, 134.75, 222.35 ( $\text{CCl}_3\text{D}$ , БК); 42.44, 127.37-129.92, 133.23, 135.76, 145.13, 226.01 (ацетон- $\text{d}_6$ , ББ) 28.24, 52.63, 127.19, 128.91, 132.64, 147.71, 231.10 (ацетон- $\text{d}_6$ , ТБ).

Растворители, используемые в работе, очищали при необходимости по стандартным методикам. Бензол марки “ч.д.а.”, применяемый в качестве растворителя для лиофилизации полимеров, использовали без дополнительной очистки. Тетрагидрофуран (ТГФ) марки “х.ч.” очищали перегонкой над КОН при атмосферном давлении ( $T_{\text{кип}}=66^{\circ}\text{C}$ ,  $n_D^{20}=1.405$ ). 1,4-Диоксан (99.8%, “Acros”) перед применением перегоняли при атмосферном давлении ( $T_{\text{кип}}=101^{\circ}\text{C}$ ,  $n_D^{20}=1.422$ ). N,N-диметилформамид (ДМФА; ВЭЖХ “Merck”) перегоняли в вакууме на мембранном насосе ( $n_D^{20}=1.430$ ). Для проведения гидролиза использовали концентрированную соляную кислоту (37%), которую дополнительной очистке не подвергали. Для исследования агрегации амфифильных сополимеров применяли бидистиллированную воду.

## 2.2. Синтез высокомолекулярных агентов передачи цепи

В работе использовали следующие полимерные ОПЦ-агенты – поли(*n*-бутилакрилат)третиокарбонат (ПБАК), поли(*трет*-бутилакрилат)третиокарбонат (ПТБАК), полистиролтретиокарбонат (ПСК), поливинилацетаттретиокарбонат (ПВАК), полиакриловая кислота третиокарбонат (ПАКК), сополимер стирола и *n*-бутилакрилата (СК1, 10 мол.% стирола), сополимер винилацетата и *n*-бутилакрилата (СК2) и сополимер винилацетата и *трет*-бутилакрилата (СК3). СК2 и СК3 были синтезированы из мономерных смесей, содержащих 75 об.% ВА.

Общая методика синтеза полимерных ОПЦ-агентов включала приготовление раствора ДАК и ОПЦ-агента заданной концентрации в свежеперегнанном мономере (или мономерной смеси выбранного состава), загрузка его в ампулу, дегазирование реакционной смеси на вакуумной установке путем трехкратного повторения циклов замораживание – размораживание до остаточного давления  $\sim 5 \times 10^{-3}$  мм рт. ст. и отпаивание ампулы от вакуумной установки. Запаянную ампулу с реакционной смесью помещали в термостат, разогретый до  $80^{\circ}\text{C}$  и полимеризовали в течение требуемого времени (8 – 24 ч). Затем ампулу охлаждали в жидком азоте, вскрывали и оставшийся мономер отгоняли в вакууме, остаток растворяли в 10-кратном избытке бензола и сушили лиофильно. Полученный полимер охарактеризовывали методом ГПХ. Условия синтеза полимерных ОПЦ-агентов и их молекулярно-массовые характеристики приведены в табл. 2.2.

**Таблица 2.2.** Условия синтеза и молекулярно-массовые характеристики полимерных ОПЦ-агентов.

Полимерный ОПЦ-агент	[ДАК] <sub>0</sub> ×10 <sup>3</sup> , моль/л	[ОПЦ] <sub>0</sub> ×10 <sup>2</sup> , моль/л	Время,ч	M <sub>n</sub>	M <sub>w</sub> /M <sub>n</sub>
ПБАК	1	БК, 60	8	700	1.14
ПТБАК	1	БК, 20	8	4200	1.14
ПСК1	10	БК, 10	24	5500	1.19
ПСК2	10	БК, 7.5	24	10000	1.22
ПСК3	10	БК, 5.0	24	15000	1.21
ПСК4	10	БК, 20	24	4100	1.17
ПВАК	10	ТК, 5.0	24	1950	1.24
ПАКК	1	БК, 20	24	1600	1.17
СК1	1	БК, 10	24	4900	1.20
СК2 (ВА/БА = 75/25 об.%)	1	БК, 10	24	2100	1.14
СК3 (ВА/ТБА = 75/25 об.%)	1	БК, 10	24	1450	1.19

### 2.3. Методика приготовления образцов

Реакционные смеси готовили растворением рассчитанного количества инициатора ДАК и ОПЦ-агента (низкомолекулярного или полимерного) в свежеперегнанном мономере или мономерной смеси заданного состава. Приготовленные растворы разливали по ампулам нужного диаметра (по 0.1 мл для ЭПР, по 0.2 мл для калориметрии и по 0.4 мл для изучения молекулярно-массовых характеристик полимеров), подсоединяли к вакуумной установке, дегазировали до остаточного давления  $5 \times 10^{-3}$  мм рт.ст. путем повторения циклов замораживания – размораживания, затем ампулы отпаивали. Образцы для изучения молекулярно-массовых характеристик полимеров помещали в термостат, разогретый до заданной температуры, на требуемое время. По окончании полимеризации образцы охлаждали в жидком азоте и растворяли в 10-кратном избытке бензола, после чего сушили лиофильно. Конверсию полимеров определяли гравиметрически.

### 2.3.1. Синтез сополимеров стирола и *n*-бутилакрилата

Для получения композиционно-неоднородных статистических сополимеров готовили реакционные смеси: растворяли ДАК ( $10^{-2}$  моль/л) в 50%-м бензольном растворе мономерной смеси Ст и БА с содержанием стирола 10, 20, 30, 40, 50 и 60 мол.%. Полученные растворы по 5 мл заливали в ампулы, присоединяли к вакуумной установке, смесь дегазировали и ампулы отпаивали. Полимеризацию проводили при  $80^{\circ}\text{C}$  в течение 24 ч. Полимеры выделяли лиофильным высушиванием из бензола. При проведении сополимеризации в массе в аналогичных условиях образовывался нерастворимый в органических растворителях сшитый полимер.

Композиционно-однородные сополимеры получали двумя способами. Согласно первому варианту, готовили образцы растворением рассчитанных количеств ОПЦ-агента БК ( $10^{-3}$  моль/л) и инициатора ДАК ( $10^{-3}$  моль/л) в мономерной смеси Ст и БА с содержанием стирола 3, 7 и 13 мол. %. Растворы заливали в ампулы, которые отпаивали после дегазации. Полимеризацию проводили при  $80^{\circ}\text{C}$  в течение 15–75 мин для того, чтобы остановить процесс на 7 – 10 %-ной конверсии, когда теоретически рассчитанное по известным значениям констант сополимеризации мономеров содержание стирола в сополимере будет составлять 10, 20 и 30 мол. % соответственно. Во втором варианте готовили образцы растворением рассчитанных количеств БК ( $10^{-2}$  моль/л) и ДАК ( $10^{-3}$  моль/л) в мономерной смеси Ст и БА с содержанием первого 10, 20, 30, 40, 50 и 60 мол. %. Растворы заливали в ампулы, которые отпаивали после дегазации. Полимеризацию в массе проводили до предельной конверсии мономеров при  $80^{\circ}\text{C}$  в течение 24 ч. Полимеры выделяли лиофильным высушиванием из бензола; выход полимеров определяли гравиметрически. В первом случае образовывались композиционно-однородные статистические сополимеры, во втором – градиентные сополимеры.

Для синтеза блок-сополимеров использовали полимерные ОПЦ-агенты ПСК1 – ПСК3 и ДАК ( $[\text{ДАК}]_0 = 10^{-3}$  моль/л), заданное количество которых растворяли в БА. Концентрацию ПСК подбирали таким образом, чтобы при проведении блок-сополимеризации на предельных конверсиях образовывался продукт, содержащий 10, 20, 30, 40, 50 и 60 мол. % стирола. Реакционные смеси готовили как описано выше, полимеризацию проводили при  $80^{\circ}\text{C}$  в течение суток. Продукты сополимеризации выделяли лиофильным высушиванием из бензола; выход полимеров определяли гравиметрически.



Все полученные сополимеры охарактеризовывали методами ГПХ и ИК-спектроскопии; их характеристики приведены в табл. 2.3.

**Таблица 2.3.** Молекулярно-массовые характеристики и состав сополимеров стирола и *n*-бутилакрилата.

№	Тип сополимера	Доля стирола в сополимере, мол.%		$M_n \times 10^{-3}$	$M_w/M_n$
		Теор.	Эксп.		
1	Неоднородный статистик (предельные конверсии)	10	8	54	1.58
2		20	21	48	1.53
3		30	35	50	1.56
4		40	45	49	1.68
5		50	53	50	1.69
6		60	61	49	1.62
7	Однородный статистик (начальные конверсии)	10	8	52	1.41
8		20	17	47	1.40
9		30	25	50	1.47
10	Градиент (предельные конверсии)	10	9	66	1.15
11		20	18	47	1.12
12		30	32	46	1.18
13		40	37	61	1.25
14		50	49	55	1.24
15		60	60	56	1.32
16	Блок-сополимер	10	7	64	1.32
17		20	12	58	1.18
18		30	17	67	1.36
19		40	36	26	1.58
20		50	46	25	1.47
21		60	59	21	1.46

### 2.3.2. Синтез сополимеров стирола и *трет*-бутилакрилата

Характеристики полученных сополимеров стирола и ТБА систематизированы в табл. 2.4. Методики приготовления реакционных смесей и осуществления синтеза композиционно-неоднородных статистических, композиционно-однородных

статистических и градиентных сополимеров, а также блок-сополимеров аналогичны описанным выше для систем стирол – *n*-бутилакрилат. Для синтеза блок-сополимеров использовали ПСК1 – ПСК3 и СК1.

**Таблица 2.4.** Молекулярно-массовые характеристики и состав сополимеров стирола и *трет*-бутилакрилата.

№	Тип сополимера	Доля стирола в сополимере, мол.%		$M_n \times 10^{-3}$	$M_w/M_n$
		Теор.	Эксп.		
1	Неоднородный	10	12	56	2.11
2	статистик	20	21	53	1.64
3	(предельные конверсии)	30	36	44	1.70
4	Однородный	10	11	72	1.33
5	статистик (начальные	20	17	76	1.32
6	конверсии)	30	26	82	1.31
7	Градиент	10	10	86	1.14
8	(предельные	20	30	52	1.17
9	конверсии)	30	42	48	1.17
10	Блок-сополимер	10	9	58	1.45
11		20	16	68	1.18
12		30	17	38	1.36
13	Блок-сополимер	1	2	48	1.32
14	Блок-статистический	30	26	64	1.47
15	Блок-градиентный	30	34	52	1.21

Получение образцов 13 – 15 проводили по следующей методике. В начале сополимеризацией стирола и БА (10 : 90 мол.%) в присутствии БК и ДАК до предельной конверсии получали СК1 (табл. 2.2). На второй стадии СК1 в концентрации  $1.4 \times 10^{-2}$  моль/л добавляли к заданному объему ТБА (такому, чтобы доля ТБА в сополимере при достижении предельной конверсии составляла 90 мол.%) и полимеризовали 24 ч (образец 13); СК1 в концентрации  $10^{-3}$  моль/л добавляли к смеси стирола и ТБА такого состава, чтобы при достижении 10% конверсии мономера доля ТБА в сополимере составляла 70 мол.% (полимеризацию вели 75 мин, образец 14) и СК1 в концентрации

$10^{-2}$  моль/л добавляли к смеси стирола и ТБА, содержащей 70 мол.% ТБА, и полимеризовали до предельных конверсий (образец 15). Во всех синтезах концентрация ДАК равна  $10^{-3}$  моль/л,  $T = 80^{\circ}\text{C}$ .

Полученные сополимеры охарактеризовывали методами ГПХ и ИК-спектроскопии; их молекулярно-массовые характеристики и состав приведены в табл. 2.4. Далее сополимеры подвергали гидролизу, см. п. 2.4.

### 2.3.3. Синтез сополимеров стирола и акриловой кислоты

Для получения сополимеров стирола и акриловой кислоты готовили три варианта реакционных смесей; смеси разливали по ампулам, дегазировали, ампулы отпаивали и помещали в термостат, разогретый до  $80^{\circ}\text{C}$  на требуемое время. По окончании полимеризации при необходимости отгоняли ДМФА, растворяли полимеры в 1,4-диоксане и сушили лиофильно.

В первом варианте сополимеризацию стирола и акриловой кислоты (85 : 15 мол.%) вели в массе в присутствии  $6 \times 10^{-3}$  моль/л БК и  $10^{-3}$  моль/л ДАК. Во втором варианте к этой смеси добавляли ДМФА так, чтобы мольное отношение АК и ДМФА составляло 1 : 3. В третьем варианте сополимеризацию проводили также в ДМФА, но вместо БК использовали полиакриловую кислоту, содержащую тритиокарбонатную группу (ПАКК,  $M_n = 1600$ ,  $M_w/M_n = 1.17$ ); при этом концентрации всех реагентов оставались такими же, как и в экспериментах второй серии.

### 2.3.4. Синтез сополимеров винилацетата и *n*- или *трет*-бутилакрилата

При получении сополимеров ВА/БА и ВА/ТБА готовили реакционные смеси, содержащие 25, 50 или 75 об.% ВА. В качестве ОПЦ-агентов использовали ТК или БК. Полимеризацию проводили в массе при  $80^{\circ}\text{C}$ . Методика приготовления и выделения образцов аналогична описанным выше.

### 2.3.5. Синтез терполимеров стирола, *n*- и *трет*-бутилакрилата

Для синтеза терполимеров на основе стирола, БА и ТБА готовили реакционную смесь, содержащую мономеры в объемном соотношении Ст : БА : ТБА = 1 : 1 : 8. В качестве ОПЦ-агентов использовали БК, ПСК4 и ПТБАК в концентрации  $10^{-2}$  моль/л, а в качестве инициатора ДАК в концентрации  $10^{-3}$  моль/л. Терполимеризацию вели в массе при  $80^{\circ}\text{C}$  в течение 1, 4 и 24 ч; сополимеры выделяли лиофильным высушиванием из бензола.

## 2.4. Модификация полимеров

### 2.4.1. Кислотный гидролиз сополимеров *трет*-бутилакрилата

Готовили 1 – 5 %-ный раствор сополимера в 1,4-диоксане, при перемешивании медленно добавляли концентрированную соляную кислоту из расчета 1 мл кислоты на 1 г сополимера и помещали в термостат, разогретый до 85 °С. Оставляли раствор при 85 °С и перемешивании на 6 ч, после чего отключали нагрев и оставляли на мешалке на 12 ч. Полученный раствор упаривали на роторе, остаток растворяли в дистиллированной воде, диализовали против воды и затем лиофильно высушивали.

### 2.4.2. Щелочной гидролиз сополимеров винилацетата

Растворяли 1 г сополимера в 8.5 мл этанола при нагревании. Затем добавляли 20 %-ный раствор КОН в этаноле исходя из объемного соотношения растворов 5 : 1 (сополимер : КОН). Окраска раствора полимера менялась с желтой на белую, раствор резко мутнел, затем снова становился прозрачным и приобретал темно-оранжевый цвет. Затем реакционная смесь расслаивалась. Отделяли фазу, содержащую полимер, промывали многократно этанолом и полимер лиофильно сушили.

## 2.5. Методы исследования

### 2.5.1. Гель-проникающая хроматография<sup>1</sup>

Молекулярно-массовые характеристики образцов полимеров определяли методом гель-проникающей хроматографии (ГПХ) на жидкостном хроматографе “Waters” с рефрактометрическим детектором, тремя колонками, наполненными ультрастирагелем с размером пор  $10^4$ ,  $10^5$  Å и линейной колонкой. ГПХ-анализ проводили в ТГФ при 35°С при скорости потока 0.9 мл/мин. Хроматограммы обрабатывали на интеграторе “Data Module-730” с использованием калибровки по полистирольным стандартам.

### 2.5.2. ИК-спектроскопия<sup>2</sup>

ИК-спектры регистрировали в режиме пропускания в жидкостных кюветах известной толщины на вакуумном ИК-фурье спектрометре IFS-66 v/s (Bruker) в

---

<sup>1</sup> Анализ ГПХ проводила к.х.н., с.н.с. Гарина Е.С.; обработку результатов выполнял автор.

<sup>2</sup> Исследования сополимеров методом ИК-спектроскопии проводили в ИНХС РАН под руководством в.н.с., к.х.н. Костиной Ю.В.

диапазоне 4000-400  $\text{см}^{-1}$  с разрешением 1  $\text{см}^{-1}$ . Обработку спектров проводили в программном обеспечении OPUS (Bruker).

### 2.5.3. Дифференциально-сканирующая калориметрия<sup>3</sup>

Термическое поведение сополимеров изучали методом ДСК на дифференциально-сканирующем калориметре NETZSCH DSC 204 F1 Phoenix в атмосфере осушенного газа (воздух, аргон) при скорости потока 100 мл/мин. Образцы массой 10–20 мг герметично закрывали в стандартных алюминиевых чашках; образцом сравнения служила аналогичная пустая чашка. Начальная и конечная температура при калориметрическом исследовании образцов составляли -125 и 170°C соответственно, а скорость нагрева 10 град./мин. Результаты обрабатывали с помощью программы Netzsch Proteus.

### 2.5.4. Турбидиметрическое титрование

Турбидиметрическое титрование водных растворов сополимеров Ст и АК с концентрацией 0.5% проводили при 25°C на фотометре КФК-3-01-ЗОМЗ при длине волны 600 нм путем добавления соляной кислоты (0.1 н раствор). После достижения постоянного значения оптической плотности проводили титрование в обратную сторону путем добавления 0.1 н раствора NaOH до полного просветления раствора.

Турбидиметрическое титрование сополимеров Ст и БА проводили при 25°C путем добавления смеси метанол–вода (объемное соотношение 10:1) в раствор сополимера в диоксане с концентрацией 1.5 мг/мл при длине волны 600 нм на фотометре КФК-3-01-ЗОМЗ.

### 2.5.5. Динамическое светорассеяние

Измерения рассеяния лазерного света проводили при 30 °C при помощи фотометра рассеянного лазерного света «Photocor Complex» фирмы «Photocor Instruments» (США), с He-Ne лазером мощностью 10 мВт,  $\lambda = 633$  нм, в качестве источника света. Перед измерениями все растворы обеспыливали фильтрованием через мембранные фильтры с диаметром пор 0.45 мкм. Измерения проводили под углом 90°.

Кросскорреляционные функции флуктуаций интенсивности рассеянного света  $g_2(\tau)$  при исследовании динамического светорассеяния измеряли с помощью 288-канального

---

<sup>3</sup> ДСК анализ проводили в МИТХТ имени М.В. Ломоносова; автор выражает признательность А.Ю. Николаеву за проведение эксперимента.

коррелятора «Photocor – FC» (Photocor Instruments, США). Математическую обработку результатов измерений проводили при помощи программы DynaLS по уравнению:

$$g_2(\tau) = 1 + a \left[ \int_{D_{\min}}^{D_{\max}} z(D) \exp(-q^2 D \tau) dD \right]^2,$$

где  $a$  – численный параметр,  $z(D)$  – функция распределения рассеивающих частиц по коэффициентам диффузии,  $q = \frac{4\pi n}{\lambda_0} \sin \frac{\theta}{2}$  – волновой вектор,  $\tau$  – время удерживания сигнала.

Решение уравнения производилось методом кумулянтов и методом регуляризации по Тихонову. Результатом решения являлся  $z$ -средний коэффициент диффузии (метод кумулянтов) или функция  $z(D)$  (метод регуляризации). Гидродинамические радиусы рассеивающих частиц рассчитывались из коэффициентов диффузии по формуле Эйнштейна-Стокса:  $R_h = \frac{kT}{6\pi\eta D}$ .

#### **2.5.6. Измерение поверхностной активности растворов сополимеров стирола и акриловой кислоты<sup>4</sup>**

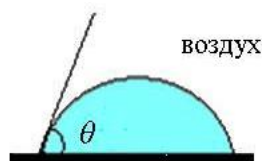
Измерение поверхностной активности проводили методом Вильгельми для водных растворов бинарных и тройных сополимеров стирола и акриловой кислоты с концентрацией макромолекул от  $1 \times 10^{-4}$  до  $1 \times 10^{-8}$  моль/л. Для этого измеряли массу при отрыве платиновой пластинки размером  $10 \times 10 \times 1$  мм на границе вода–воздух и вода–циклогексан на весах Вильгельми. Поверхностное натяжение и коллоидно-химические свойства растворов рассчитывали по стандартным методикам.

#### **2.5.7. Определение энергетических характеристик поверхности пленок сополимеров стирола и *n*-бутилакрилата<sup>5</sup>**

Для определения энергетических характеристик поверхностей пленок сополимеров использовали метод смачивания [166]. Краевые углы  $\theta$  на поверхности полимерных пленок определяли методом сидящей капли, как показано на схеме; точность

<sup>4,5</sup> Определение поверхностной активности сополимеров и энергетических характеристик поверхности пленок сополимеров проводили на кафедре коллоидной химии химического факультета МГУ под руководством с.н.с., к.х.н. Богдановой Ю.Г.

определения 1°. В качестве тестовых жидкостей использовали бидистиллированную воду и диiodометан.



**Схема 2.1.** Схема измерения краевых углов в условиях натекания  $\theta_a$

Значения удельной свободной поверхностной энергии ( $\gamma_{SV}$ ), ее полярной ( $\gamma_{SV}^p$ ) и дисперсионной ( $\gamma_{SV}^d$ ) составляющих рассчитывали по уравнению Оуэнса-Вендта [166]:

$$1 + \cos \theta = \frac{2\sqrt{\gamma_{SV}^d} \cdot \sqrt{\gamma_{LV}^d}}{\gamma_{LV}} + \frac{2\sqrt{\gamma_{SV}^p} \cdot \sqrt{\gamma_{LV}^p}}{\gamma_{LV}} \quad (2.1),$$

где  $\theta$  – краевой угол капли тестовой жидкости на поверхности полимера,  $\gamma_{LV}^p$  и  $\gamma_{LV}^d$  – полярная и дисперсионная составляющие поверхностного натяжения жидкости  $\gamma_{LV}$  (табл. 2.5). Точность определения величины  $\gamma_{SV}$  составляет 1 мДж/м<sup>2</sup>.

**Таблица 2.5.** Поверхностное натяжение тестовых жидкостей ( $\gamma_{LV}$ ), его полярная ( $\gamma_{LV}^p$ ) и дисперсионная ( $\gamma_{LV}^d$ ) составляющие.

Тестовая жидкость	$\gamma_{LV}$ , мДж/м <sup>2</sup>	$\gamma_{LV}^d$ , мДж/м <sup>2</sup>	$\gamma_{LV}^p$ , мДж/м <sup>2</sup>
Вода	72.6	21.8	50.8
Диiodометан	50.8	48.5	2.3

Полимерные пленки готовили нанесением 1 мас. % раствора сополимера в толуоле или ацетоне на твердый носитель – алюминиевую пластинку (15×10×0.5 мм) с последующим высушиванием в течение 2 ч на воздухе при комнатной температуре. Толщина пленок 5–7 мкм. Поверхностное натяжение толуола и ацетона составляет 23.8 и 28.4 мДж/м<sup>2</sup>, соответственно.

### 2.5.8. Исследование механизма образования интермедиатов методом ЭПР-спектроскопии

Спектры ЭПР записывали на радиоспектрометре РЭ-1307, работающем в трехсантиметровом диапазоне. Термостатирование образцов, содержащих ВА и дозированное количество ДАК и ТК, проводили, пропуская воздух, нагретый до 80°C,

по тефлоновой трубке, проходящей через резонатор. Температуру контролировали в точке расположения образца. Количество радикалов рассчитывали на компьютере двойным интегрированием спектра с помощью программы EPR (версия 2.3) с последующим отнесением полученной величины к величине сигнала эталона (ион  $Mn^{2+}$  в решетке MgO). В качестве стандарта использовали сахарный уголь.

#### **2.5.9. Исследование кинетики полимеризации калориметрическим методом**

Исследование кинетики радикальной полимеризации проводили калориметрическим методом на дифференциальном автоматическом микрокалориметре ДАК-1-1а в режиме прямой регистрации скорости тепловыделения ( $dQ/dt$ ) в изотермических условиях при  $80^{\circ}C$ . В рабочую ячейку помещали ампулу с исследуемой смесью, в компенсационную ячейку сравнения – ампулу с приблизительно равным количеством соответствующего полимера.

На основании калориметрических кривых рассчитывали кинетические параметры полимеризации с использованием программ, разработанных в лаборатории полимеризационных процессов кафедры ВМС МГУ им. М.В. Ломоносова. В расчетах использовали значение энтальпии полимеризации  $\Delta H = -69$  для стирола,  $-75$  кДж/моль для БА и ТБА, а для винилацетата величину энтальпии полимеризации  $\Delta H$  брали равной  $-88$  кДж/моль [165].



## Глава 3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

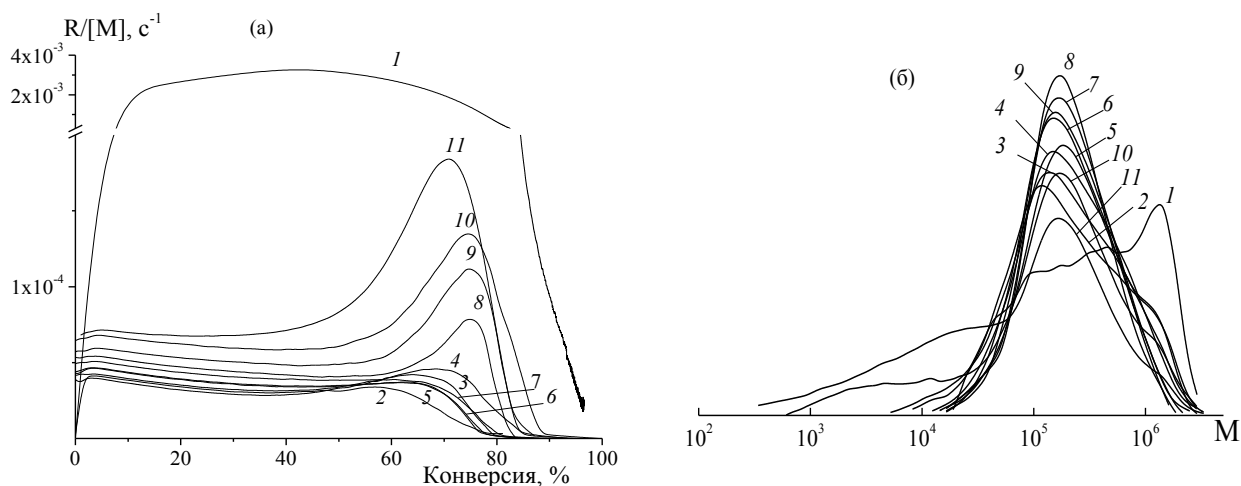
### 3.1. Сополимеризация стирола и *n*-бутилакрилата в присутствии тритиокарбонатов

Ранее в нашей лаборатории были изучены закономерности гомо- и блок-сополимеризации стирола и БА под действием тритиокарбонатов – низкомолекулярного – БК и полимерных ПСК и ПБАК [167, 161]. Эффективность БК в гомополимеризации каждого из мономеров, определяемая величиной константы передачи цепи  $C_{п}$  на ОПЦ-агент, была достаточно высокой и составляла 50 и 70 для стирола и БА; при переходе к полимерным ОПЦ-агентам значение  $C_{п}$  при полимеризации “своего” мономера возрастало до  $C_{п} > 10^3$  и  $C_{п} > 200$  для ПСК и ПБАК соответственно [161]. Это позволяет ожидать, что в бинарной сополимеризации этих мономеров под действием БК во всем интервале составов мономерной смеси будет реализовываться псевдоживой механизм.

#### 3.1.1. Общие закономерности сополимеризации стирола и *n*-бутилакрилата в присутствии дибензилтритиокарбоната

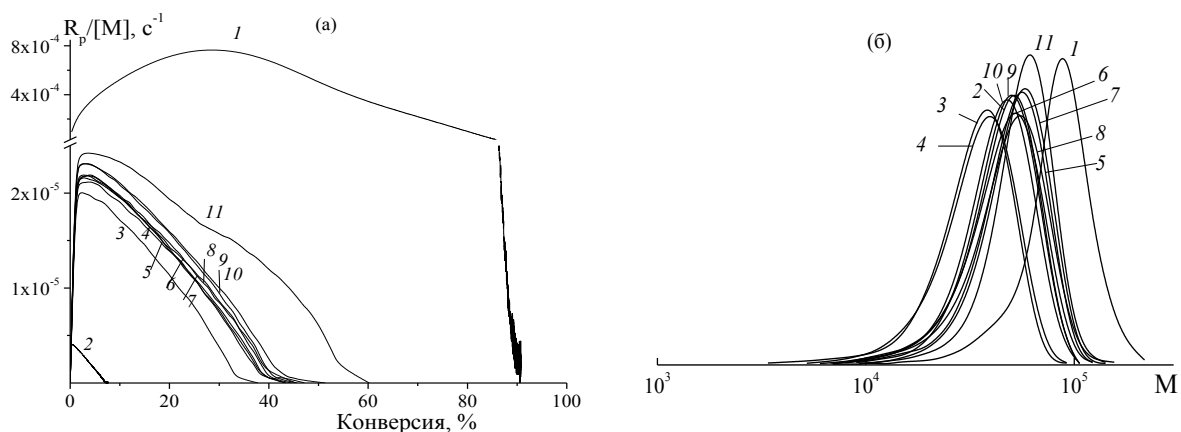
В паре стирол – БА более активным мономером является стирол, что следует из значений параметров активности мономеров и радикалов:  $r_{СТ} = 0.88$  и  $r_{БА} = 0.20$ ,  $s_{СТ} = 0.90$  и  $s_{БА} = 0.11$  [168], поэтому в широком интервале составов мономерной смеси закономерности сополимеризации этой пары должны быть близкими к закономерностям гомополимеризации стирола. Действительно, как видно на рис. 3.1а классическая радикальная полимеризация БА в массе при  $[ДАК]_0 = 10^{-2}$  моль/л и  $80^\circ\text{C}$  протекает с высокой скоростью с ярко-выраженным гель-эффектом (кривая 1); предельная конверсия 96.4% достигается менее, чем за 20 мин нагревания образца. Начальная скорость полимеризации стирола в аналогичных условиях оказывается существенно ниже, гель-эффект незначительный, а предельная конверсия достигается только за 16 ч (кривая 2). При повышении мольного содержания БА в мономерной смеси от 0 до ~50 % (кривые 3 – 7) начальная скорость полимеризации увеличивается не более чем на 15–20% по сравнению со скоростью гомополимеризации стирола. При дальнейшем увеличении концентрации БА наблюдается повышение начальной скорости процесса и усиление гель-эффекта (кривые 8 – 11). Реакционные смеси в интервале составов стирола и БА от 45 : 55 до 12 : 88 мол. % по окончании полимеризации (конверсия выше 80%) оказываются мутными и расслаиваются; при меньшем содержании БА в

мономерной смеси они остаются прозрачными. Все полученные сополимеры характеризуются широким, зачастую полимодальным ММР; при этом, чем выше доля БА в мономерной смеси, тем шире ММР конечного продукта (рис. 3.1б). Это, по-видимому, связано с большим вкладом реакции передачи цепи на полимер, характерной для полимеризации БА, следствием чего является образование разветвленного продукта, что и приводит к уширению ММР.



**Рис. 3.1.** Зависимости приведенной скорости сополимеризации стирола и БА для мономерных смесей разного состава (а); нормированные кривые ГПХ выделенных на предельных конверсиях сополимеров (б).  $T = 80\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $[\text{ДАК}]_0 = 10^{-2}$  моль/л, содержание БА 100 (1), 0 (2), 8 (3), 17 (4), 26 (5), 35 (6), 44 (7), 55 (8), 65 (9), 76 (10) и 88 мол. % (11).

При добавлении к мономерным смесям того же состава ОПЦ-агента – БК ( $10^{-2}$  моль/л) и ДАК ( $10^{-3}$  моль/л) начальная скорость как гомо-, так и сополимеризации понижается в среднем в 2–4 раза за счет уменьшения концентрации ДАК на порядок, а гель-эффект полностью подавляется во всех системах за исключением гомополимеризации БА. В выбранных условиях предельная конверсия мономеров в сополимеризации не превышает 40 – 60%. Все реакционные смеси остаются прозрачными по окончании полимеризации; прозрачными оказываются и пленки синтезированных сополимеров, сформированные из бензола, ацетона или толуола.

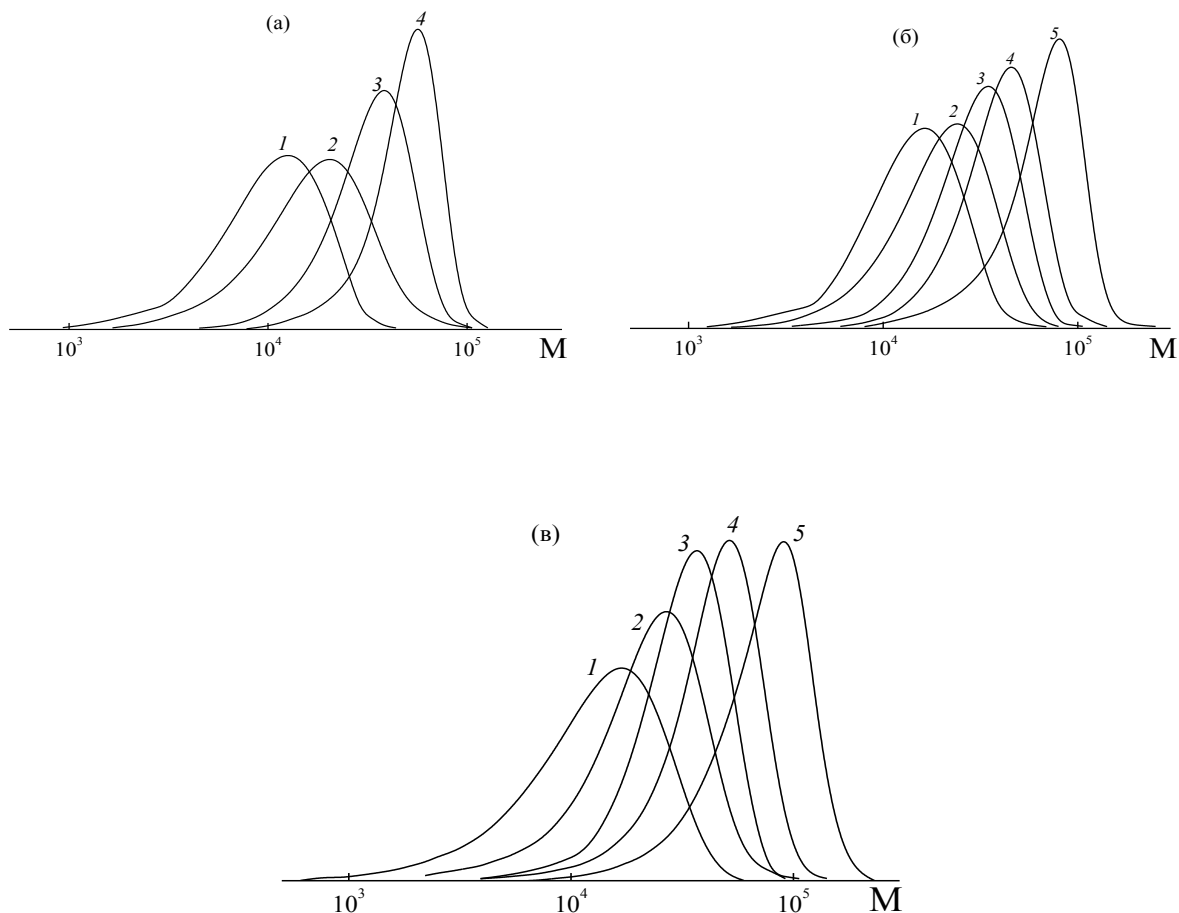


**Рис. 3.2.** Зависимости приведенной скорости ОПЦ-сополимеризации стирола и БА для мономерных смесей разного состава (а); нормированные кривые ГПХ выделенных на предельных конверсиях сополимеров (б).  $T = 80\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $[\text{БК}]_0 = 10^{-2}$  моль/л,  $[\text{ДАК}]_0 = 10^{-3}$  моль/л, содержание БА 100 (1), 0 (2), 8 (3), 17 (4), 26 (5), 35 (6), 44 (7), 55 (8), 65 (9), 76 (10) и 88 мол. % (11).

По сравнению с образцами, синтезированными классической радикальной сополимеризацией, ММ полученных сополимеров резко понижается, а ММР становится значительно уже (рис. 3.2б). Аналогичные закономерности влияния БК на скорость процесса и молекулярно-массовые характеристики полимеров наблюдали ранее в ОПЦ-гомополимеризации стирола и БА, которая протекает по псевдоживому механизму [167]. Это позволяет считать, что при сополимеризации стирола и БА в присутствии БК так же, как и в ОПЦ-гомополимеризации этих мономеров реализуется псевдоживой механизм, характерными признаками которого являются последовательное увеличение молекулярной массы продукта реакции в ходе сополимеризации и образование узкодисперсных сополимеров.

На рис. 3.3 приведены нормированные к единичной площади кривые ГПХ сополимеров, выделенных на разных конверсиях при сополимеризации из мономерных смесей разного соотношения (стирол : БА = 79 : 21, 56 : 44 и 21 : 79 мол. %) в присутствии БК и ДАК, взятых в равной концентрации  $10^{-2}$  моль/л. Видно, что с ростом конверсии мономеров независимо от состава мономерной смеси кривые ГПХ последовательно сдвигаются в область высоких ММ. Заметим, что для ПС и ПБА в ТГФ константы  $K$  и  $\alpha$  в уравнении Марка – Куна – Хаувинка имеют близкие значения [165], следовательно, использование калибровки по ПС стандартам для расчета ММ

сополимеров корректно. Иными словами, в условиях сополимеризации, когда заметно меняется состав сополимера (см. ниже), сдвиг хроматографической моды в область высоких ММ с увеличением продолжительности полимеризации свидетельствует о протекании процесса по псевдоживому механизму.



**Рис. 3.3.** Нормированные кривые ГПХ сополимеров, полученных при сополимеризации стирола и БА из мономерных смесей разного мольного состава: а – Ст : БА = 79 : 21, конверсия 12 (1), 22 (2), 47 (3), и 87% (4); б – Ст : БА = 56 : 44, конверсия 12 (1), 20 (2), 33 (3), 49 (4) и 88% (5); в – Ст : БА = 29 : 71, конверсия 15 (1), 25 (2), 38 (3), 59 (4) и 98% (5).  $[ДАК]_0 = [БК]_0 = 10^{-2}$  моль/л,  $T = 80^\circ\text{C}$ .

Этот вывод подтверждается и тем, что во всех исследованных системах  $M_n$  сополимеров возрастает с увеличением конверсии  $q$ :

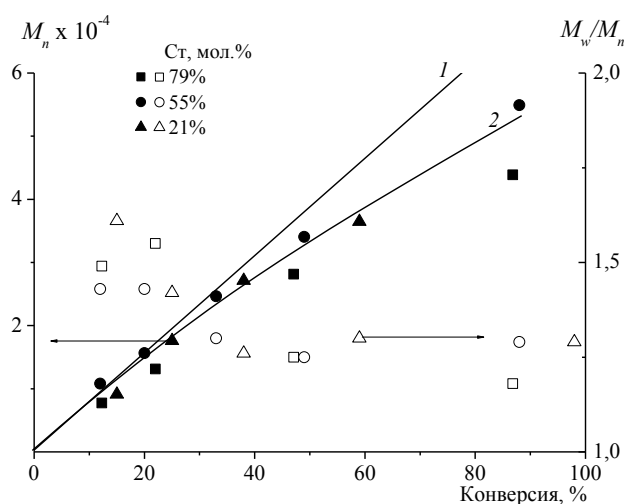
$$M_n = M_{\text{ОПЦ}} + \frac{q[M]_0}{[\text{ОПЦ}]_0} M_M \quad (3.1a)$$

где  $[M]_0$ ,  $[I]_0$ ,  $[ОПЦ]_0$  – начальные концентрации мономера, инициатора и ОПЦ-агента,  $M_{ОПЦ}$  и  $M_M$  – молекулярные массы ОПЦ-агента и мономера,  $q$  – конверсия.

Однако после ~40% конверсии наблюдается отклонение от линейной зависимости, обусловленное вкладом инициатора в образование цепей:

$$M_n = M_{ОПЦ} + \frac{q[M]_0}{[ОПЦ]_0 + f[I]_0(1 - e^{-k_i t})} M_M \quad (3.16)$$

где  $f$  – эффективность иницирования,  $k_i$  – константа скорости иницирования,  $t$  – время полимеризации.



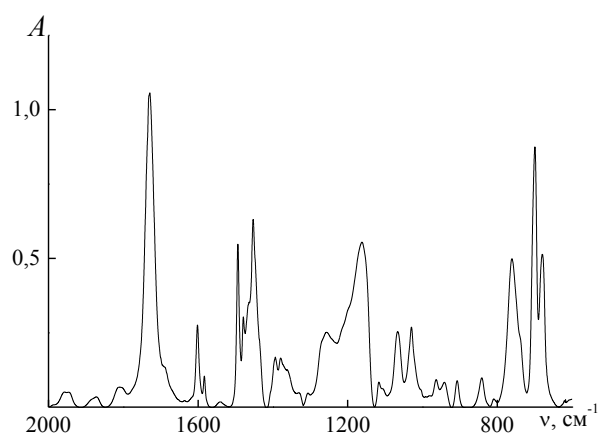
**Рис. 3.4.** Зависимости  $M_n$  (темные символы) и  $M_w/M_n$  (светлые) от конверсии сополимеров, полученных при сополимеризации стирола и БА из мономерных смесей разного состава.  $[БК]_0 = [ДАК]_0 = 10^{-2}$  моль/л,  $T = 80$  °С. Кривые 1 и 2 – теоретический расчет по уравнениям 3.1а и 3.1б.

Экспериментальные значения  $M_n$  для исследованных систем независимо от состава исходной мономерной смеси описываются одной зависимостью 2 (рис. 3.4). Данный результат представляется логичным, поскольку БК является эффективным ОПЦ-агентом в гомополимеризации обоих мономеров. В этих экспериментах начальные концентрации ДАК и БК были одинаковыми, и как и ожидалось, образовавшиеся за счет распада ДАК цепи вносят заметный вклад в значение  $M_n$ , понижая его в соответствии с уравнением (3.16). Однако заметного уширения ММР не происходит, и коэффициенты полидисперсности полимеров составляют 1.18 – 1.29, их величина понижается в ходе процесса. Этот результат является следствием активной передачи цепи на

образующиеся в ходе процесса полимерные ОПЦ-агенты: между уже выросшими цепями и вновь образовавшимися радикалами роста происходит быстрый обмен, и эти радикалы успевают нарастить свою длину до того, как вступят в реакцию необратимого обрыва.

Таким образом, в широком интервале составов мономерной смеси ОПЦ-сополимеризация стирола и БА под действием БК протекает в псевдоживом режиме.

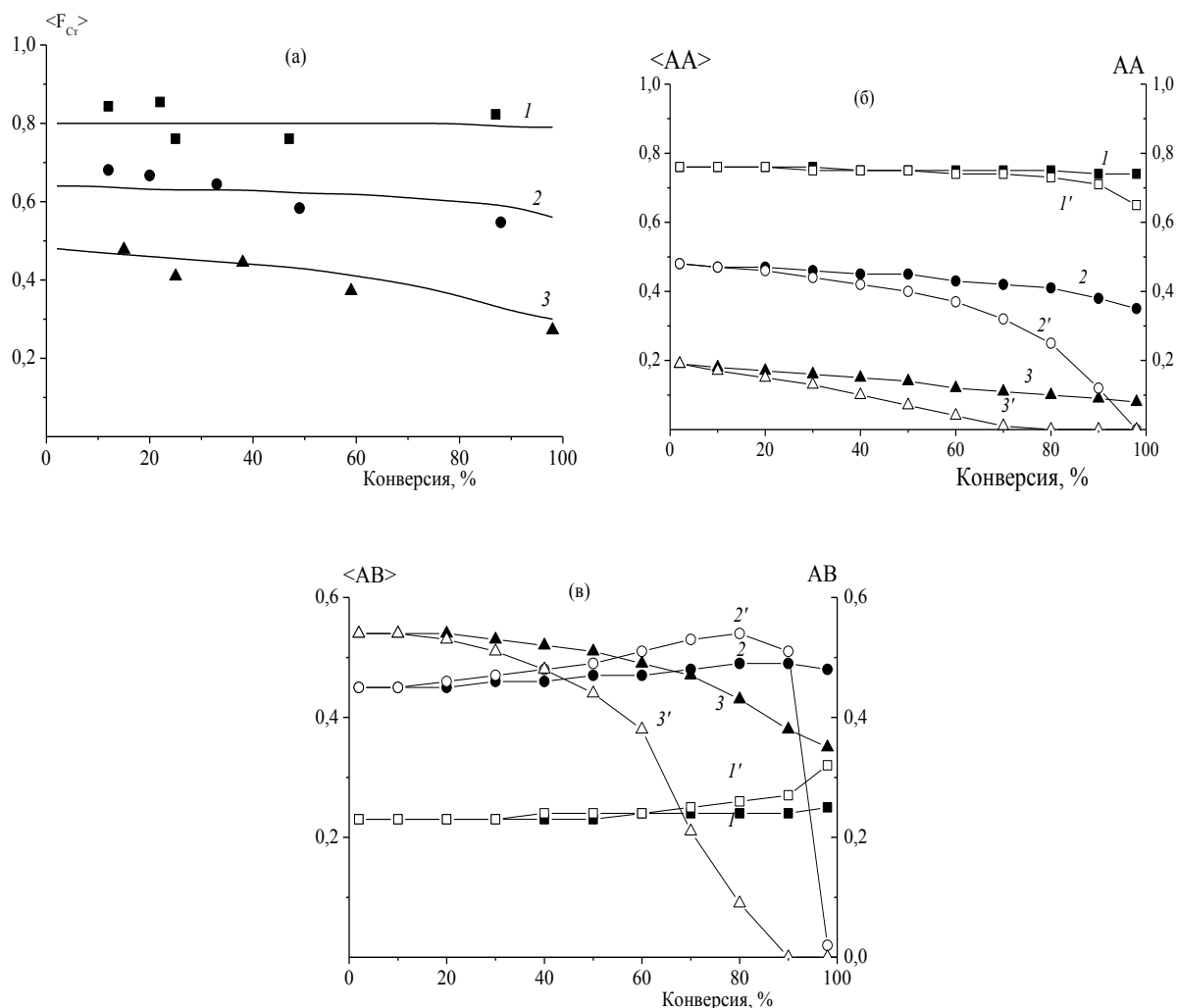
Состав образующихся сополимеров определяли методом ИК-спектроскопии в режиме пропускания, используя пленки, отлитые из хлороформа; типичный ИК-спектр сополимера приведен на рис. 3.5. Для выбранных аналитических полос поглощения функциональных групп поли(*n*-бутилакрилата) ( $1260\text{ см}^{-1}$ ) и полистирола ( $700\text{ см}^{-1}$ ) определяли молярный коэффициент светопоглощения ( $\epsilon$ ) в растворах гомополимеров заданной концентрации и толщины жидкостной кюветы ( $43.3$  и  $210\text{ моль}\times\text{л}^{-1}\times\text{см}^{-1}$  соответственно). Состав определяли по соотношению интенсивностей указанных полос поглощения, что дает возможность не учитывать толщину пленки.



**Рис. 3.5.** ИК-спектр сополимера стирола и БА, полученный из мономерной смеси стирол : БА= 20 : 80 мол. % в присутствии БК при конверсии ~98%.

На рис. 3.6а приведены результаты эксперимента и теоретического расчета среднего состава на основании литературных значений констант сополимеризации ( $r_{\text{СТ}}=0.88$ ,  $r_{\text{нБА}}=0.20$ ). Видно, что экспериментальные и рассчитанные величины составов для сополимеров, полученных из мономерных смесей с начальным содержанием стирола 21, 55 и 79 мол. %, удовлетворительно согласуются друг с другом. Увеличение содержания БА в исходной смеси приводит к изменению среднего состава сополимера с

ростом конверсии; эти изменения происходят тем раньше и они тем заметнее, чем выше доля БА в мономерной смеси.



**Рис. 3.6.** Конверсионные зависимости среднего состава сополимера (экспериментальные значения – точки, теоретические – кривые) (а), теоретического среднего  $\langle AA \rangle$ ,  $\langle AB \rangle$  и мгновенного  $AA$ ,  $AB$  диадного состава ( $A$  – стирол,  $B$  – БА) (б, в). Мольное соотношение стирол : БА = 79 : 21 ( $1, 1'$ ), 56 : 44 ( $2, 2'$ ) и 29 : 71 ( $3, 3'$ ).

Мы рассчитали мгновенное и среднее изменение диад стирол – стирол  $AA$  (рис. 3.6б) и диад БА – стирол  $AB$  (рис. 3.6в) в ходе сополимеризации, используя указанные литературные значения констант сополимеризации. С ростом конверсии среднее содержание диад  $AA$  меняется незначительно (кривые  $1-3$ ), чем выше начальная концентрация БА в мономерной смеси, тем меньше количество этих диад в цепи; также мало изменяется в ходе сополимеризации содержание диад  $AB$  до содержания БА в мономерной смеси  $\sim 70$  мол. %, при дальнейшем повышении доли БА количество этих

диад с ростом конверсии заметно убывает (кривые 1–3). Напротив, мгновенный диадный состав оказывается весьма чувствительным к составу мономерной смеси. Чем выше доля БА в реакционной смеси, тем раньше по конверсии наблюдается исчерпание стирола, что проявляется в исчезновении диад **АА** и **АВ** (кривые 1'–3').

Свойства бинарных сополимеров зависят от трех параметров: суммарного (среднего) состава сополимера, распределения мономерных звеньев в макромолекулах и композиционной неоднородности сополимера. В классической радикальной сополимеризации в условиях, отличных от азеотропных, состав отдельной макромолекулы при средних и глубоких конверсиях отличается от среднего состава всего образца вследствие изменения состава мономерной смеси в ходе сополимеризации, что приводит к композиционной неоднородности сополимера. Сополимер, полученный при некоторой степени превращения, представляет собой смесь продуктов, которые были образованы при разных конверсиях. Поэтому для определения среднего состава  $\langle F_1 \rangle$  и  $\langle F_2 \rangle$  необходимо усреднить его мгновенные значения  $F_1$  и  $F_2$  по всем степеням превращения, меньшим, чем искомая:

$$\langle F_1 \rangle = \frac{1}{q} \int_0^p F_1 dp = \frac{f_{10} - f_{1t}(1-q)}{q} \quad \langle F_2 \rangle = \frac{1}{q} \int_0^p F_2 dp = \frac{f_{20} - f_{2t}(1-q)}{q}, \quad (3.2)$$

где  $q$  – общая степень превращения мономеров,  $f_{10}$  и  $f_{20}$  – начальная молярная доля мономеров в смеси, а  $f_{1t}$  и  $f_{2t}$  – их текущие молярные доли [169].

В качестве характеристики конверсионной композиционной неоднородности сополимеров используют дисперсию его состава, определяемую по соотношению:

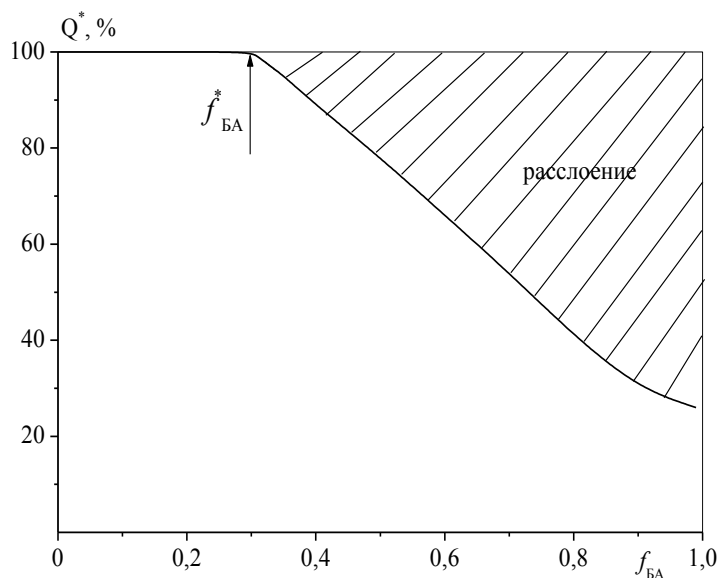
$\langle \sigma^2 \rangle = \langle F_1^2 \rangle - \langle F_1 \rangle^2$ , где значение среднего состава  $\langle F_1 \rangle$  определяют по уравнению

(3.2), а  $\langle F_1^2 \rangle$  находят из уравнения:  $\langle F_1^2 \rangle = \frac{1}{p} \int_0^p F_1^2 dq$ . Для сравнения величину

дисперсии удобно относить к ее максимально возможному значению  $\langle \sigma^2 \rangle_{\max} = \langle F_1 \rangle \langle F_2 \rangle$ , которое она принимает в случае смеси гомополимеров того же среднего состава. Анализ литературных данных показывает, что при дисперсии состава сополимера выше  $5 \times 10^{-3}$  сополимер проявляет макрофазовое разделение [170]. На рис. 3.7 приведены зависимости критической конверсии  $Q^*$ , которой отвечает значение дисперсии  $5 \times 10^{-3}$  от молярной доли БА в смеси. Видно, что для исследуемой системы, для



которой имеется точка азеотропа ( $f_{CT} = 0.87$ ), существуют составы мономерных смесей, при которых ни при каких условиях не должно наблюдаться макрофазовое разделение. Этот расчет хорошо согласуется с полученными результатами: макрофазовое разделение в классической радикальной сополимеризации мы наблюдали для систем, в которых исходное содержание БА превышало 40 мол. %, и конверсия составляла более 80% (см. выше).



**Рис. 3.7.** Зависимость критической конверсии, отвечающей достижению дисперсии  $5 \times 10^{-3}$  от мольной доли БА в смеси.

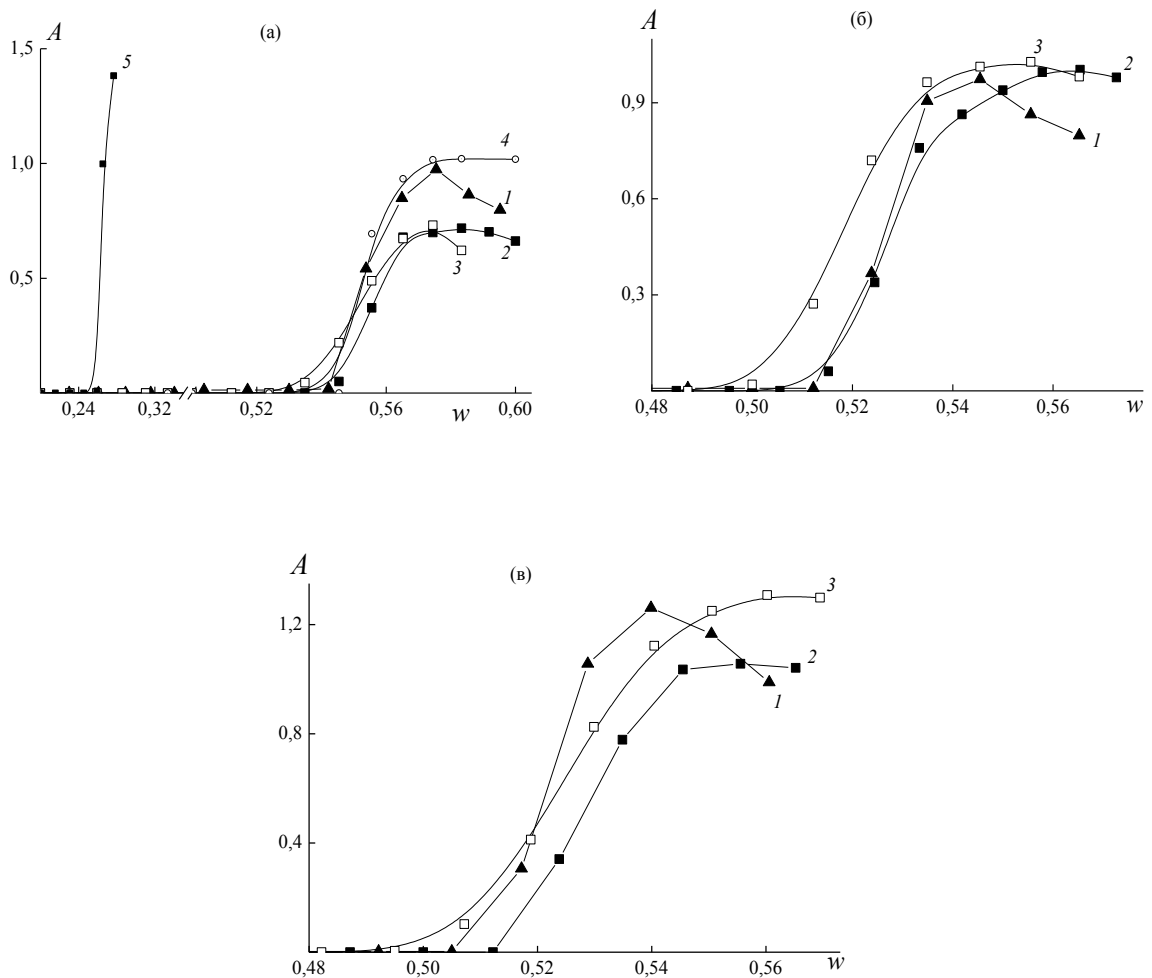
В условиях псевдоживой радикальной сополимеризации благодаря многократному “оживлению” макрорадикалов и их участию в реакции роста цепи при изменении состава мономерной смеси будут образовываться макромолекулы, состав которых будет изменяться вдоль цепи, т.е. будут образовываться градиентные сополимеры. В идеальном случае (т.е. когда не образуются “мертвые” цепи) дисперсия должна быть равна 0, т.е. все макромолекулы при любой конверсии будут иметь одинаковый состав, и образующийся сополимер будет композиционно-однородным. Как видно из приведенных расчетов (рис. 3.6), при содержании БА в исходной смеси выше 70 мол. % изменение состава макромолекул вдоль цепи с ростом конверсии мономеров будет становиться все более заметным.

Для того чтобы проиллюстрировать влияние условий синтеза на композиционную однородность сополимеров мы получили сополимеры стирола и БА с мольным

содержанием стирола от 10 до 30% (т.е. для тех составов, для которых в классическом радикальном процессе на предельных конверсиях образуются наиболее неоднородные по составу макромолекулы) с разным распределением мономерных звеньев в цепи; их характеристики приведены в главе 2, табл. 2.3.

Для синтеза градиентных сополимеров ОПЦ-сополимеризацию проводили до предельных конверсий; все полученные сополимеры характеризуются низкими значениями коэффициента полидисперсности (табл. 2.3). Статистические композиционно-однородные сополимеры получали также ОПЦ-сополимеризацией, но процесс останавливали на начальных конверсиях (до 10 % конверсии). С целью получения сополимеров с такой же ММ, как у градиентных сополимеров использовали  $[BK]_0 = [DAK]_0 = 10^{-3}$  моль/л, что привело к небольшому уширению ММР по сравнению с градиентными сополимерами. Композиционно-неоднородные сополимеры синтезировали классической радикальной сополимеризацией в растворе бензола на глубоких конверсиях из тех же составов мономерной смеси, что и градиентные сополимеры; условия подбирали так, чтобы ММ была такой же, как у градиентных сополимеров.

Для исследования композиционной однородности сополимеров использовали метод турбидиметрического титрования (глава 2, п. 2.5.4). Видно, что пороги осаждения гомополимеров ПС и ПБА существенно различаются (рис. 3.8а). Чем выше доля стирола в сополимере, тем заметнее сдвиг порога осаждения в область меньших объемных долей осадителя, т.е. к порогу осаждения ПС. Кривые титрования всех сополимеров, полученных ОПЦ-полимеризацией как на начальных (“однородный статистик”), так и на предельных конверсиях (“градиент”) оказываются более узкими, чем для сополимеров, синтезированных на предельных конверсиях классической радикальной сополимеризацией (“неоднородный статистик”). При этом кривые, отвечающие градиентным сополимерам уже, чем кривые статистических сополимеров. Поскольку осаждение гомополимера ПБА, полученного классической радикальной полимеризацией ( $M_w/M_n > 2.0$ ), происходит в узком интервале объема осадителя, полученный результат связан не с шириной ММР, а может быть обусловлен различием в строении полимерной цепи.



**Рис. 3.8.** Зависимости оптической плотности  $A$  от объемной доли осадителя  $w$  растворов сополимеров с теоретическим мольным содержанием Ст 10 (а), 20 (б) и 30% (в) разной микроструктуры (1 – градиентный сополимер, 2 – композиционно однородный статистический сополимер, 3 – композиционно неоднородный статистический сополимер); 4 – ПБА, 5 – ПС. Описание образцов приведено в табл. 2.3.

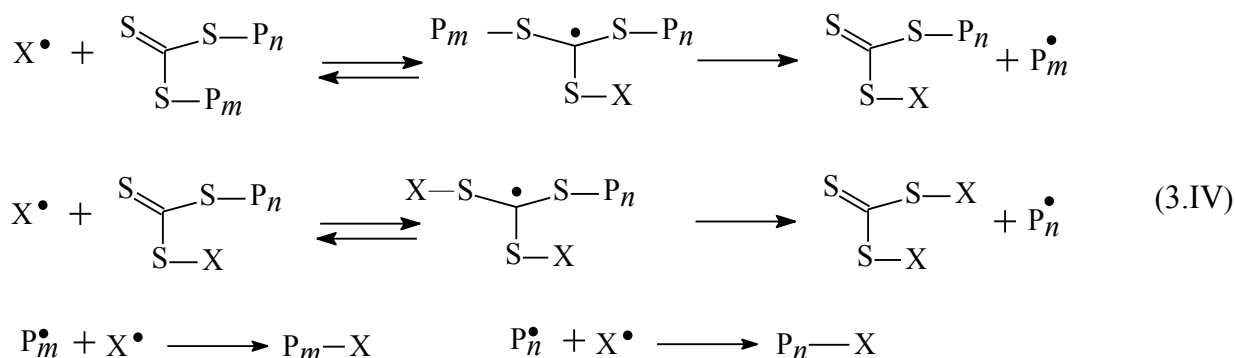
Таким образом, представленные результаты позволяют сделать вывод о том, что ОПЦ-сополимеризация позволяет в широком интервале состава мономерной смеси получать композиционно однородные сополимеры даже на предельных конверсиях.

Следующий вопрос, который возникает при анализе структуры синтезированных сополимеров, – это положение в макромолекуле тритиокарбонатной группы, поскольку известно, что при полимеризации виниловых мономеров с участием симметричных тритиокарбонатов эта группа часто располагается не в центре цепи [171]. При контролируемом синтезе сополимеров из мономеров разной активности ее положение



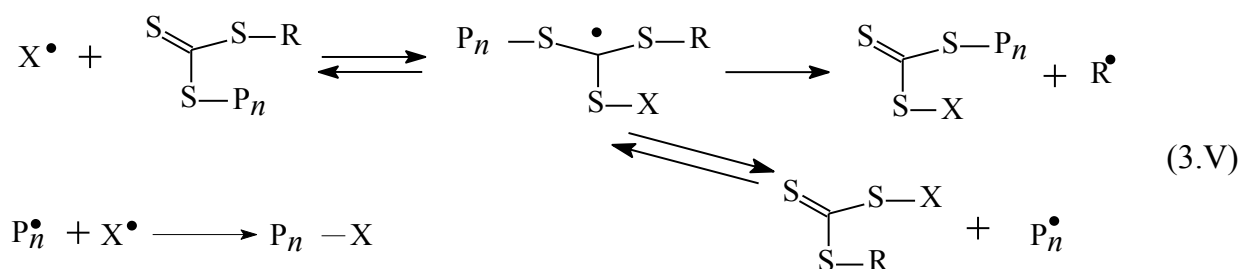
то состав макромолекул меняется от концов макромолекул к тому месту в цепи, где расположена тритиокарбонатная группа (менее активный мономер будет располагаться близко к месту нахождения тритиокарбонатной группы).

Ранее было показано, что при гомополимеризации стирола и БА под действием БК рост цепи идет в два конца, т.е. по реакциям (3.I) – (3.III), но в зависимости от условий синтеза полимерные заместители при тритиокарбонатной группе могут иметь близкую степень полимеризации или сильно различаться по своей длине [171]. Чтобы установить положение тритиокарбонатной группой в сополимерах стирола и БА разного состава, была использована ранее разработанная методика – прогревание полимера в инертном растворителе при 80°C в течение 24 ч со стократным мольным избытком инициатора ДАК [172]. Суть этого эксперимента заключается в следующем: если тритиокарбонатная группа находится в центре цепи, то после прогревания полимера с ДАК его ММ должна уменьшиться в соответствии со схемой:

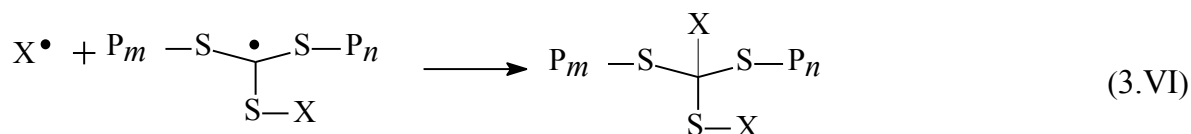


$X^\bullet$  - радикал инициатора

Если она является концевой, то ММ практически не изменится:

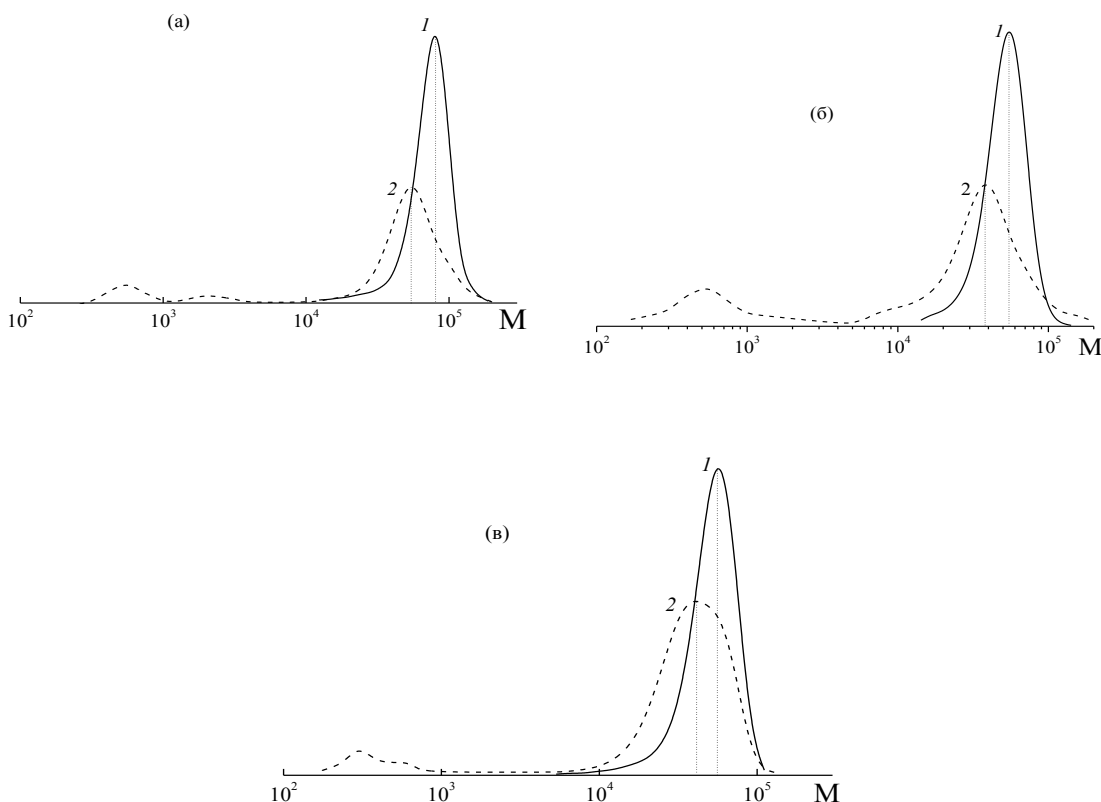


Безусловно, нужно принять во внимание и тот факт, что часть радикальных интермедиатов может взаимодействовать с радикалами инициатора, например:



В этом случае ММ полимера также практически не изменится по сравнению с исходным значением. Однако хорошо известно, что радикальные интермедиаты, образованные тритиокарбонатами, нестабильны, особенно при повышенных температурах (80 °С), и их фрагментация протекает очень быстро [161]. Поэтому вклад реакции 3.VI в процессы, происходящие при нагревании полимеров с ДАК, не должен быть значительным.

На рис. 3.9 приведены кривые ГПХ сополимеров, полученных на предельных конверсиях из разных составов мономерной смеси в присутствии БК, до (кривая 1) и после (кривая 2) прогрева с ДАК. Составы мономерной смеси были выбраны таким образом, чтобы получить сополимеры с наибольшей степенью градиентности (см. выше).



**Рис. 3.9.** Кривые ГПХ сополимеров стирола и БА, полученных на предельных конверсиях в присутствии БК из мольного соотношения стирол : БА = 10 : 90 (а), 20 : 80 (б) и 30 : 70 (в), до (1) и после (2) прогрева с ДАК в течение 24 ч при 80°С.

После нагревания с ДАК сополимера, содержащего по данным ИК-спектроскопии 9 мол.% стирола (рис. 3.9а, кривая 1), ММ сополимера уменьшилась, и на кривых ГПХ

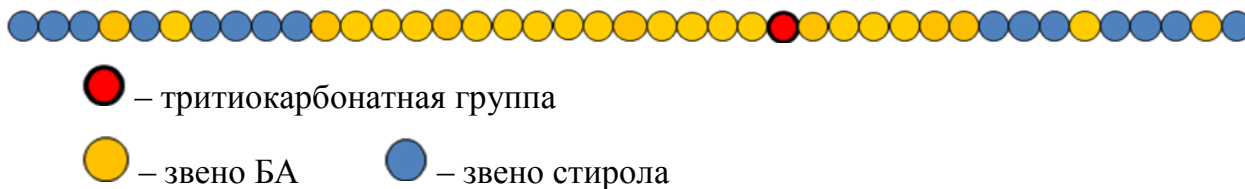
появились три моды (рис. 3.9а, кривая 2): двум малоинтенсивным низкомолекулярным модам отвечают олигомеры с  $M_{\text{пик}} \sim 560$  и  $\sim 2000$ , а асимметричной высокомолекулярной моде (основному продукту реакции) – полимер с  $M_{\text{пик}} \sim 51 \times 10^3$  (у исходного сополимера  $M_{\text{пик}} \sim 81 \times 10^3$ ) Возникновение низкомолекулярных соединений возможно либо за счет рекомбинации радикалов инициатора, либо за счет образования нового ОПЦ-агента R-S-C(=S)-S-X или X-S-C(=S)-S-X по реакциям (3.IV) и (3.V). Однако их ММ ниже массы низкомолекулярного пика на хроматограмме и составляют 136, 267 и 244 соответственно. Следует отметить, что прибор ГПХ оснащен набором колонок, позволяющим разделять низкомолекулярные соединения. Поэтому олигомер с массой 500 – 600 действительно не может отвечать перечисленным продуктам. Можно предположить, что первая низкомолекулярная мода отвечает продуктам  $P_n-S-C(=S)-S-X$  или  $P_n-X$  со степенью полимеризации  $n \sim 1-3$ . Вторая же отвечает, по-видимому, аналогичным продуктам с  $n \sim 13-15$ . Количество таких макромолекул не велико, о чем свидетельствует низкая интенсивность хроматографических мод. Уменьшение  $M_{\text{пик}}$  основной моды в 1.6 раза позволяет сделать вывод о том, что в этом сополимере тритиокарбонатная группа расположена близко к центру цепи.

В сополимере с содержанием стирола 18 мол.% (рис. 3.9б) после нагревания с ДАК на кривой ГПХ появились две моды (кривая 2): малоинтенсивной низкомолекулярной моде отвечает олигомер с  $M_{\text{пик}} \sim 560$ , а основная высокомолекулярная мода является наложением двух пиков с  $M_{\text{пик}} \sim 13 \times 10^3$  и  $39 \times 10^3$ . Таким образом, в исходном полимере (с  $M_{\text{пик}} \sim 52 \times 10^3$ ) тритиокарбонатная группа расположена асимметрично относительно центра цепи.

В случае сополимера с мольным содержанием стирола  $\sim 32$  % (рис. 3.9в) после нагревания с ДАК на кривой ГПХ наблюдается три моды (кривая 2): низкомолекулярным модам отвечают олигомеры с  $M_{\text{пик}} \sim 290$  и  $\sim 530$ , а асимметричной высокомолекулярной моде – полимер с  $M_{\text{пик}} \sim 40 \times 10^3$ . И в этом случае можно сделать вывод о том, что в исходном полимере (кривая 1,  $M_{\text{пик}} = 53.8 \times 10^3$ ) тритиокарбонатная группа расположена асимметрично относительно центра цепи.

Таким образом, в исследованных системах тритиокарбонатная группа находится внутри цепи и рост цепи осуществляется преимущественно в оба конца, т.е. псевдоживой механизм реализуется по реакциям (3.I) – (3.III).

Следовательно, в условиях избытка БА в мономерной смеси (более 70 мол. %), когда состав макромолекул, образующихся на предельных конверсиях, значительно изменяется вдоль цепи, структуру цепи можно условно представить следующим образом:



Концы макромолекул обогащены более активным мономером – стиролом, а центр цепи – менее активным БА. Чем выше содержание стирола в мономерной смеси, тем меньше выражено изменение состава макромолекулы вдоль цепи.

Практическое использование сополимеров стирола и БА определяется, в частности, температурными границами их термической стабильности. Ранее методом ТГА было показано, что при нагревании ПС, полученного полимеризацией с БК ( $M_n = 3 \times 10^3$ ,  $M_w/M_n = 1.20$ ), потери массы не происходит вплоть до  $\sim 220^\circ\text{C}$ , затем в интервале  $220\text{--}297^\circ\text{C}$  теряется  $\sim 5\%$  массы образца, основная потеря массы происходит в интервале температур  $300\text{--}470^\circ\text{C}$  [172]. При нагревании на воздухе ПБА, синтезированного в присутствии БК ( $M_n = 3.3 \times 10^3$ ,  $M_w/M_n = 1.17$ ), потеря массы начинается при более высокой температуре,  $246^\circ\text{C}$ , к  $450^\circ\text{C}$  остается около  $8\%$  полимера. Термограмма ПБА, полученного классической радикальной полимеризацией в массе, совпадает с термограммой ПБА, синтезированного ОПЦ-полимеризацией.

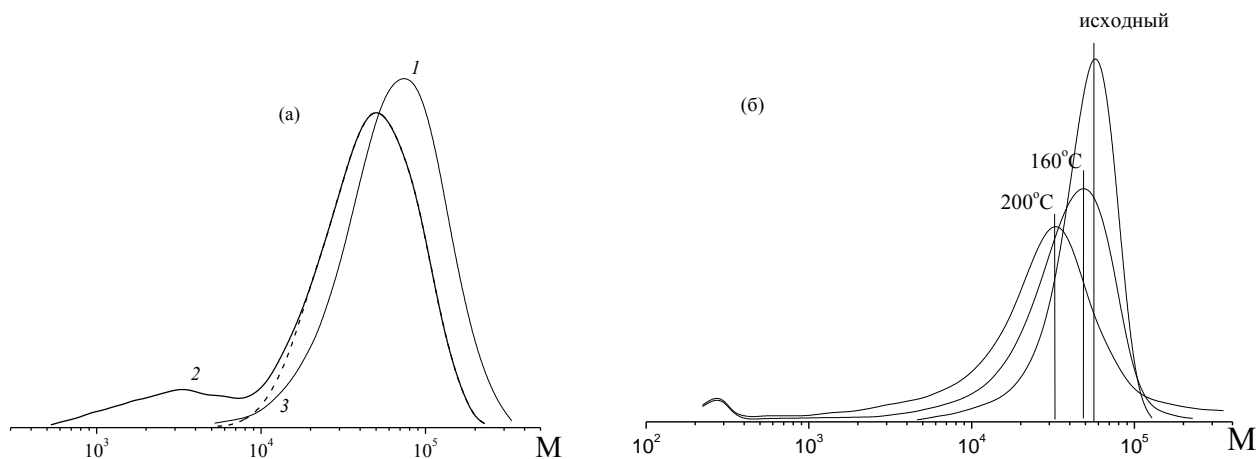
На основании этих данных можно было бы предполагать, что механизм полимеризации и наличие в цепи тритиокарбонатной группы практически не влияют на термостойкость полимера. Однако в 2013 г. появилась статья, в которой термостойкость ПС, синтезированного в присутствии БК, исследовали методом ГПХ [173]. Оказалось, что уже при нагревании при  $140^\circ\text{C}$  ММ полимера начинает понижаться. К сожалению, авторы приводят только зависимость  $M_n$  от температуры и ничего не сообщают о том, сохраняется ли вид кривой ММР. Также никакой информации нет о термостабильности ПБА, полученного в присутствии БК. Поэтому мы провели соответствующие эксперименты, используя сополимер стирола и БА, синтезированный как с участием БК, так и без него.

Для синтеза использовали мономерную смесь, содержащую  $60\%$  стирола; классическую радикальную сополимеризацию проводили в растворе бензола в



присутствии ДАК ( $10^{-2}$  моль/л), а ОПЦ-сополимеризацию – в массе в присутствии БК ( $10^{-2}$  моль/л) и ДАК ( $10^{-3}$  моль/л). В первом случае сополимер характеризовался  $M_n=49 \times 10^3$  и  $M_w/M_n=1.62$ , во втором –  $M_n=40 \times 10^3$  и  $M_w/M_n=1.29$ .

На рис. 3.10а приведена ГПХ кривая сополимера, полученного обычной радикальной полимеризацией, после нагревания на воздухе при  $160^\circ\text{C}$  в течение 4 ч. Видно, что кривая сместилась в сторону меньших молекулярных масс и стала бимодальной: наряду с основной модой появилась малоинтенсивная олигомерная с  $M_{\text{пик}} = 3200$ . Несмотря на то, что значения  $M_n$  сополимера до нагревания ( $M_n = 49 \times 10^3$ ) и основной моды сополимера после нагревания ( $M_n = 43 \times 10^3$ ) практически не изменились, величина  $M_w$  сополимера уменьшилась в 1.6 раза.



**Рис. 3.10.** Кривые ГПХ сополимеров стирола и БА, полученных на предельных конверсиях (а) классической и (б) ОПЦ-полимеризацией из мольного соотношения стирол : БА = 60 : 40. а: после нагревания сухого порошка при  $160^\circ\text{C}$  в течение 4 ч на воздухе; хроматограмма образца до (1) и после нагревания (2) и хроматограмма основной моды после нагревания (2); б: хроматограммы сополимера до нагревания и после нагревания сухого порошка при 160 и  $200^\circ\text{C}$  в течение 4 ч на воздухе.

Нагревание сополимера, полученного ОПЦ-полимеризацией, приводит к понижению наиболее вероятной массы пика и появлению протяженного “хвоста” на низкомолекулярной ветви кривой. Чем выше температура, тем отчетливее эти изменения (рис. 3.10б). Так, после нагрева при  $160^\circ\text{C}$  значение  $M_n$  уменьшилось практически вдвое, а  $M_w$  не более чем на 20%; в то время как после нагрева при  $200^\circ\text{C}$  значение  $M_n$  уменьшилось в 3.5 раза, а  $M_w$  на 30%. Интересно, что на кривых

наблюдается малоинтенсивный пик в низкомолекулярной области ( $M_{\text{пик}} \sim 300$  г/моль), природа которого остается неясной.

Таким образом, видно, что механизм полимеризации по разному влияет на термостабильность полимеров; причиной этого могут быть разные “слабые” связи в основной цепи – тритиокарбонатный фрагмент в сополимере, синтезированным методом ОПЦ, и наличие разветвлений в сополимере, полученном классической радикальной полимеризацией. Полученные данные не противоречат результатам ТГА, поскольку 1) в ходе ТГА анализа температура изменялась достаточно быстро, и полимер не выдерживался длительное время в изотермических условиях, 2) термодеструкция до мономера в этих условиях ( $T < 350^\circ\text{C}$ ) не происходит, поэтому деградация полимера не сопровождается потерей массы образца.

Результаты этих экспериментов необходимо учитывать при возможной эксплуатации или дальнейших исследованиях сополимеров, образующихся по ОПЦ-механизму.

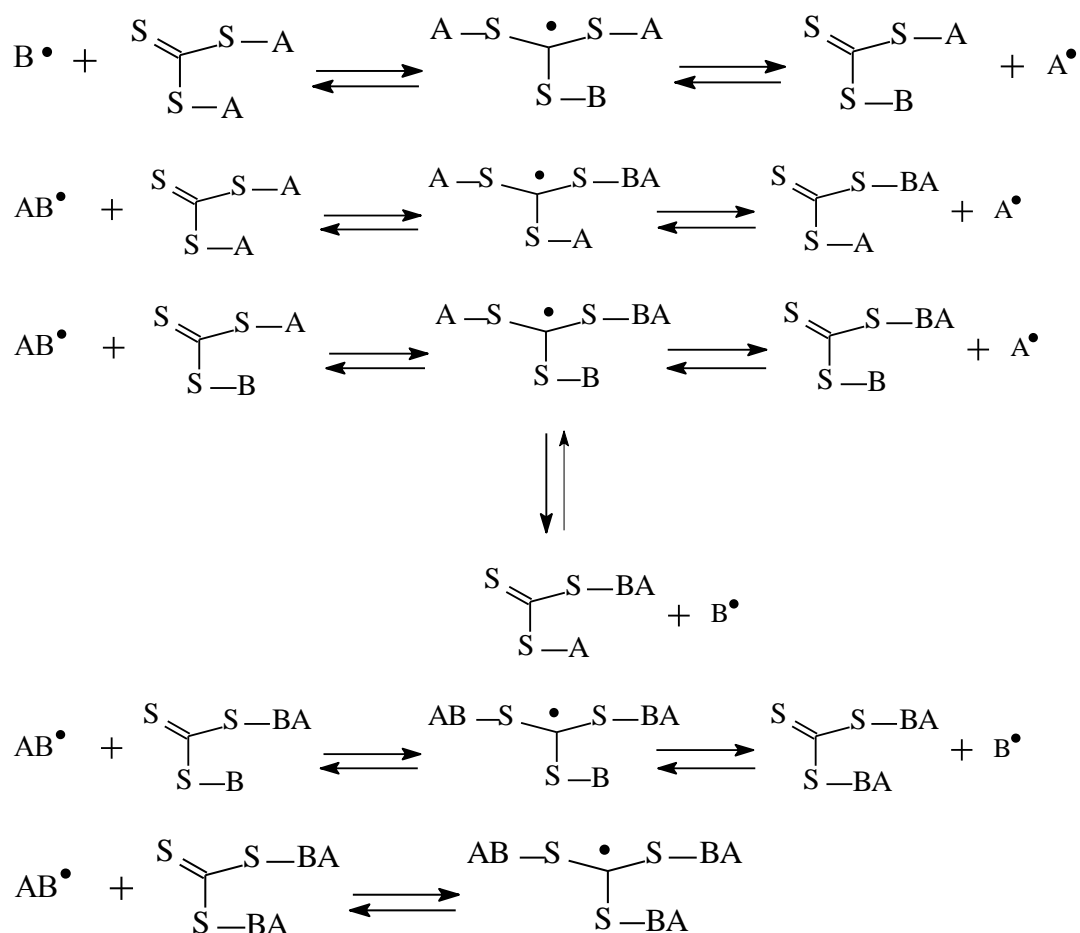
### **3.1.2. Свойства сополимеров стирола и *n*-бутилакрилата разной микроструктуры**

Используя полученные выше результаты, мы синтезировали сополимеры с разным распределением мономерных звеньев в цепи с мольным содержанием стирола от 10 до 60%.

Градиентные и статистические сополимеры получали, как описано выше (п. 3.1.1).

Синтез блок-сополимеров осуществляли двустадийным методом: на первой стадии получали полимерный ОПЦ-агент – ПСК, а на второй его добавляли в заданной концентрации в полимеризацию БА, инициированную ДАК. Ранее было показано, что в синтезе блок-сополимеров на основе ПС и ПБА с использованием тритиокарбонатов оба полимерных ОПЦ-агента – ПСК и ПБАК – одинаково эффективные, т.е. константа передачи цепи  $C_p \gg 1$  [167]. Это приводит к тому, что образующиеся на предельных конверсиях блок-сополимеры характеризуются унимодальным узким ММР, а их молекулярная масса хорошо согласуется с теоретической.

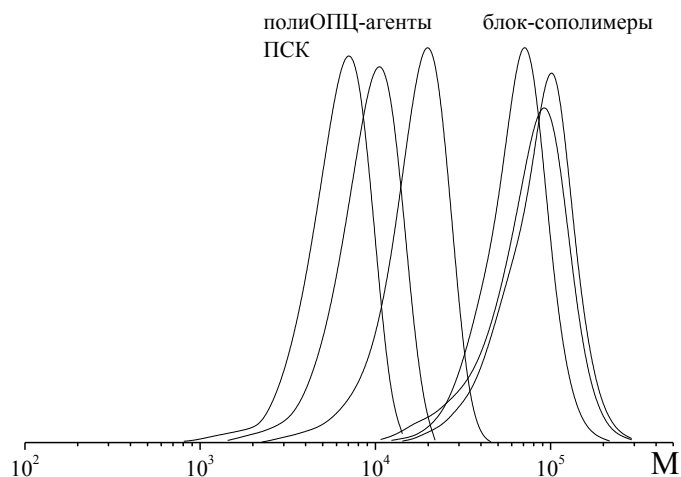
Следует подчеркнуть, что механизм процесса блок-сополимеризации под действием тритиокарбонатов имеет свои особенности: на начальных конверсиях образуется смесь продуктов, представляющих собой гомо- и блок-сополимеры разного строения, которые при многократном “оживлении” и росте цепи превращаются в триблок-сополимеры согласно схеме:



Поскольку для иницирования полимеризации используется ДАК (концентрация которого в среднем составляла 5 – 10 мол.% от концентрации ПСК), нельзя исключать реакции квадратичного обрыва радикалов роста, возникающих на разных стадиях образования блок-сополимеров.

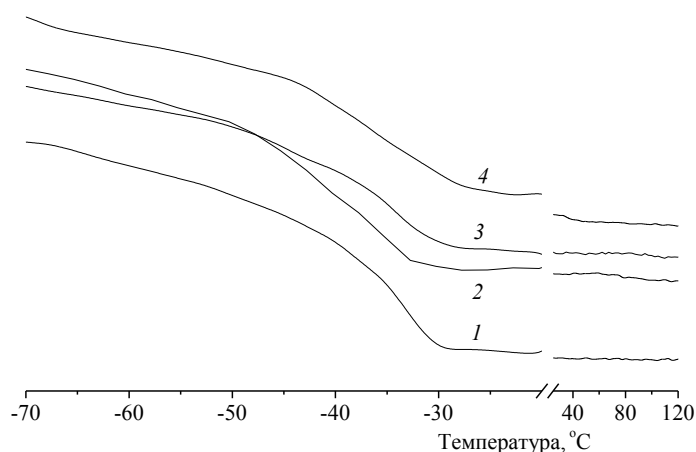
Отметим, что во всех случаях кривые ГПХ продуктов реакции на второй стадии, выделенных на предельных конверсиях, были унимодальными и сдвигались в область высоких ММ относительно исходного ПСК. Для примера на рис. 3.11 представлены кривые ГПХ исходных полиОПЦ-агентов на основе ПСК и блок-сополимеров, полученных с их участием и содержащих 10 – 30 мол.% стирола.

Молекулярно-массовые характеристики и состав всех полученных сополимеров приведены в главе 2, табл. 2.3. Следует отметить, что только в случае блок-сополимеров экспериментальные данные по содержанию стирола в сополимере отличаются от теоретических значений, что связано с практическими трудностями достижения заданной конверсии мономера на второй стадии синтеза. Для остальных сополимеров сходимость теоретических и реальных величин состава можно считать удовлетворительной.



**Рис. 3.11.** Кривые ГПХ ПСК и блок-сополимеров на их основе, содержащих 10 – 30 мол.% стирола. Условия синтеза описаны в главе 2.

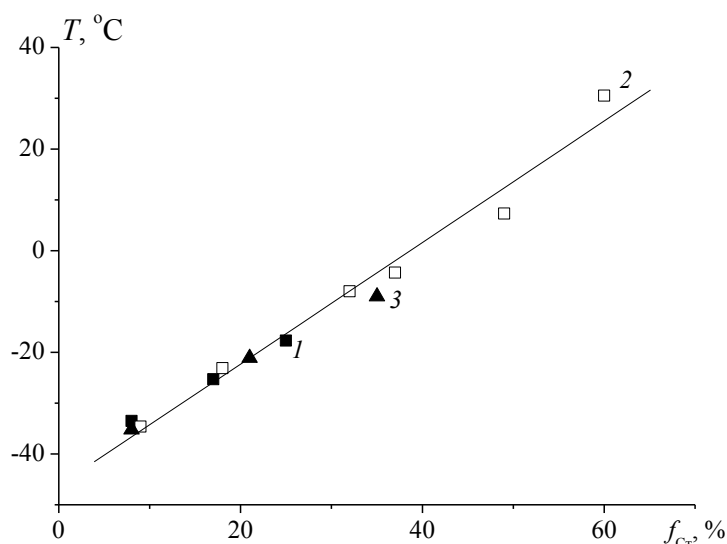
Методом ДСК были определены температуры стеклования  $T_c$  всех полученных сополимеров; для примера на рис. 3.12 приведены кривые ДСК образцов разной микроструктуры с содержанием стирола 10 мол. %. Видно, что независимо от микроструктуры полимерной цепи все сополимеры характеризуются только одной температурой стеклования, однако температурный интервал, в котором происходит расстекловывание, увеличивается в ряду: композиционно однородный – градиентный – композиционно неоднородный сополимер.



**Рис. 3.12.** Кривые ДСК сополимеров различной микроструктуры с мольным содержанием Ст ~10%: 1 – композиционно-однородный статистический сополимер, 2 – блок-сополимер, 3 – градиентный сополимер, 4 – композиционно неоднородный статистический сополимер.

В табл. 3.1 и на рис. 3.13 суммированы данные по  $T_c$  сополимеров. Видно, что с увеличением мольной доли стирола в сополимере независимо от его строения  $T_c$  повышается. При одинаковом мольном отношении мономерных звеньев значение  $T_c$  для композиционно однородных и композиционно неоднородных сополимеров удовлетворительно описываются одной линейной зависимостью.

При исследовании блок-сополимеров методом ДСК мы обнаружили необычный факт. При относительно невысоком содержании стирола (до 40 мол. %) на кривых ДСК блок-сополимеров наблюдается только одна  $T_c$ , значение которой последовательно повышается с ростом доли “жесткого” компонента – стирола. При дальнейшем повышении содержания стирола в блок-сополимере удается наблюдать и вторую температуру стеклования, причем температура стеклования и гибкого центрального (ПБА), и жестких концевых (ПС) блоков увеличиваются с ростом содержания стирола. Таким образом, при низком содержании стирола, его блоки в образующихся триблок-сополимерах оказываются значительно более короткими (суммарная степень полимеризации ПС блоков 20–60) по сравнению с протяженным центральным блоком ПБА (степень полимеризации 280–380), и их индивидуальные свойства практически не проявляются. Причина этого явления пока не ясна и требует дальнейшего изучения.



**Рис. 3.13.** Зависимость  $T_c$  сополимеров стирола и БА разной микроструктуры от мольной доли  $f_{Ст}$  стирола в сополимере: композиционно-однородный статистик (1), градиент (2), композиционно-неоднородный статистик (3).

**Таблица 3.1.** Температура стеклования образцов сополимеров стирола и БА разного строения и состава.

Содержание Ст (теор.), мол. %	Содержание Ст (ИК), %	Тип	$T_c$
10	8	статистик	-33.5
	9	градиент	-34.6
	7	блок-сополимер	-40.4
	8	неодн. стат.	-35.2
20	17	статистик	-25.3
	18	градиент	-23.1
	12	блок-сополимер	-40.3
	21	неодн. стат.	-21.1
30	25	статистик	-17.7
	32	градиент	-8.0
	17	блок-сополимер	-37.9
	35	неодн. стат.	-9.0
40	37	градиент	-4.3
	36	блок-сополимер	-30.0
50	49	градиент	7.3
	46	блок-сополимер	-19; +76
60	60	градиент	30.5
	59	блок-сополимер	-10; +80

Методами смачивания и ИК-НПВО-спектроскопии были исследованы тонкие пленки сополимеров разной микроструктуры, сформированные из толуола и ацетона. Выбор растворителей обусловлен различным термодинамическим качеством по отношению к ПС: толуол – хороший растворитель, ацетон – плохой растворитель; для ПБА оба растворителя являются термодинамически хорошими [165]. Предполагалось, что величины удельной свободной поверхностной энергии пленок ( $\gamma_{sv}$ ), ее дисперсионной ( $\gamma_{sv}^d$ ) и полярной ( $\gamma_{sv}^p$ ) составляющей будут различаться в зависимости от термодинамического качества растворителя, используемого для приготовления пленок. Это предположение основано на том, что энергетические характеристики поверхности пленок полимеров зависят от разных факторов, в том числе от предыстории образца и химической структуры остаточного растворителя [174].

В табл. 3.2 приведены результаты определения  $\gamma_{sv}$ ,  $\gamma_{sv}^d$  и  $\gamma_{sv}^p$  для гомополимеров и сополимеров разной микроструктуры, композиционной однородности и состава.

**Таблица 3.2.** Удельная свободная поверхностная энергия  $\gamma_{sv}$  пленок, сформированных из разных растворителей, ее дисперсионная  $\gamma_{sv}^d$  и полярная  $\gamma_{sv}^p$  составляющие.

Образец	Условия Синтеза	$f_{Ст}, \%$	толуол			ацетон		
			$\gamma_{sv}^d$	$\gamma_{sv}^p$	$\gamma_{sv}$	$\gamma_{sv}^d$	$\gamma_{sv}^p$	$\gamma_{sv}$
ПС	БК	100	45	1	46	42	9	51
С1	БК, пред. конв.	60	43	3	46	45	2	47
С2	Классическая полим., пред. конв.	61	41	3	44	36	<i>близко к 0</i>	36
С3	БК, пред. конв.	9	39	7	46	47	<i>близко к 0</i>	47
С4	БК, нач. конв.	8	46	<i>близко к 0</i>	46	46	<i>близко к 0</i>	46
ПБА	БК	0	40	9	49	41	5	46

Примечание: характеристики сополимеров С1 – С4 приведены в табл. 2.3.

При малом содержании стирола в композиционно-однородных сополимерах распределение мономерных звеньев в цепи влияет на дисперсионную и полярную составляющие поверхностной энергии пленок в разных растворителях, но суммарная удельная свободная поверхностная энергия не изменяется. Так, в пленках, сформированных из толуола, переход от статистического С4 к градиентному С3 распределению звеньев в сополимере приводит к тому, что дисперсионная составляющая поверхностной энергии пленки понижается, а полярной – повышается. Понижение  $\gamma_{sv}^d$  связано с уменьшением плотности упаковки звеньев макромолекул в поверхностном слое [175], а увеличение  $\gamma_{sv}^p$  – с повышением содержания в нем полярных групп. Заметим, что в сополимере С3, выделенном на предельных конверсиях, состав макромолекул изменяется от ее концов, которые более обогащены стиролом, к центру, где фактически звенья стирола отсутствуют (см. выше). В сополимере С4, полученном на начальных конверсиях, распределение звеньев стирола и БА задается составом мономерной смеси и активностью мономеров; по нашим расчетам, содержание диад стирол – стирол равно 3 мол. %, диад стирол – БА – 34 мол. % и диад БА – БА – 63 мол. %, т.е. звенья стирола достаточно равномерно распределены в макромолекуле по сравнению с градиентным сополимером.

В ацетоне, напротив, микроструктура цепи не оказывает влияния на энергетические характеристики пленок: в обоих случаях значения  $\gamma_{sv}^p$  близки к 0, а  $\gamma_{sv}^d$  одинаковы.

При увеличении содержания стирола в мономерной смеси степень градиентности, т.е. степень изменения состава макромолекулы вдоль цепи, понижается. Так, для сополимера С1, выделенного в ОПЦ-полимеризации при конверсии 80%, мгновенный диадный состав от начальной к предельной конверсии меняется следующим образом: содержание диад стирол – стирол от 54 до 36 мол. %, диад стирол – БА – от 41 до 51 мол. % и диад БА – БА – от 5 до 13 мол. %. Напротив, для сополимера С2, синтезированного классической радикальной полимеризацией и выделенного при 90% конверсии, мгновенный диадный состав на глубоких конверсиях изменяется значительно, и сополимер является композиционно-неоднородным. В этом случае для композиционно-однородного сополимера С1, не содержащего длинных последовательностей звеньев БА – БА, энергетические характеристики поверхности пленок не зависят от природы растворителя, из которого они сформированы, а для композиционно-неоднородного сополимера С2 – такая зависимость есть, что может быть связано с тем, что состав макромолекул, образовавшихся на начальных, средних и глубоких конверсиях, существенно различается.

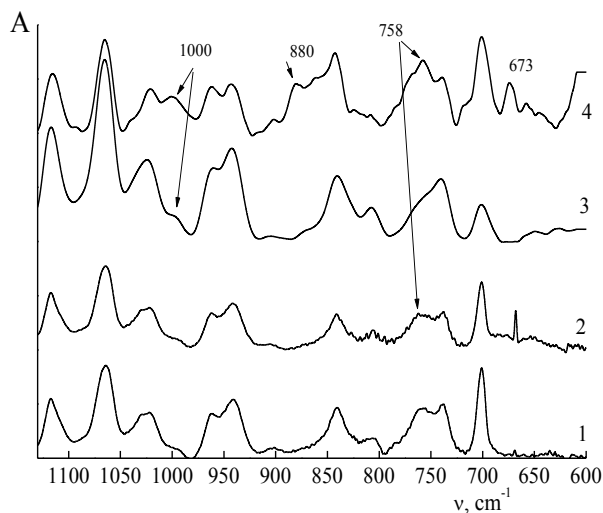
Таким образом, на величину поверхностной энергии пленок влияют два фактора: композиционная однородность сополимеров и распределение мономерных звеньев в цепи (табл. 3.2).

Результаты этих измерений хорошо согласуются с данными ИК-спектроскопии в режиме пропускания (отражают структуру в объеме) и НПВО (отражают структуру на поверхности). В качестве примера на рис. 3.14 приведены фрагменты ИК-спектров пленок образца С3, сформированных из ацетона и толуола в обоих режимах, а в табл. 3.3 – результаты обработки нормированных ИК-спектров пленок образцов С3 и С4.

**Таблица 3.3.** Результаты анализа пленок сополимеров С3 и С4 методом ИК-спектроскопии.

Образец	Растворитель	$A_{757}/A_{2924}$	$A_{1730}/A_{2924}$
С3	Толуол	0.21	3.00
	Ацетон	0.15	2.17
С4	Толуол	0.20	4.77
	Ацетон	0.20	4.97





**Рис. 3.14.** Фрагменты ИК-спектров пленок образца С3, сформированных из ацетона (1,3) и толуола (2,4) в режиме пропускания (1,2) и НПВО (3,4).

Для сополимера С3 при переходе от толуола к ацетону изменяется отношение оптической плотности полос поглощения деформационных колебаний СН в монозамещенном ароматическом кольце  $\delta_{\text{СН}}$  и валентных колебаний в алифатической группе основной цепи  $\nu_{\text{СН}}$  ( $A_{757}/A_{2924}$ ), характеризующих расположение фенильных колец вдоль основной цепи, а также отношение значений оптической плотности валентных колебаний  $\nu_{\text{С=О}}$  к  $\nu_{\text{СН}}$  ( $A_{1730}/A_{2924}$ ). Таким образом, в пленке, сформированной из толуола, содержание полярных групп на поверхности выше, чем в пленке, сформированной из ацетона, что коррелирует с более высоким значением полярной составляющей свободной поверхностной энергии пленки. Для пленок сополимера С4, сформированных из этих растворителей, никаких заметных изменений в ИК-спектрах не наблюдается, что также согласуется с данными метода смачивания (табл.3.2).

Таким образом, полученные результаты показывают, что состав, микроструктура цепи и композиционная однородность в сополимерах стирола и БА, полученных методом ОПЦ-полимеризации, позволяет изменять свойства этих сополимеров в широких пределах. По предварительным данным, полученные градиентные и блочные сополимеры способны выполнять функции компатибилизатора смесей гомополимеров, однако эти исследования требуют дальнейшего развития.

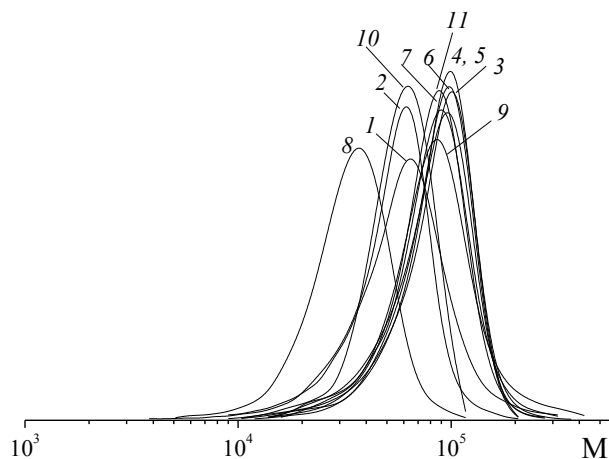
### 3.2. Амфифильные сополимеры на основе стирола и акриловой кислоты, полученные в присутствии тритиокарбонатов

Сополимеры на основе стирола и акриловой кислоты можно получать двумя способами: напрямую – сополимеризацией стирола и акриловой кислоты и путем химической модификации (гидролиза) сополимеров стирола с акрилатами. Каждый из этих способов имеет свои достоинства и недостатки, но в сумме в условиях процесса ОПЦ они позволяют синтезировать узкодисперсные композиционно-однородные амфифильные сополимеры стирола и акриловой кислоты с разным распределением мономерных звеньев в цепи. Рассмотрим эти подходы подробнее.

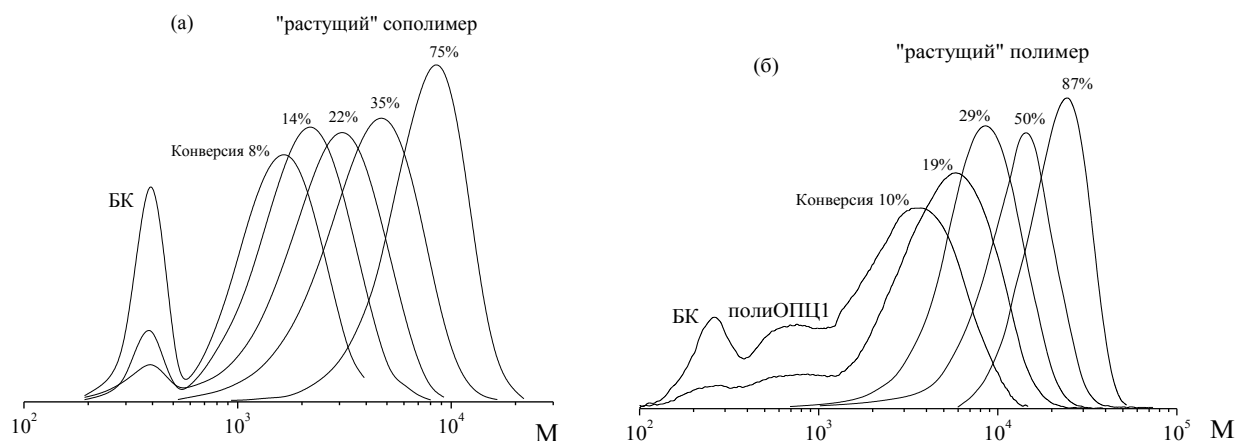
#### 3.2.1. Сополимеризация стирола и *трет*-бутилакрилата под действием дибензилтритиокарбоната

Хорошо известно, что поли(*трет*-бутилакрилат) легко и нацело подвергается кислотному гидролизу с образованием полиакриловой кислоты; наличие в макромолекуле звеньев других неионогенных мономеров на полноту гидролиза не влияет [162, 176]. С другой стороны, хорошо известно, что *трет*-бутилакрилат (ТБА) успешно полимеризуется под действием БК [162]. Поэтому для получения амфифильных сополимеров мы использовали мономерную пару стирол – ТБА, в которой более активным является стирол ( $r_{Ст} = 1.25$ ,  $r_{ТБА} = 0.22$  [165]). Можно было предполагать, что закономерности сополимеризации этой мономерной пары под действием БК будут близкими к описанным выше для пары стирол – БА.

Действительно, независимо от состава мономерной смеси сополимеры стирола и ТБА, образующиеся при  $80^{\circ}\text{C}$ ,  $[\text{ДАК}]_0 = 10^{-3}$  моль/л и  $[\text{БК}]_0 = 10^{-2}$  моль/л на предельных конверсиях, характеризуются узким ММР (рис. 3.15). Характер конверсионного изменения ММР мы изучили на примерах систем с мольным содержанием ТБА 21, 44 и 70 %,  $[\text{ДАК}]_0 = 5 \times 10^{-3}$  моль/л и  $[\text{БК}]_0 = 5 \times 10^{-2}$  моль/л; для примера на рис. 3.16 приведены кривые ГПХ сополимеров для мономерных смесей с мольным содержанием ТБА 21 и 70 %.



**Рис. 3.15.** Нормированные кривые ГПХ выделенных на предельных конверсиях сополимеров стирола и ТБА.  $T = 80\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $[\text{ДАК}]_0 = 10^{-3}$  моль/л,  $[\text{БК}]_0 = 10^{-2}$  моль/л; содержание ТБА 100 (1), 0 (2), 8 (3), 17 (4), 26 (5), 35 (6), 44 (7), 55 (8), 65 (9), 76 (10) и 88 мол. % (11).



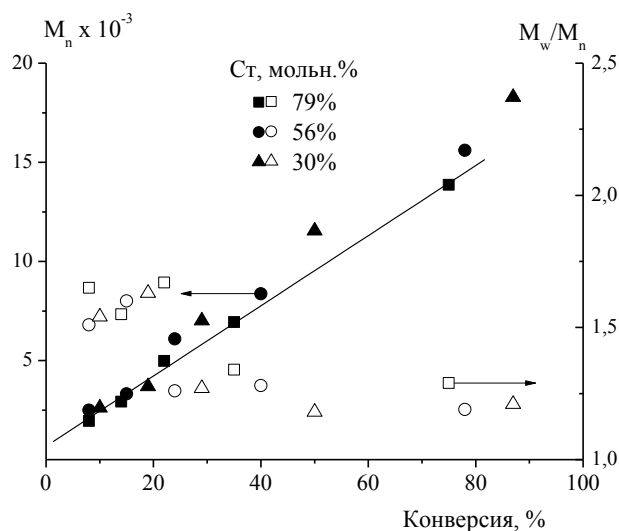
**Рис. 3.16.** Нормированные кривые ГПХ сополимеров стирола и ТБА,  $T = 80\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $[\text{ДАК}]_0 = 5 \times 10^{-3}$  моль/л,  $[\text{БК}]_0 = 5 \times 10^{-2}$  моль/л, содержание ТБА 21 (а) и 70 мол.% (б).

Вид кривых ГПХ сополимеров, выделенных на начальных и средних конверсиях, зависит от мольного соотношения стирола и ТБА: при избытке стирола в мономерной смеси кривые бимодальные, а при избытке ТБА – тримодальные (рис. 3.16). Ранее было показано, что ПС, образующийся под действием высоких концентраций БК ( $> 3 \times 10^{-2}$  моль/л), характеризуется бимодальным ММР, а ПТБА, синтезируемый в тех же условиях – тримодальным ММР [167]. Тримодальное ММР является доказательством протекания сополимеризации с участием симметричных тритиокарбонатов по

трехстадийному механизму (реакции 3.I – 3.III), в то время как бимодальное ММР может свидетельствовать как о значительно более высоком значении константы передачи цепи на полиОПЦ1 и на полиОПЦ2, так и о том, что процесс полимеризации не трехстадийный, а двухстадийный (реакции 3.I и 3.II), т.е. рост макромолекулы происходит в одном направлении. Однако ранее также было показано, что гомополимеризация стирола, как и гомополимеризация ТБА в присутствии БК протекает по трехстадийному механизму, но константы передачи на полиОПЦ1 и полиОПЦ2 для стирола действительно выше, чем для ТБА [167]. Следовательно, закономерности формирования ММР в исследуемой системе будут определяться тем, звено какого мономера будет преимущественно находиться на конце радикала роста, взаимодействующего с ОПЦ-агентом, т.е. от состава мономерной смеси. При этом следует ожидать, что независимо от состава мономерной смеси будет реализовываться трехстадийный механизм.

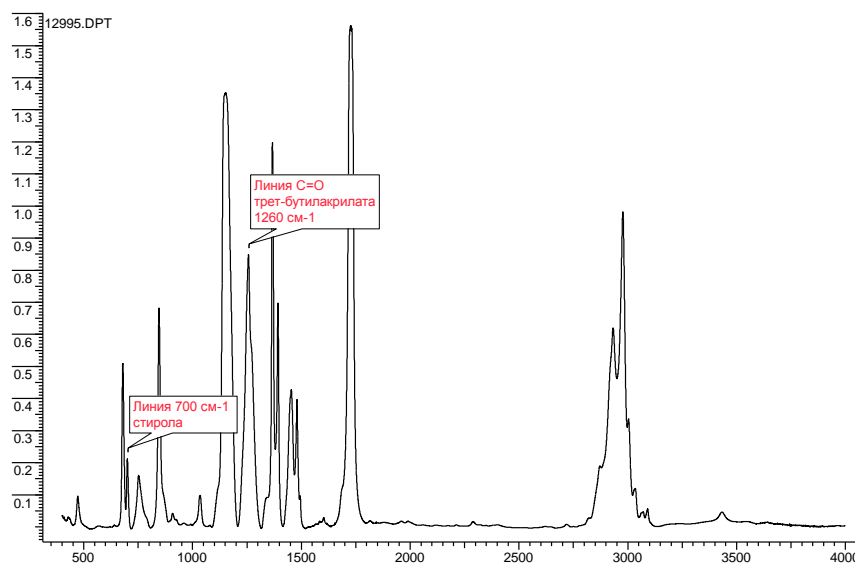
Низкомолекулярная мода с  $M_{\text{пик}} \sim 300$  г/моль в системах, как с избытком стирола, так и с избытком ТБА отвечает исходному БК; ее положение не изменяется в ходе процесса, а площадь понижается с ростом конверсии (рис. 3.16). Вторая мода в системе с избытком стирола отвечает основному продукту реакции – “растущему” полимеру; с ростом продолжительности полимеризации она сдвигается в область высоких ММ. В системе с избытком ТБА вторая мода отвечает полиОПЦ1 (реакция 3.I); ее положение в ходе полимеризации не изменяется, а площадь понижается. Одновременно с полиОПЦ1 регистрируется третья мода, принадлежащая основному продукту реакции, которая с увеличением конверсии сдвигается в область высоких ММ. Независимо от состава мономерной смеси к 30% конверсии мономера на ГПХ наблюдается только мода основного продукта реакции.

$M_n$  (рассчитанная для моды, отвечающей основному продукту реакции) сополимеров, выделенных при сополимеризации под действием БК из мономерных смесей разного состава, линейно возрастает с повышением конверсией. При этом независимо от состава мономерной смеси все экспериментальные точки описываются одной линейной зависимостью, что указывает на достаточно высокую эффективность БК в сополимеризации стирола и ТБА (рис. 3.17). Значения коэффициентов полидисперсности понижаются в ходе сополимеризации и составляют на предельных конверсиях 1.2 – 1.3.



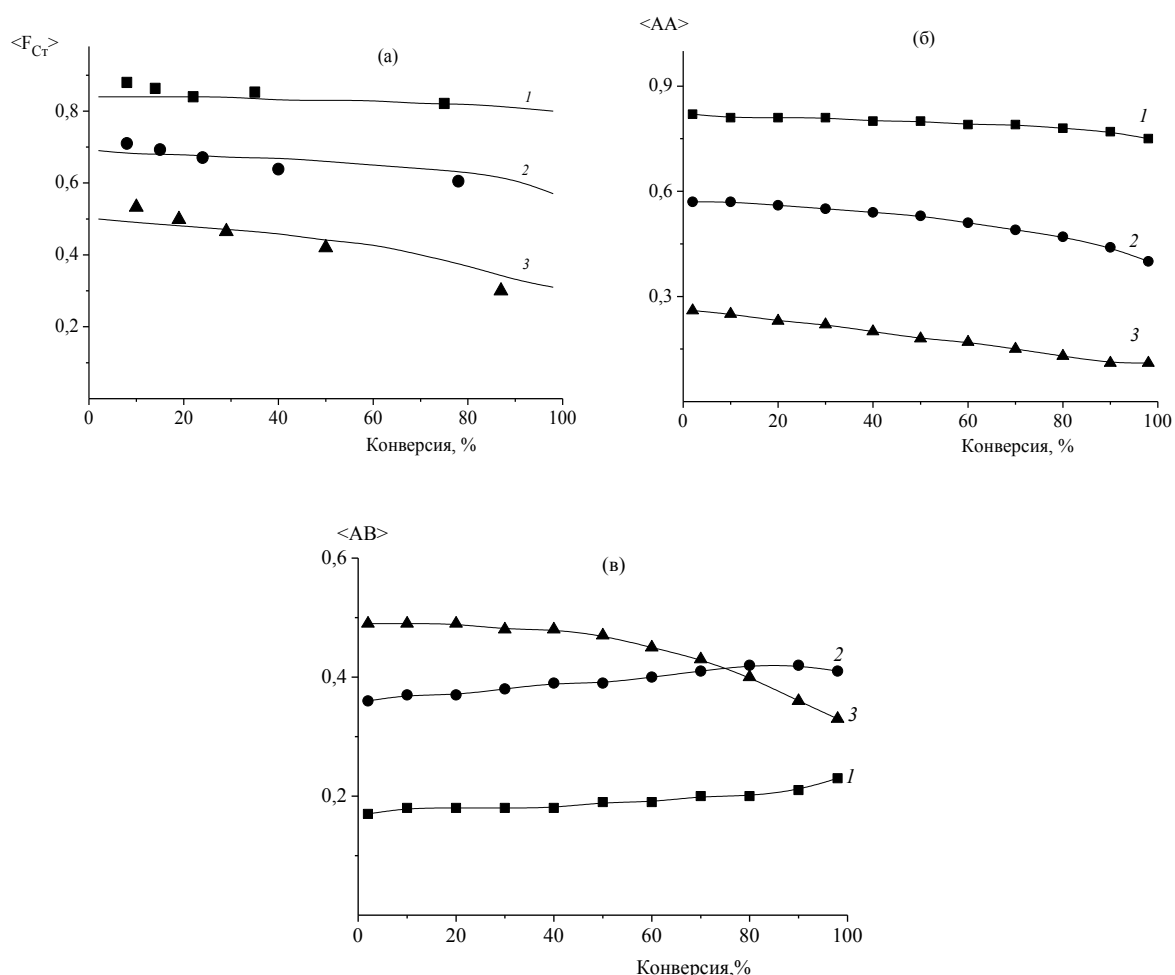
**Рис. 3.17.** Зависимости  $M_n$  и  $M_w/M_n$  сополимеров стирола и ТБА, выделенных на разных конверсиях из мономерных смесей различного состава,  $T = 80^\circ\text{C}$ ,  $[\text{ДАК}]_0 = 5 \times 10^{-3}$  моль/л,  $[\text{БК}]_0 = 5 \times 10^{-2}$  моль/л.

Состав образующихся сополимеров определяли методом ИК-спектроскопии по методике, аналогичной для сополимеров стирола и БА (п. 3.1.1) в режиме пропускания, используя пленки, отлитые из хлороформа; типичный ИК-спектр сополимера приведен на рис. 3.18. Состав определяли по соотношению интенсивностей аналитических полос поглощения функциональных групп ТБА ( $1260\text{ см}^{-1}$ ) и стирола ( $700\text{ см}^{-1}$ ); молярные коэффициенты светопоглощения ( $\epsilon$ ) составили для ПТБА  $88.8\text{ моль} \times \text{л}^{-1} \times \text{см}^{-1}$  и для ПС  $210\text{ моль} \times \text{л}^{-1} \times \text{см}^{-1}$ .



**Рис. 3.18.** ИК-спектр сополимера стирола и ТБА, полученный из мономерной смеси стирол : ТБА = 20 : 80 мол. % в присутствии БК при конверсии  $\sim 80\%$ .

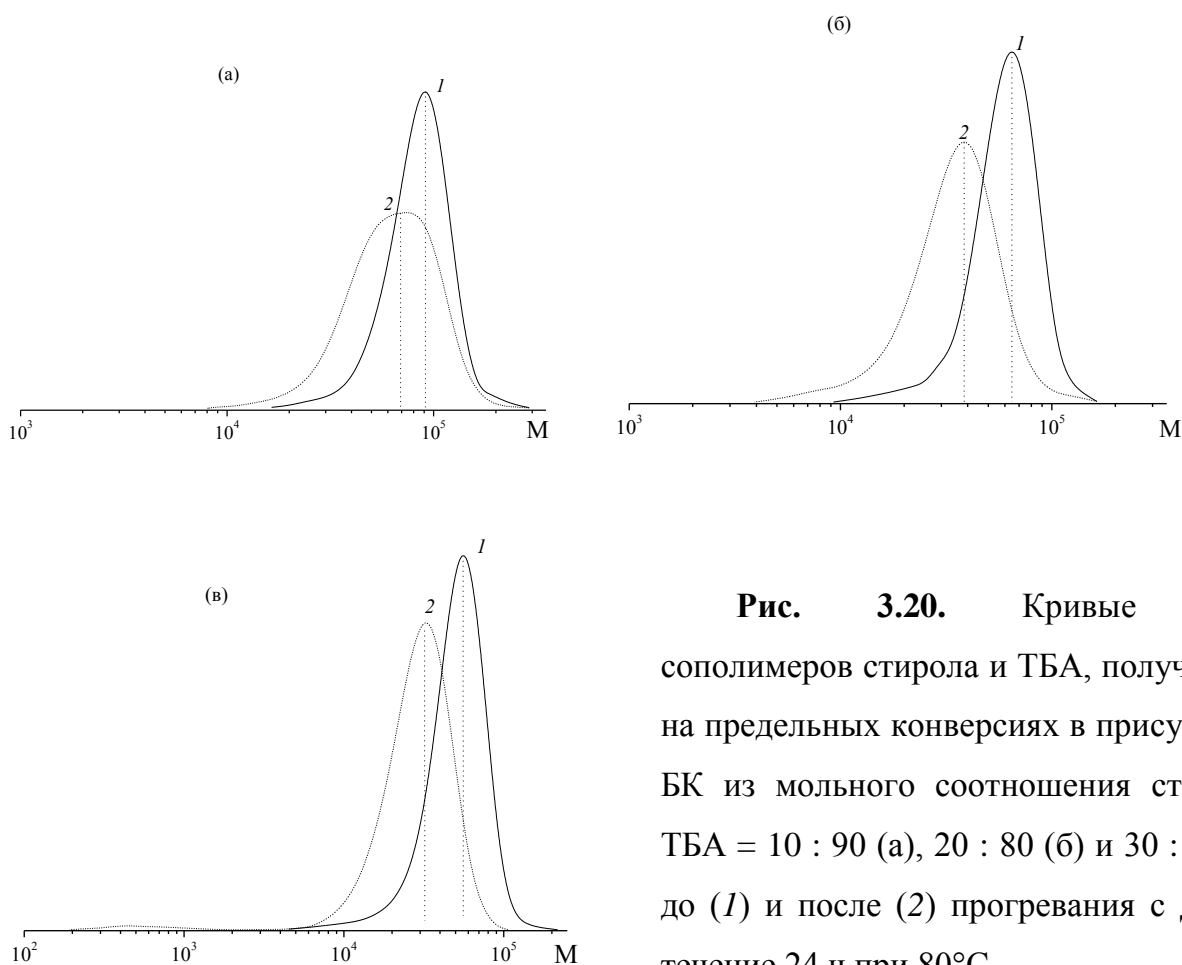
На рис. 3.19 приведены результаты эксперимента и теоретического расчета среднего состава (а) и расчета среднего диадного состава сополимеров (б, в) на основании литературных значений констант сополимеризации ( $r_{\text{CT}}=1.25$ ,  $r_{\text{ТБА}}=0.20$ ). Экспериментальные и рассчитанные величины составов описанных выше сополимеров удовлетворительно согласуются друг с другом. При увеличении доли ТБА в исходной смеси его содержание в сополимере последовательно возрастает, а средний состав сополимера заметно изменяется с повышением конверсии мономеров (рис. 3.19а). Чем выше начальная концентрация ТБА в мономерной смеси, тем меньше среднее количество диад стирол – стирол ( $\langle AA \rangle$ ) в цепи и тем заметнее их убыль с ростом конверсии; среднее содержание диад стирол – ТБА ( $\langle AB \rangle$ ) мало изменяется в ходе сополимеризации вплоть до содержания ТБА в мономерной смеси  $\sim 70$  мол. %.



**Рис. 3.19.** Конверсионные зависимости среднего состава сополимера (экспериментальные значения – точки, теоретические – кривые) (а) и теоретического среднего  $\langle AA \rangle$ ,  $\langle AB \rangle$  диадного состава (А – стирол, В – ТБА) (б, в). Мольное соотношение стирол : ТБА = 79 : 21 (1, 1'), 56 : 44 (2, 2') и 30 : 70 (3, 3').

Таким образом, как и для системы стирол – БА, с повышением мольной доли акрилата в мономерной смеси изменение состава макромолекул вдоль цепи с ростом конверсии мономеров будет становиться все более заметным.

В данной работе нас больше интересовали сополимеры, содержащие избыток ТБА, образующиеся на глубоких конверсиях, поскольку именно для них наблюдается наиболее резкое изменение состава макромолекул вдоль цепи. Как подробно обсуждалось выше (п. 3.1.1), строение градиентных сополимеров зависит от положения в цепи тритиокарбонатного фрагмента; там же был описан эксперимент, позволяющий установить положение этой группы в макромолекуле (реакции 3.IV, 3.V). Мы синтезировали на предельных конверсиях три сополимера с мольным содержанием стирола в исходной смеси 10, 20 и 30 % (их характеристики приведены в Главе 2, табл. 2.4), проанализировали методом ГПХ, затем добавили их к раствору 0.1 моль/л ДАК в инертном растворителе (бензоле), прогрели в течение 24 ч при 80 °С и опять проанализировали методом ГПХ. Полученные результаты приведены на рис. 3.20.



**Рис. 3.20.** Кривые ГПХ сополимеров стирола и ТБА, полученных на предельных конверсиях в присутствии БК из мольного соотношения стирол : ТБА = 10 : 90 (а), 20 : 80 (б) и 30 : 70 (в), до (1) и после (2) прогрева с ДАК в течение 24 ч при 80°С.

После нагревания с ДАК сополимера, содержащего наименьшее количество стирола (рис. 3.20а, кривая 1), ММ сополимера уменьшилась, хроматографическая мода уширилась, стала асимметричной и сместилась в сторону низких ММ (рис. 3.20а, кривая 2). Наиболее вероятная  $M_{\text{пик}}$  понизилась с  $90 \times 10^3$  до  $70 \times 10^3$ . Полученный результат позволяет сделать вывод о том, что в этом сополимере тритиокарбонатная группа расположена асимметрично относительно центра цепи, т.е. ближе к одному из ее концов. В отличие от экспериментов, описанных в п. 3.1.1, где в аналогичном случае мы наблюдали появление низкомолекулярных мод на кривой ГПХ, отсутствие этих пиков на рис. 3.20а связано, вероятно, с тем, что исследуемый сополимер характеризуется существенно более высокой ММ и весовая доля образующихся низкомолекулярных продуктов слишком низкая по сравнению с остальным полимером, и ее не удается зарегистрировать.

При увеличении содержания стирола в сополимере (рис. 3.20б) после нагревания с ДАК на кривой ГПХ видна одна хроматографическая мода, ее форма практически не изменилась по сравнению с исходным полимером. Наиболее вероятная  $M_{\text{пик}}$  понизилась с  $70 \times 10^3$  до  $40 \times 10^3$ , т.е. уменьшилась в 1.8 раза. Следовательно, в исходном полимере тритиокарбонатная группа расположена близко к центру цепи.

В случае сополимера с наименьшей ММ и наибольшим содержанием стирола (рис. 3.20в) после нагревания с ДАК на кривой ГПХ наблюдается две моды (кривая 2): интенсивная высокомолекулярная мода с  $M_{\text{пик}} \sim 34 \times 10^3$  отвечает основному продукту реакции, малоинтенсивной низкомолекулярной моде отвечают олигомеры с  $M_{\text{пик}} \sim 500$ . И в этом случае можно сделать вывод о том, что в исходном полимере (кривая 1,  $M_{\text{пик}} = 60 \times 10^3$ ) тритиокарбонатная группа расположена близко к центру цепи.

Таким образом, во всех изученных образцах тритиокарбонатный фрагмент расположен внутри цепи, и чем выше содержание стирола в исходной реакционной смеси, тем равномернее в ходе полимеризации наращивается макромолекула по обе стороны от тритиокарбонатного фрагмента. При относительно невысоком содержании стирола в мономерной смеси (до 30 мол. %) наблюдается заметное изменение состава макромолекулы от ее концов к центру цепи.

Исчерпывающим кислотным гидролизом HCl (конц.) в растворе диоксана полученные сополимеры были модифицированы в сополимеры стирола и акриловой



кислоты, причем в выбранных условиях тритиокарбонатный фрагмент не затрагивается и строение цепи не нарушается [162].

### 3.2.2. Сополимеризация стирола и акриловой кислоты под действием дибензилтритиокарбоната

Второй подход, который был использован в данной работе – это сополимеризация стирола и акриловой кислоты (АК) в разных средах. Ранее было показано, что акриловая кислота полимеризуется в массе по псевдоживому механизму под действием высоких концентраций БК с образованием узкодисперсного полимера [177]. Эта мономерная пара интересна тем, что в зависимости от условий проведения радикальной сополимеризации можно в широких пределах менять соотношение кажущейся активности мономеров [178-180].

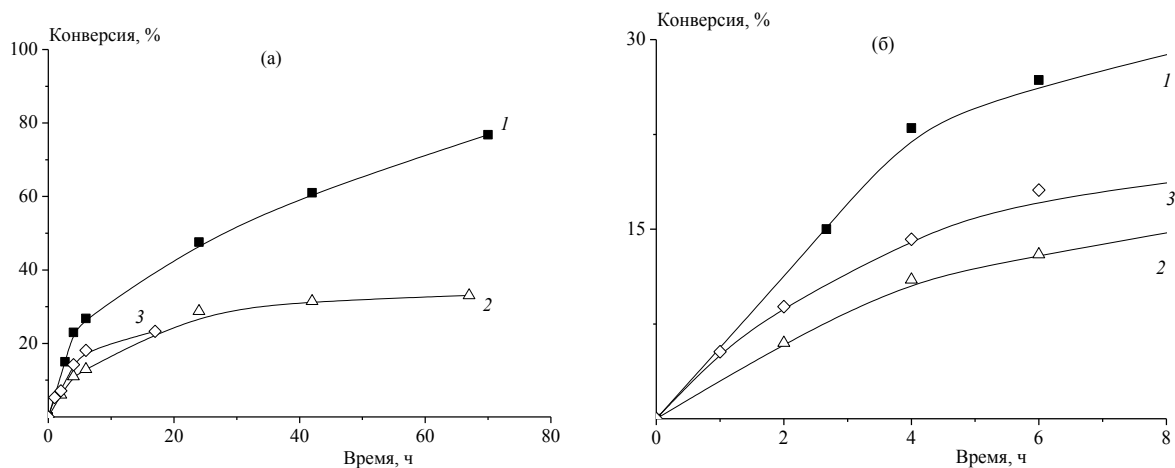
Мы провели серию экспериментов – сополимеризацию в массе под действием БК, сополимеризацию в растворе ДМФА под действием БК и сополимеризацию в растворе под действием полимерного тритиокарбоната на основе ПАК (условия приведены в Главе 2). Цель этих экспериментов заключалась в том, чтобы выяснить возможность осуществления напрямую контролируемого синтеза амфифильных сополимеров стирола-АК и изучить влияние условий проведения сополимеризации на состав образующихся сополимеров. Сополимеризацию<sup>5</sup> проводили при 80°C, мольном отношении стирол : АК = 80.6 : 19.4 и концентрации ОПЦ-агента  $6 \times 10^{-3}$  моль/л. Из литературы известно, что для мономерной пары стирол – АК значения констант сополимеризации в массе составляют  $r_{СТ} = 0.21$  и  $r_{АК} = 0.08$  [178], а в ДМФА  $r_{СТ} = 1.03$  и  $r_{АК} = 0.15$  [180]. Расчет показывает (см. ниже), что при выбранном составе мономерной смеси независимо от условий проведения процесса сополимер во всем интервале конверсий обогащен стиролом и с большей вероятностью на конце растущей цепи должно находиться звено этого же мономера.

На рис. 3.21 приведены зависимости конверсии от времени для исследованных систем. Сополимеризация в массе в присутствии БК, протекает с более высокой скоростью, чем в растворе (кривые 1 и 2), что, по-видимому, обусловлено различием в 1.4 раза в концентрации мономеров. При выбранной концентрации инициатора ( $10^{-3}$

---

<sup>5</sup> Состав и молекулярно-массовые характеристики полученных в работе сополимеров были проанализированы проф., д.х.н. Зайцевым С.Д. (ННГУ им. Н.И. Лобачевского); обработка результатов и их обсуждение выполнены автором.

моль/л) при сополимеризации в растворе предельная конверсия мономеров заметно понижается по сравнению с сополимеризацией в массе. При использовании в качестве ОПЦ-агента ПАК, содержащую тритиокарбонатную группу, взятую в той же концентрации, что и БК, скорость сополимеризации в ДМФА неожиданно оказывается выше (кривая 3). Низкомолекулярные и полимерные тритиокарбонаты при концентрации ниже  $10^{-2}$  моль/л практически не влияют на скорость полимеризации стирола и акрилатов [167], поэтому увеличение скорости не связано с механизмом ОПЦ-процесса, а обусловлено другими причинами, что требует детального исследования.

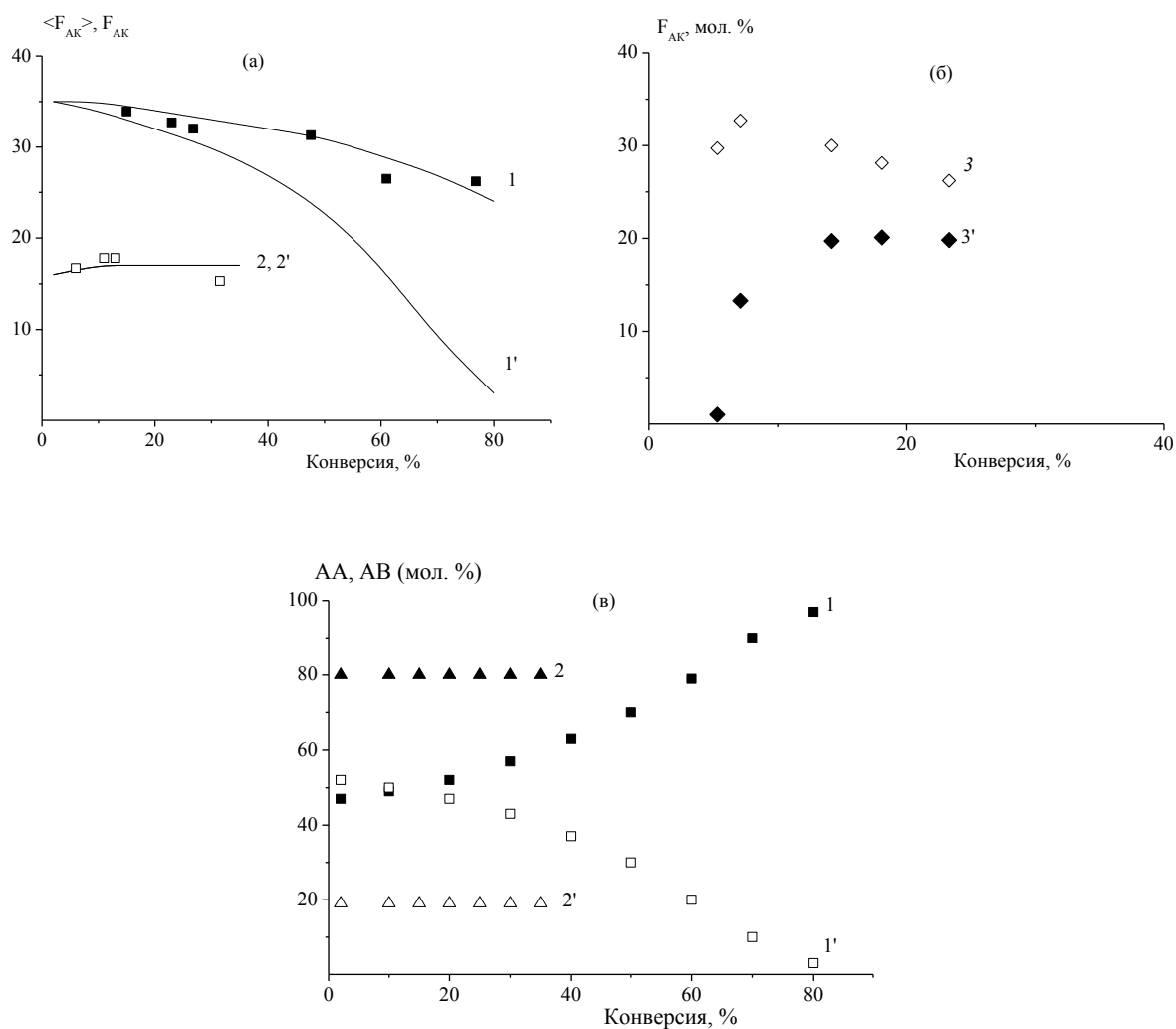


**Рис. 3.21.** Зависимости конверсии от времени для сополимеризации стирола и АК при  $80^{\circ}\text{C}$ ,  $[\text{ДАК}]_0 = 1 \times 10^{-3}$  моль/л,  $[\text{ОПЦ}]_0 = 6 \times 10^{-3}$  моль/л в полном интервале конверсий (а), на начальном участке (б): в присутствии БК в массе (1), в присутствии БК в ДМФА (2), в присутствии ПАК в ДМФА (3).

Мы изучили конверсионное изменение состава сополимеров, образующихся в разных условиях; мольную долю АК в сополимере определяли кондуктометрическим титрованием.

Изменение мольной доли АК в синтезированных сополимерах с увеличением конверсии приведено на рис. 3.22а и 3.22б. На рис. 3.22а видно, что экспериментально определенное содержание АК в сополимере, синтезированном под действием БК в массе (1) и в растворе ДМФА (2), хорошо согласуется с рассчитанным на основании литературных значений констант сополимеризации (см. выше). При этом сополимер, образующийся в массе, более обогащен АК, чем сополимер, образующийся в ДМФА. Существенно, что в выбранных условиях мгновенная доля звеньев АК в сополимере, образовавшемся в массе, быстро уменьшается с ростом конверсией (рис. 3.22а, кривая

1'), мгновенное содержание диад стирол–стирол (АА) возрастает (рис. 3.22в, кривая 1), а диад стирол–АК (АВ) – убывает с ростом конверсии (рис. 3.22в, кривая 1'). Этот расчет показывает, что на глубоких конверсиях при реализации псевдоживого механизма будет образовываться градиентный сополимер, в макромолекулах которого количество звеньев стирола будет возрастать от концов к центру цепи, а при реализации механизма классической радикальной полимеризации – композиционно-неоднородный сополимер.

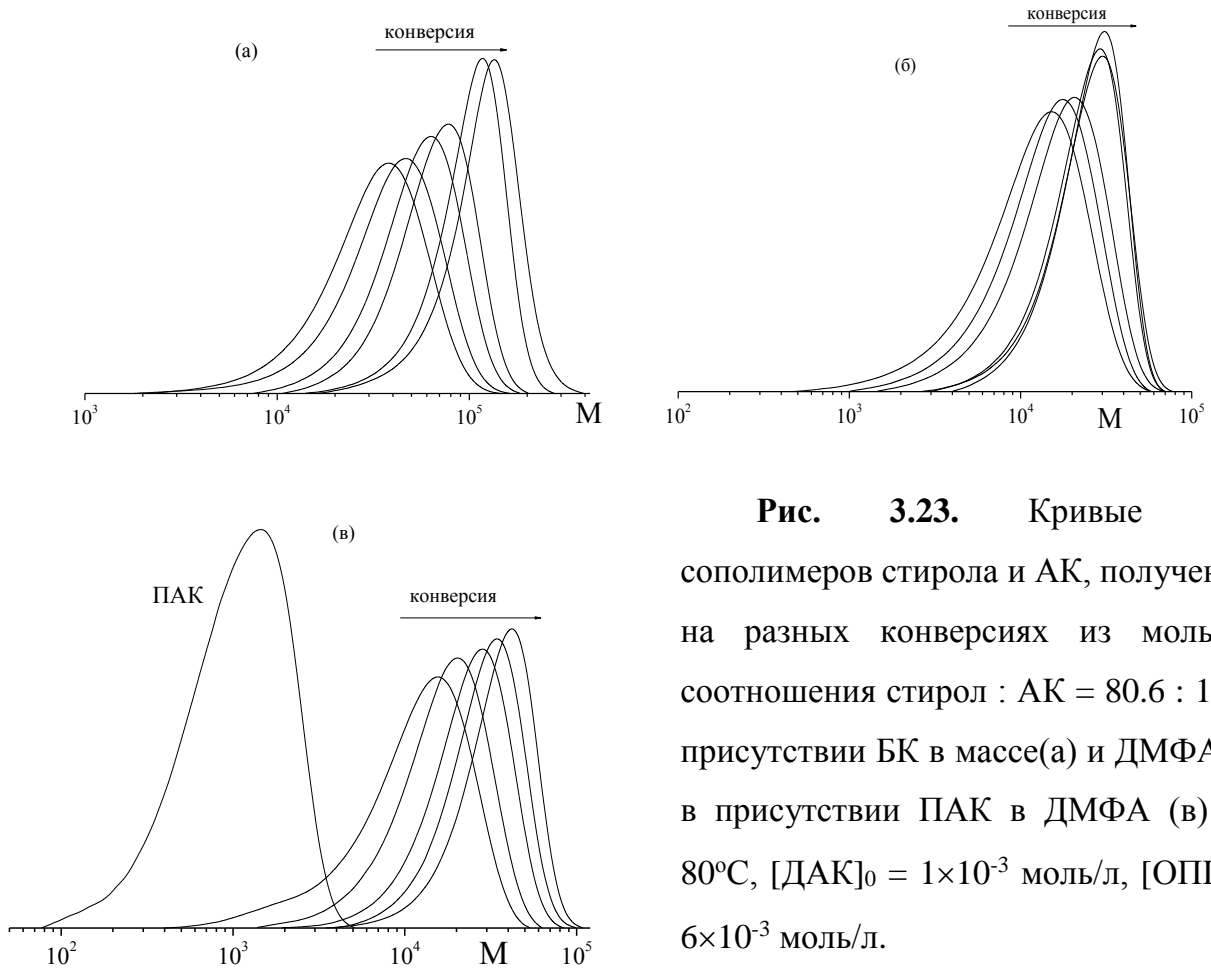


**Рис. 3.22.** Конверсионные зависимости (а) среднего (1, 2) и мгновенного состава (1', 2') сополимера (экспериментальные значения – точки, теоретические – кривые) стирола и АК в присутствии БК в массе (1, 1') и ДМФА (2, 2'); (б) валового состава (3) и состава “наращиваемого” сополимера (3') стирола и АК в присутствии ПАК в ДМФА; (в) теоретического мгновенного АА (1, 2), АВ (1', 2') диадного состава (А – стирол, В – АК) сополимера в присутствии БК в массе (1, 1') и ДМФА (2, 2'). Мольное соотношение стирол : АК = 80.6 : 19.4.

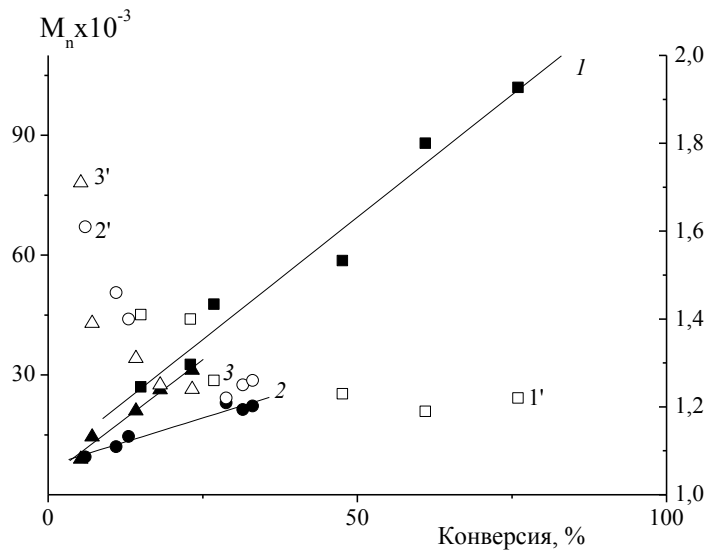
В сополимере, образовавшемся в ДМФА, эти параметры не изменяются в ходе сополимеризации. (рис. 3.22а, кривая 2', рис. 3.22в, кривые 2 и 2'), т.е. независимо от механизма сополимеризации формируется композиционно-однородный сополимер. Иная ситуация характерна для сополимеризации смеси того же состава в ДМФА под действием ПАК (рис. 3.22б): валовый состав сополимера (кривая 3) близок к полимеру, полученному сополимеризацией в массе, а мольная доля АК, содержащаяся в “наращиваемом” сополимере, возрастает и к 20% конверсии достигает постоянного значения (кривая 3'). Можно предположить, что относительная реакционная способность мономеров в присутствии ПАК ( $M_n = 1600$ ) изменяется по сравнению с низкомолекулярным ОПЦ-агентом. Ранее было показано, что константы сополимеризации стирола и АК в диоксане меняются при замене низкомолекулярного нитроксильного аддукта на полимерный на основе ПАК [181]. Результат, полученный в настоящей работе, может быть связан с проявлением эффекта избирательной сорбции, однако требует дальнейшего тщательного исследования.

На рис. 3.23 приведены кривые ГПХ сополимеров, образующихся в трех описанных выше системах, на разных конверсиях. Видно, что во всех случаях – в присутствии низкомолекулярного и полимерного ОПЦ-агента – сополимеры характеризуются унимодальным ММР, и с ростом конверсии кривые ГПХ сдвигаются в область высоких ММ, что характерно для псевдоживых радикальных процессов.

Для всех систем  $M_n$  сополимеров линейно повышается с ростом конверсии, а значения коэффициента полидисперсности понижаются в ходе процесса, и после 25 – 30% конверсии составляют  $\sim 1.2$  (рис. 3.24). При этом важно подчеркнуть, что ГПХ – это относительный метод и для корректного анализа ММ сополимеров его можно применять в двух случаях: когда состав сополимеров незначительно изменяется в ходе синтеза и когда коэффициенты уравнения Марка-Куна-Хаувинка для гомополимеров очень близкие. Для исследуемых систем выполняется первое условие, поэтому конверсионный рост  $M_n$  и сужение ММР доказывают реализацию в системе псевдоживого радикального механизма. Разный наклон конверсионных зависимостей  $M_n$  на наш взгляд может быть связан с одновременным действием двух факторов – изменением кажущейся эффективности ОПЦ-агента и изменением валового состава сополимера для разных систем (ММ рассчитаны по ПС калибровке).



**Рис. 3.23.** Кривые ГПХ сополимеров стирола и АК, полученных на разных конверсиях из мольного соотношения стирол : АК = 80.6 : 19.4 в присутствии БК в массе (а) и ДМФА (б), в присутствии ПАК в ДМФА (в) при 80°C,  $[ДАК]_0 = 1 \times 10^{-3}$  моль/л,  $[ОПЦ]_0 = 6 \times 10^{-3}$  моль/л.



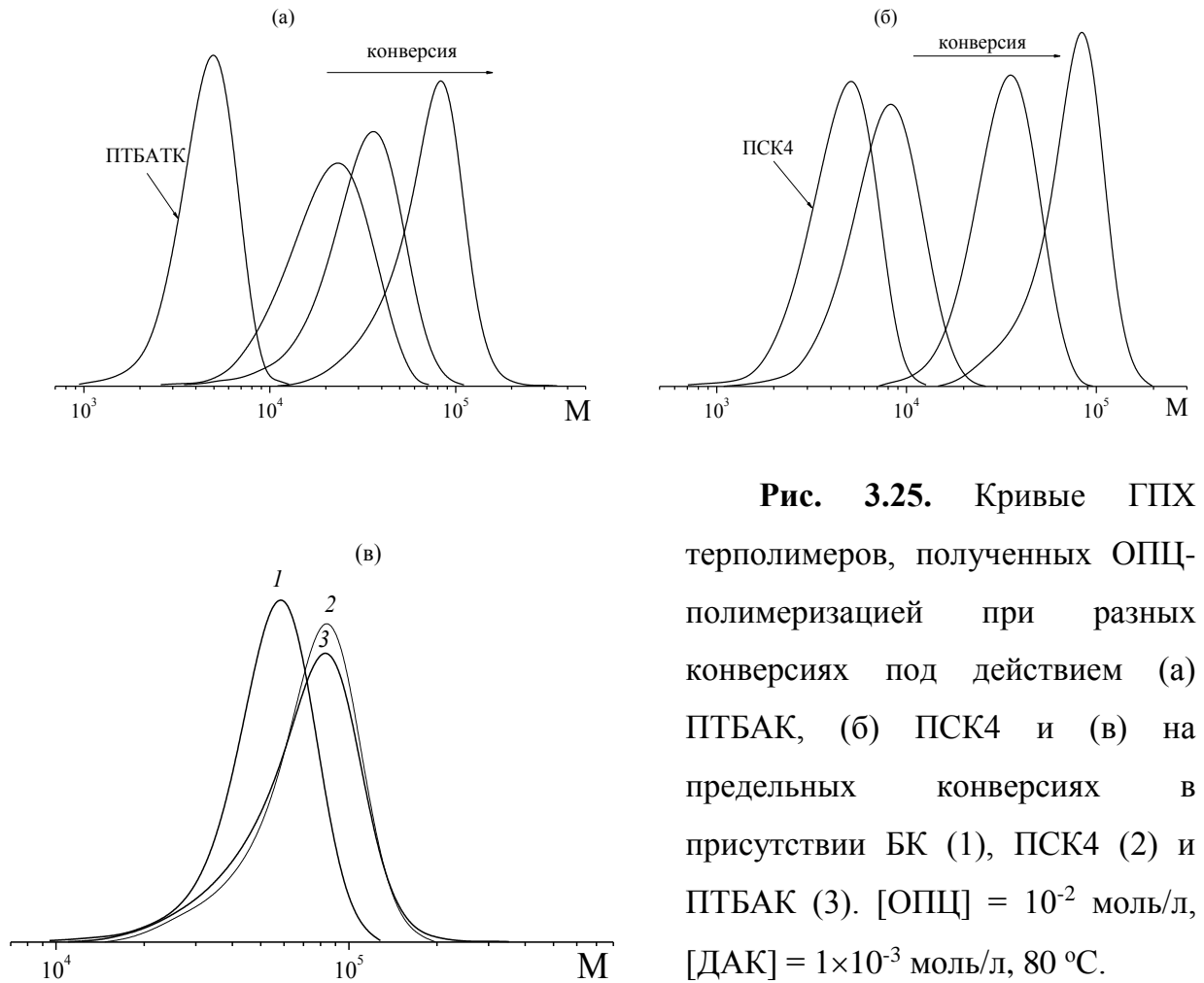
**Рис. 3.24.** Зависимости  $M_n$  (1–3) и  $M_w/M_n$  (1'– 3') сополимеров стирола и АК, полученных на разных конверсиях из мольного соотношения стирол : АК = 80.6 : 19.4 в присутствии БК в массе (1, 1') и ДМФА (2, 2'), в присутствии ПАК в ДМФА (3, 3') при 80°C,  $[ДАК]_0 = 1 \times 10^{-3}$  моль/л,  $[ОПЦ]_0 = 6 \times 10^{-3}$  моль/л.

В отличие от рассмотренного выше случая сополимеризации стирола и ТБА в присутствии БК, при сополимеризации стирола и акриловой кислоты распределением мономерных звеньев в цепи при заданном составе сополимера можно управлять, изменяя природу растворителя. При этом, как и в описанных выше случаях (стирол – БА, стирол – ТБА), реакционные смеси при сополимеризации стирола и АК в массе под действием БК остаются прозрачными даже при достижении предельных конверсий мономеров.

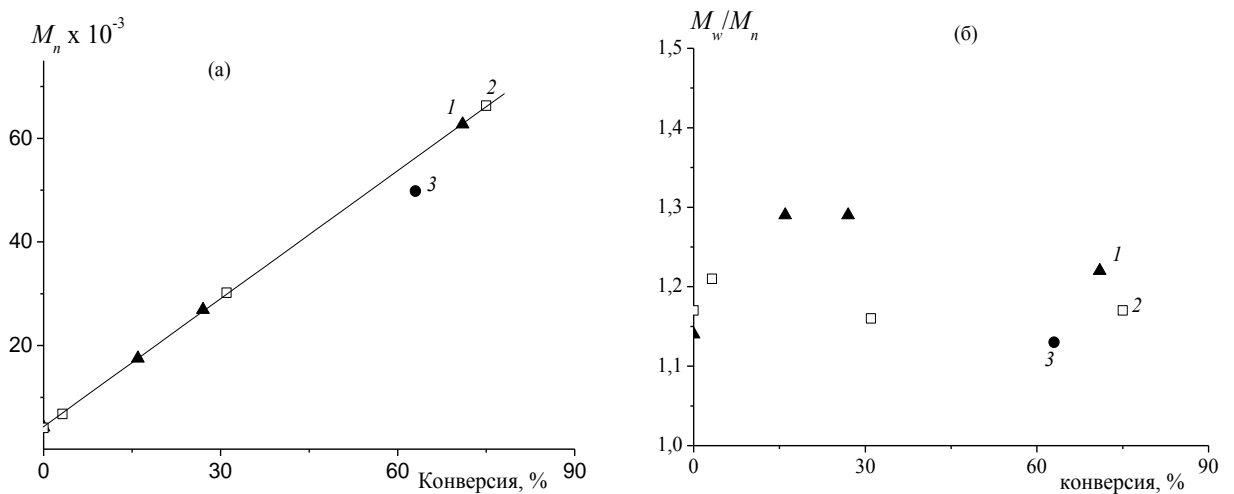
### 3.2.3. Терполимеризация стирола, *n*- и *трет*-бутилакрилата с участием тритиокарбонатов

Ранее было показано, что сополимеризация БА и ТБА ( $r_{БА} \sim r_{ТБА} \sim 1$ ) под действием БК протекает по псевдоживому механизму, и при любом составе мономерной смеси образуются узкодисперсные композиционно-однородные сополимеры заданной ММ [167]. Поэтому, основываясь на этих и полученных в разделах 3.1.1 и 3.2.1 результатах, мы провели синтез терполимеров стирола, БА и ТБА с использованием в качестве ОПЦ-агентов, как БК, так и полимеров – ПСК, ПТБАК и сополимера на основе стирола и БА. По окончании синтеза и выделения полимеров проводили их исчерпывающий кислотный гидролиз и получали амфифильные терполимеры.

Терполимеризацию (стирол : БА : ТБА = 1 : 1 : 8 по объему) проводили в массе при 80 °С при  $[ДАК]_0 = 10^{-3}$  моль/л и  $[ОПЦ]_0 = 10^{-2}$  моль/л. Во всех случаях после окончания полимеризации реакционные смеси оставались прозрачными. На рис. 3.25 приведены кривые ГПХ терполимеров, выделенных на разных конверсиях. Видно, что при использовании полимерных ОПЦ-агентов ПСК (ПСК4) или ПТБАК уже через 1 ч полимеризации продукт реакции не содержит следов полиОПЦ-агента и терполимер характеризуется унимодальным ММР; в ходе процесса ММ терполимера линейно возрастает (3.26а) и кривая ГПХ сдвигается в область более высоких ММ. Терполимеры, синтезированные на предельных конверсиях, под действием БК, ПСК и ПТБАК характеризуются близкими ММ и узким ММР (3.26).

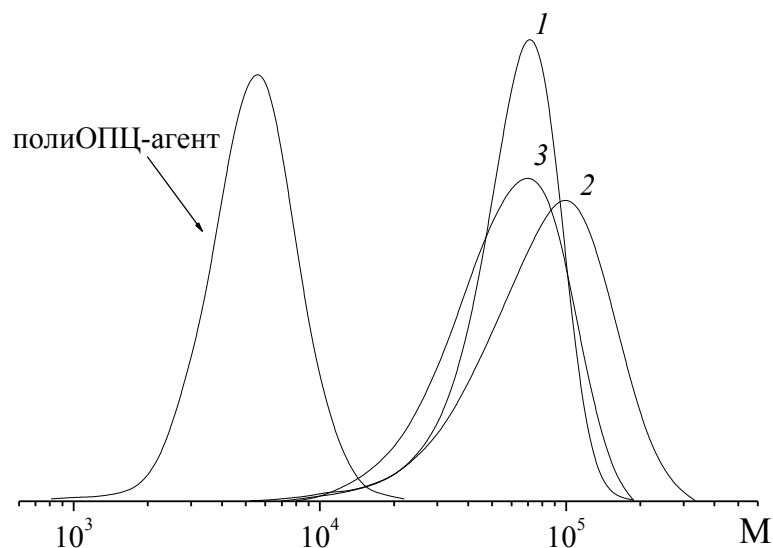


**Рис. 3.25.** Кривые ГПХ терполимеров, полученных ОПЦ-полимеризацией при разных конверсиях под действием (а) ПТБАК, (б) ПСК4 и (в) на предельных конверсиях в присутствии БК (1), ПСК4 (2) и ПТБАК (3). [ОПЦ] =  $10^{-2}$  моль/л, [ДАК] =  $1 \times 10^{-3}$  моль/л, 80 °С.



**Рис. 3.26.** Зависимости  $M_n$  (а) и  $M_w/M_n$  (б) терполимеров, полученных ОПЦ-полимеризацией при разных конверсиях в присутствии ПТБАК (1), ПСК4 (2) и БК (3). [ОПЦ] =  $10^{-2}$  моль/л, [ДАК] =  $1 \times 10^{-3}$  моль/л, 80 °С.

В другом варианте синтеза сначала получали полимерный ОПЦ-агент на основе стирола и БА, содержащий по данным ИК-спектроскопии 11 мол. % стирола и характеризующийся по данным ГПХ  $M_n = 4900$  и  $M_w/M_n = 1.20$ . Затем его и инициатор добавляли в реакционные смеси разного состава. В первом варианте смесь содержала 30 мол. % стирола и 70 мол. % ТБА; сополимеризацию вели до предельных конверсий при  $[ДАК]_0 = 10^{-3}$  моль/л и  $[ОПЦ]_0 = 10^{-2}$  моль/л; при этом получали блок-градиентный терполимер, в котором концевые блоки представляли собой градиентный сополимер стирола и БА, а центральный блок – градиентный сополимер стирола и ТБА. Во втором варианте – 12.5 мол. % стирола и 87.5 мол. % ТБА,  $[ДАК]_0 = [ОПЦ]_0 = 10^{-3}$  моль/л полимеризовали в течение 75 мин, чтобы получить сополимер, содержащий 30 мол. % стирола; при этом получали блок-статистический сополимер, в котором концевые блоки – это градиентный сополимер стирола и БА, а центральный блок – статистический сополимер стирола и ТБА. В третьем варианте проводили полимеризацию ТБА в присутствии  $[ДАК]_0 = 10^{-3}$  моль/л и  $[ОПЦ]_0 = 1.4 \times 10^{-2}$  моль/л до предельной конверсии; в итоге получали триблок-сополимер с центральным блоком ПТБА и концевыми блоками градиентного сополимера стирола и БА. Состав и молекулярно-массовые характеристики полученных терполимеров приведены в табл. 2.4, а на рис. 3.27 представлены кривые ГПХ исходного полиОПЦ-агента и продуктов (со)полимеризации.



**Рис. 3.27.** Кривые ГПХ терполимеров стирола, БА и ТБА разного строения и исходного полиОПЦ-агента; пояснения в тексте.



Эти примеры иллюстрируют возможность получения узкодисперсных амфифильных терполимеров заданной молекулярной массы с разным распределением мономерных звеньев в цепи, которое задается составом исходной мономерной смеси, природой ОПЦ-агента и конверсией мономеров.

#### **3.2.4. Поведение амфифильных сополимеров в водных и органических средах**

Хорошо известно, что блок-сополимеры стирола и АК способны к самоорганизации в водных растворах с образованием замороженных мицелл [182, 183]. Эти процессы подробно исследованы: изучено влияние разных факторов, включая длину блоков, их заряд, рН и ионную силу, а также включение в гидрофобный блок звеньев АК [184-186]. Вместе с тем сравнительное исследование агрегативной способности амфифильных сополимеров стирола и АК близкого состава, но разной микроструктуры в водных растворах не проводилось.

В данной работе мы провели такое исследование на примере бинарных сополимеров стирола и акриловой кислоты с разным распределением мономерных звеньев в цепи (статистическое, градиентное и блочное) и разного состава, содержащих от 10 до 30 мол. % стирола, в водных растворах. Для этого были синтезированы соответствующие сополимеры стирола и ТБА в присутствии БК или ПСК по методикам, аналогичным описанным в п. 3.1, их характеристики приведены в табл. 2.4 (Глава 2), а затем подвергнуты исчерпывающему кислотному гидролизу. После гидролиза растворитель отгоняли, при этом оказалось, что в большинстве своем полученные сополимеры не растворяются в воде, но растворяются в водно-щелочном растворе, полученные растворы полимеров диализовали против воды и высушивали лиофильно. В результате такого способа получения звенья АК оказывались частично ионизированными.

Для изучения водных растворов полученных амфифильных сополимеров использовали методы потенциометрического и турбидиметрического титрования, а также динамического светорассеяния. Для титрования готовили 0.5 %-ные растворы сополимеров в воде и добавляли последовательно 0.1М HCl до появления устойчивой мутности и затем 0.1М NaOH до растворения осадка и исчезновения мутности. Результаты приведены в табл. 3.4 и на рис. 3.28.

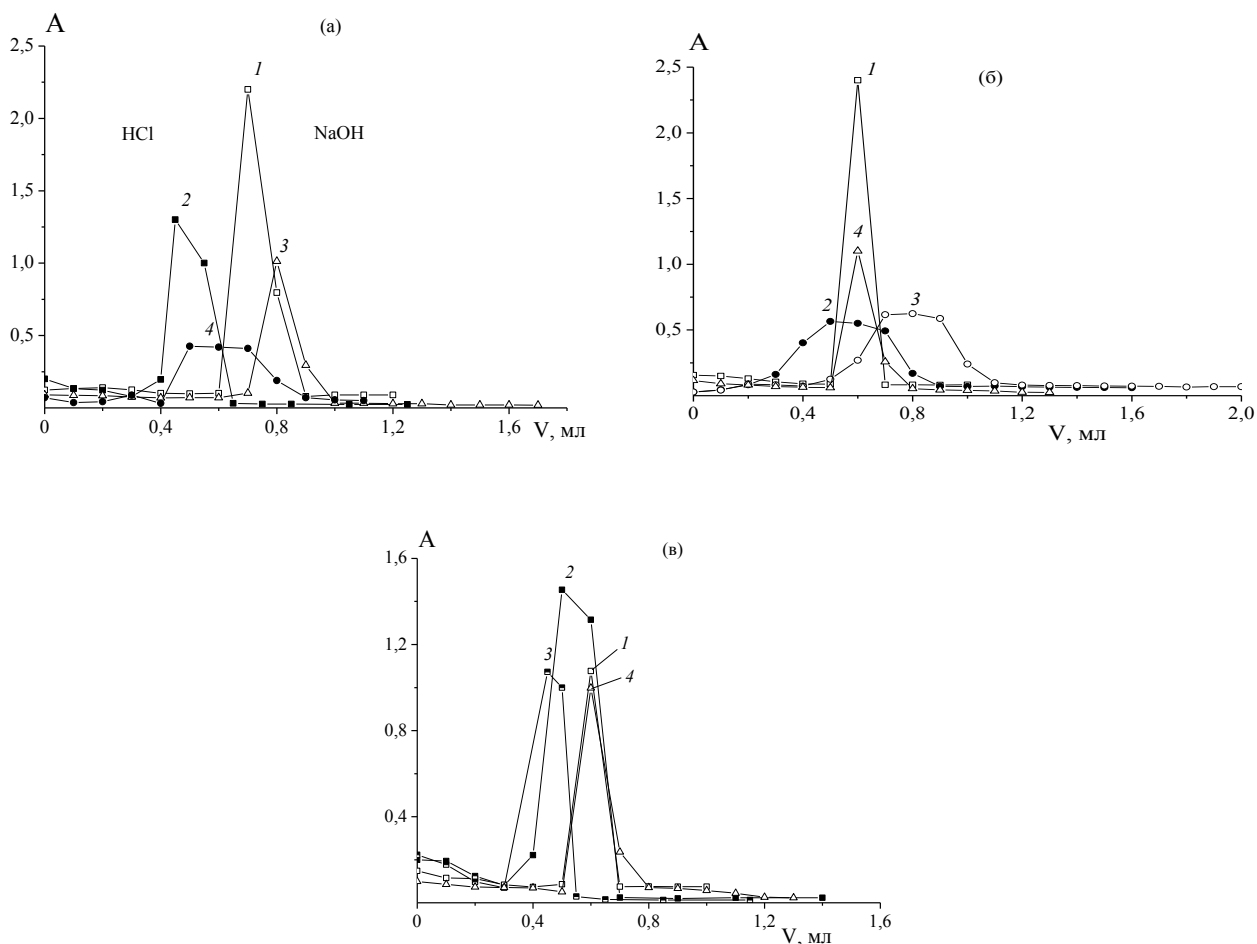
**Таблица 3.4.** Результаты потенциометрического и турбидиметрического титрования сополимеров стирола и АК разного строения и состава.

Содержание стирола, мол. %		Тип	Значение рН			
Теор.	Эксп.		Начальное	Появление мутности	Максимум мутности	Исчезновение мутности
10	11	Статистик	7.69	7.12	3.12	4.09
	10	градиент	4.96	3.82	2.26	2.80
	9	блок-сополимер	7.30	6.53	2.26	3.04
	12	неодн. стат.	7.79	6.75	2.81	3.95
20	17	Статистик	7.09	6.85	3.41	4.56
	30	градиент	8.14	7.07	4.10	5.75
	16	блок-сополимер	8.30	7.21	2.65	3.49
	21	неодн. стат.	7.40	7.10	3.67	4.77
30	26	Статистик	6.80	6.27	3.71	4.99
	42	градиент	7.70	7.19	2.95	6.11
	17	блок-сополимер	7.72	6.01	2.89	4.39
	36	неодн. стат.	7.30	7.06	4.58	5.27

Из табл. 3.4 видно, что значение рН водных растворов большинства исследуемых сополимеры выше 7.0, что указывает на ионизацию звеньев АК и объясняет растворимость в воде сополимеров, содержащих от ~10 до 40 мол. % стирола в цепи. Поэтому при сравнении данных турбидиметрического титрования сополимеров близкого состава, но разной микроструктуры (рис. 3.28), это обстоятельство следует принимать во внимание.

На рис. 3.28а приведены кривые турбидиметрического титрования водных растворов статистического (1), градиентного (2), композиционно-неоднородного (3) и блок-сополимера (4) с содержанием стирола ~ 10 мол.%. Добавление к водному раствору сополимеров 0.1 М HCl приводит к протонированию звеньев АК и ослаблению межмолекулярных кулоновских сил отталкивания, в результате происходит агрегация макромолекул, что проявляется вначале в увеличении оптической плотности раствора, а затем в выпадении осадка. Последующее добавление 0.1 М NaOH приводит к «просветлению» раствора и уменьшению оптической плотности раствора. Эти изменения – возрастание и убыль оптической плотности происходят в узком интервале объема добавленных кислоты и щелочи для всех сополимеров, кроме блок-сополимера, но в широком интервале значений рН. Интересно, что величина рН, при которой

оптическая плотность начинает возрастать (титрование кислотой) и при которой оптическая плотность затем достигает минимального значения (титрование щелочью), различаются.



**Рис. 3.28.** Кривые турбидиметрического титрования водных растворов сополимеров стирола и АК разного состава и строения: а) статистик, 11 мол. % стирола (1), градиент, 10 мол. % стирола (2), неоднородный статистик, 12 мол.% стирола (3), блок, 9 мол. % стирола (4); б) статистик, 17 мол. % стирола (1), блок, 16 (2) и 17 мол. % стирола (3), неоднородный статистик, 21 мол. % стирола (4); в) статистик, 26 мол. % стирола (1), градиент 26 (2) и 42 мол. % стирола (3), неоднородный статистик (4); концентрация полимеров в растворе – 0.25 мас.% для блок-сополимеров и 0.5 мас.% для остальных образцов; начальный объем раствора 5 мл.

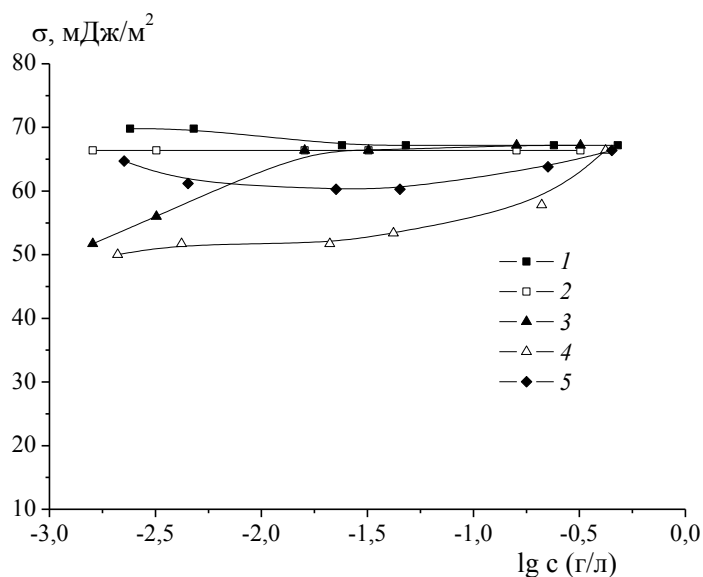
На рис. 3.28б и 3.28в видно, что увеличение доли стирола в сополимере не влияет качественно на вид кривых турбидиметрического титрования. Чем выше содержание в сополимерах стирола, тем меньше требуется кислоты для начала повышения оптической

плотности раствора и тем больше щелочи, чтобы достичь исходных низких значений оптической плотности раствора.

Для проведения светорассеяния мы готовили водно-солевые растворы (0.1 М NaCl) сополимеров при разных значениях рН: исходных растворов, при рН, отвечающем полной зарядке АК (определяли из данных потенциометрического титрования), и при кислых рН, когда полимер еще оставался растворимым и не выделялся в осадок. Результаты анализа данных светорассеяния приведены в табл. 3.5. Полученные результаты оказались неожиданными: макромолекулы ассоциированы в агрегаты не только в кислой области рН, когда диссоциация звеньев АК подавлена, но и в щелочной, когда АК полностью ионизирована. Нам не удалось наблюдать индивидуальных макромолекул в щелочной области рН. Кроме того, следует отметить, что распределение амплитуды рассеянного света от величины  $R_h$  достаточно широкое для всех исследованных образцов. Этот необычный результат требует дополнительного исследования. Однако он хорошо согласуется с данными исследования поверхностной активности водных растворов сополимеров на границе раздела фаз вода – воздух методом Вильгельми (рис. 3.29). Как видно на рис. 3.29 сополимеры стирола и АК статистического и градиентного строения не проявляют поверхностной активности на границе раздела воздух – вода.

**Таблица 3.5.** Средний гидродинамический радиус сополимеров стирола и АК разного строения и состава; 0.5 %-ные растворы сополимеров в 0.1 М NaCl.

Содержание стирола, мол. %	$R_n$ стирол	$R_n$ АК	Тип	$R_h$ , нм		
				Исходный	Щелочная среда	Кислая среда
11	60	510	Статистик	149 (7.69)	173 (11.0)	94 (4.0)
10	70	610	градиент	110 (4.96)	173 (9.5)	70 (3.7)
9	40	410	блок-сополимер	173 (7.30)	173 (11.0)	95 (3.0)
12	55	400	неодн. стат.	110 (7.79)	110 (11.0)	81 (4.0)
17	100	510	Статистик	173 (7.09)	173 (11.0)	128 (5.0)
30	130	300	градиент	94 (8.14)	94 (11.0)	70 (5.7)
16	90	460	блок-сополимер	201 (8.30)	234 (11.0)	149 (3.0)
21	90	340	неодн. стат.	128 (7.40)	128 (11.0)	81 (5.0)
26	170	500	Статистик	149 (6.80)	149 (11.0)	95 (5.0)
42	170	240	градиент	94 (7.70)	94 (11.0)	52 (6.5)
17	50	250	блок-сополимер	369 (7.72)	369 (11.0)	317 (4.0)
36	130	240	неодн. стат.	149 (7.30)	149 (11.0)	149 (5.5)



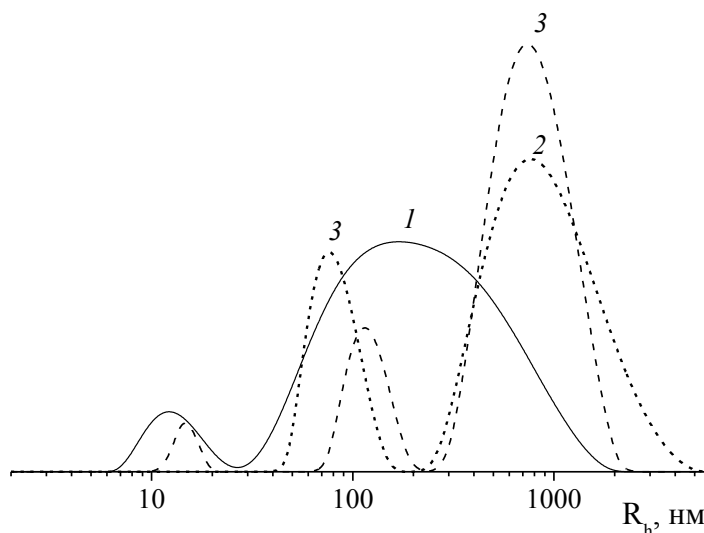
**Рис. 3.29.** Зависимость поверхностного натяжения  $\sigma$  от логарифма концентрации водных растворов сополимеров стирол – АК (20°C). Содержание стирола в сополимере (мол. %): градиентный сополимер 1 – 10, 2 – 26, 3 – 42, статистический сополимер 4 – 11 и 5 – 17.

Однако на границе раздела водный раствор – органический растворитель удается наблюдать поверхностную активность сополимеров. В качестве второй фазы был выбран циклогексан, который является хорошим растворителем для полистирола. Относительное понижение поверхностного натяжения  $\delta\sigma = (\sigma_0 - \sigma) / \sigma_0$  для градиентных сополимеров составляет 0.49, 0.46 и 0.46, содержащих 10, 26 и 42 мол.% стирола, а для статистических, содержащих 11, 17 и 26 мол. % стирола – 0.17, 0.12 и 0.12, соответственно. Можно предположить, что макромолекулы адсорбируются на границе раздела фаз зацепляясь за нее якорными группами – гидрофобными звеньями стирола. В градиентном сополимере имеется последовательность из нескольких звеньев стирола, а в статистическом сополимере такая последовательность более короткая. Поэтому в градиентном сополимере большее число звеньев стирола могут адсорбироваться на поверхности раздела фаз по сравнению со статистическим сополимером. При этом следует напомнить, что за исключением градиентного сополимера, содержащего 11 мол. % стирола, остальные сополимеры содержат частично ионизированные звенья АК, поэтому понижение поверхностного натяжения проявляется не столь отчетливо.

Эти эксперименты, хотя и не позволили выявить взаимосвязи между микроструктурой полимерной цепи и поведением амфифильных сополимеров в водных

растворах, но, тем не менее, показали, что сополимеры стирола и АК с разным распределением мономерных звеньев в цепи образуют устойчивые как в кислой, так и в щелочной среде агрегаты и соответственно практически не проявляют поверхностной активности на границе вода – воздух.

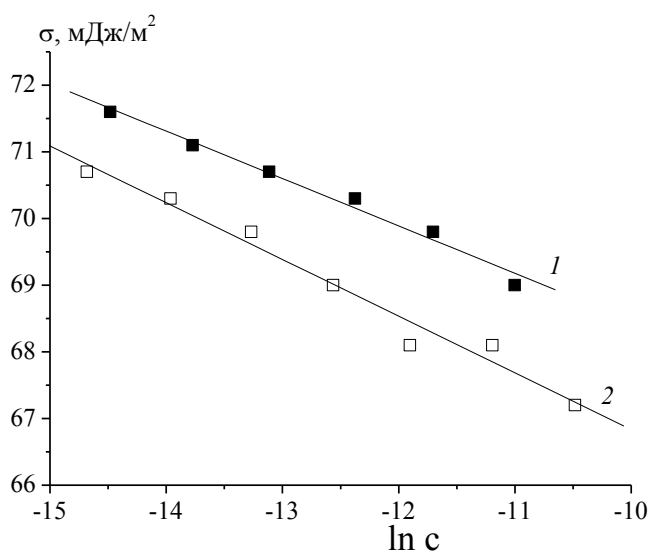
С целью понизить устойчивость агрегатов и повысить способность сополимеров стирола и АК к проявлению поверхностной активности мы решили ввести в полимерную цепь звенья БА. Для этого был синтезирован олигомерный ОПЦ-агент на основе стирола и БА и использован для получения блок-статистического, блок-градиентного и блочного сополимеров; методика их получения описана в п.3.2.3, а состав и молекулярно-массовые характеристики в главе 2, табл. 2.4. На рис. 3.30 приведены данные светорассеяния для полученных сополимеров. Видно, что в случае блок-градиентного сополимера (кривая 1) наряду с агрегатами ( $R_h \sim 170$  нм) удается наблюдать юнимеры ( $R_h \sim 10$  нм). Аналогично юнимеры наблюдаются и в растворе блок-статистического сополимера, при этом в растворе существуют более мелкие агрегаты с  $R_h \sim 100$  нм и существенно более крупные агрегаты с  $R_h \sim 800$  нм. Напротив, для блок-сополимера не удается наблюдать юнимеры, но в растворе также существует два типа агрегатов с  $R_h \sim 60$  нм и  $R_h \sim 700$  нм.



**Рис. 3.30.** Данные светорассеяния (зависимость амплитуды рассеянного света – ордината скрыта от среднего гидродинамического радиуса) для водных 0.5%-ных растворов сополимеров при 30°C: 1 – блок-градиентный, 2 – блок-статистический и 3 – блочный. Пояснения в тексте.

В соответствии с полученными результатами следует ожидать, что блок-градиентный и блок-статистический сополимеры будут проявлять поверхностную активность в водном растворе, а блочный – не будет. Так и оказалось. Как видно на рис. 3.31 с увеличением концентрации блок-градиентного и блок-статистического сополимеров в одном растворе поверхностное натяжение понижается, причем эта зависимость в полулогарифмических координатах оказывается линейной. В то же время блочный сополимер вообще не проявляет поверхностной активности.

Уменьшение свободной поверхностной энергии системы происходит самопроизвольно и может реализовываться двумя способами: 1) за счет уменьшения площади межфазной поверхности (например, в процессе коагуляции дисперсных систем); 2) путем изменения состава поверхностного слоя – адсорбции. В последнем случае происходит накопление, концентрирование растворенного или адсорбированного компонента системы на поверхности раздела фаз.



**Рис. 3.31.** Зависимость поверхностного натяжения  $\sigma$  от логарифма концентрации водных растворов сополимеров стирол – АК (20°C): 1 – блок-градиентный, 2 – блок-статистический. Пояснения в тексте.

Взаимосвязь между адсорбцией  $\Gamma$  и понижением поверхностного натяжения  $\sigma$  дает уравнение Гиббса:  $\Gamma = -c/RT^*(d\sigma/dc)$ . Изотерма мономолекулярной адсорбции описывается уравнением Ленгмюра:  $A = A_{\infty}Kc/(1+Kc)$ , где  $A_{\infty}$  – предельная адсорбция, т.е. величина адсорбции, отвечающая образованию на межфазной поверхности насыщенного монослоя;  $K$  – константа адсорбционного взаимодействия;  $c$  – равновесная

концентрация ПАВ в объеме раствора. При  $c \rightarrow 0$   $A \approx \Gamma$ . Объединяя уравнения Гиббса и Ленгмюра, можно получить уравнение:

$$\sigma = \sigma_0 - RTA_\infty \ln(1+Kc)$$

Отсюда из графика зависимости  $\Delta\sigma$  от  $\ln c$  можно найти величину предельной адсорбции  $A_\infty$ , как величину тангенса угла наклона прямой, деленную на  $RT$ , а зная  $A_\infty$ , можно рассчитать площадь, приходящуюся на 1 молекулу в насыщенном адсорбционном слое  $S_m$  ("молекулярная площадка"):  $S_m = 1/(A_\infty N_a)$ , где  $N_a$  – число Авогадро. Результаты расчетов приведены в табл. 3.6. Видно, что предельная адсорбция для блок-статистического сополимера выше, а величина  $S_m$  ниже, что может быть обусловлено большим содержанием (в 1.4 раза) гидрофильных звеньев АК в сополимере, а также разницей в микроструктуре этих полимеров.

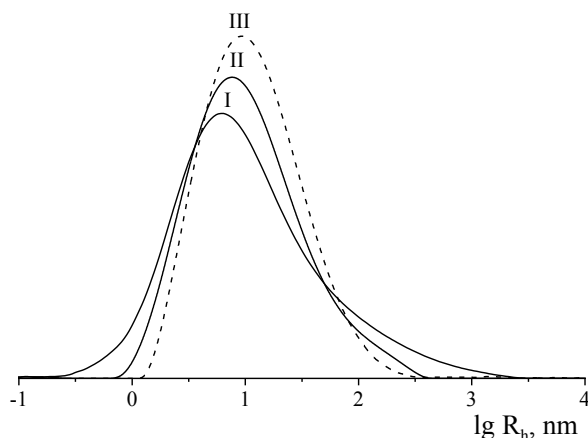
**Таблица 3.6.** Коллоидно-химические свойства синтезированных сополимеров стирола и АК.

Образец	$A_\infty$ , моль/м <sup>2</sup>	$S_m$ , нм <sup>2</sup>
Блок-градиент	1. $2.9 \times 10^{-7}$	2. 5.8
Блок-статистик	3. $3.5 \times 10^{-7}$	4. 4.8

Мы также синтезировали на предельных конверсиях терполимеры стирола, БА и ТБА под действием БТК (I), ПСТК (II) и ПТБАТК (III) и подвергли их кислотному гидролизу, что позволило получить амфифильные сополимеры разного строения – градиентный (I) и блок-градиентные с концевыми ПС (II) и ПАК (III) блоками (см. подробнее п. 3.2.3). Полученные сополимеры оказались не растворимы в воде, но растворимы в ТГФ. При этом в ТГФ они образуют агрегаты; распределение по размерам сужается в ряду терполимеров I – II – III; в этом же ряду возрастает величина наиболее вероятного гидродинамического радиуса агрегатов (рис. 3.32).

Таким образом, в настоящей работе впервые синтезированы разнообразные варианты амфифильных бинарных и тройных сополимеров на основе стирола и АК (с добавлением БА в случае терполимеров) и показано, что поведение блок-сополимеров в растворах заметно отличается от градиентных, статистических, блок-градиентных и блок-статистических.





**Рис. 3.32.** Зависимость амплитуды рассеянного света (ордината не показана) от среднего гидродинамического радиуса для 1% раствора гидролизованных терполимеров в ТГФ.

### 3.3. Контролируемый синтез сополимеров винилацетата

В отличие от рассмотренных выше мономеров, винилацетат является одним из наименее активных виниловых мономеров. При этом успешный контролируемый синтез ПВА и его сополимеров методами псевдоживой радикальной полимеризации был реализован лишь в единичных работах [187]. К моменту постановки настоящей работы мы не нашли в литературе упоминания об успешном контролируемом синтезе ПВА и его сополимеров методом ОПЦ-полимеризации. Ниже мы рассмотрим закономерности гомо- и сополимеризации ВА в присутствии третиокарбонатов в качестве ОПЦ-агентов.

Проблема контролируемого синтеза узкодисперсного ПВА по псевдоживому механизму связана, в первую очередь, с высокой активностью его радикалов роста, что приводит к высокой устойчивости аддуктов макрорадикалов с агентами псевдоживой радикальной полимеризации (стабильными радикалами, ОПЦ-агентами и др.). В результате регенерация активных центров протекает с трудом. Во-вторых, для полимеризации ВА характерна реакция передачи цепи на мономер и полимер, следствием чего является образование разветвленного и сшитого полимера. Таким образом, необходимо найти способы для преодоления этих проблем.

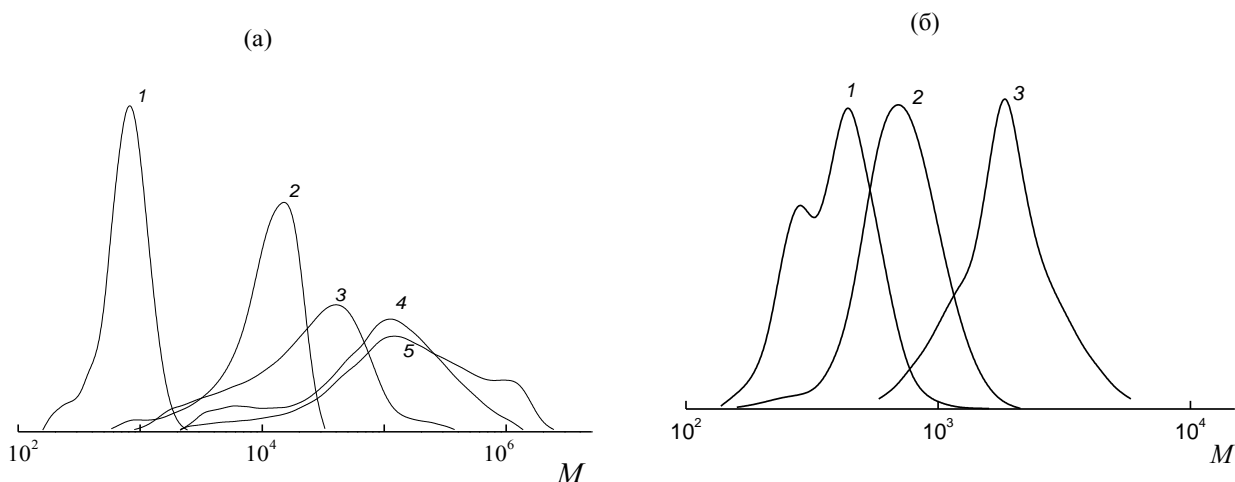
Закономерности гомополимеризации ВА по механизму ОПЦ в литературе на момент постановки задачи не были описаны, однако их знание необходимо для корректного выбора условий для осуществления его контролируемой сополимеризации с другими мономерами.

### 3.3.1. Закономерности ОПЦ-полимеризации винилацетата

#### 3.3.1.1. Закономерности гомополимеризации винилацетата в присутствии низкомолекулярных ОПЦ-агентов

На первом этапе работы мы занимались поиском оптимального ОПЦ-агента для проведения контролируемой гомополимеризации ВА, т.е. такого ОПЦ-агента, который будет расходоваться на ранних конверсиях и не будет вызывать ингибирование полимеризации. В качестве ОПЦ-агентов для полимеризации ВА мы использовали эфиры дитиобензойной (*трет*-бутилдитиобензоат (ТБ) и бензилдитиобензоат (ББ)) и тритиоугольной кислот (ди-*трет*-бутилтритиокарбонат (ТК) и БК). В структуре этих ОПЦ-агентов изменяется либо уходящая группа (*трет*-бутильная или бензильная), либо стабилизирующая группа (фенильная или  $-SR$ ). Оказалось, что в зависимости от природы стабилизирующей и уходящей групп ОПЦ-агенты по-разному влияют на скорость полимеризации и ММ образующихся полимеров.

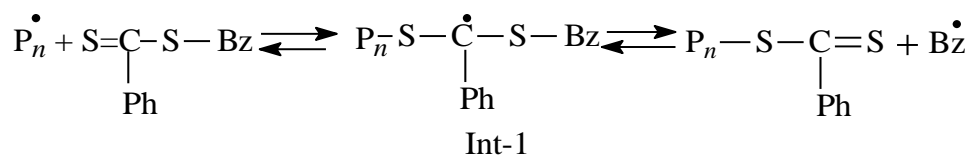
При  $60^{\circ}C$  полимеризация ВА с участием каждого из ОПЦ-агентов (в интервале концентраций  $10^{-1} - 10^{-2}$  моль/л) полностью ингибируется. При  $80^{\circ}C$  в выбранных нами условиях ( $[ДАК]_0 = [ОПЦ]_0 = 10^{-2}$  моль/л) ОПЦ-агенты, содержащие *трет*-бутильную уходящую группу, ингибируют полимеризацию ВА (через 1 ч конверсия мономера составляла менее 1%), при этом образуются олигомеры, включающие активную группу исходного ОПЦ-агента, который таким образом быстро расходуется. Полимеризация ВА в присутствии ОПЦ-агентов, содержащих бензильную уходящую группу, протекает медленнее, чем в отсутствие ОПЦ-агентов, но все же с заметной скоростью: за 5 ч достигается 66% конверсии при использовании БК и 78% конверсии при использовании ББ. При этом в начале процесса образуется узкодисперсный полимер (рис. 3.33а на примере БК),  $M_n$  которого близка к теоретической; по ходу процесса ММР уширяется и становится полимодальным. Повышение концентрации БК приводит к резкому понижению скорости полимеризации: при  $[БК]_0 : [ДАК]_0 > 1$  полимеризация практически ингибируется; образуются узкодисперсные олигомеры со степенью полимеризации 3–20 (рис. 3.33б).



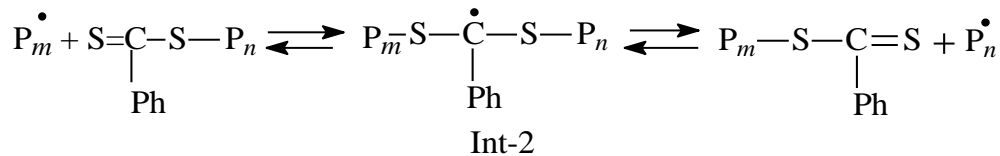
**Рис. 3.33.** Нормированные кривые ГПХ ПВА, полученного при полимеризации ВА в массе, инициированной ДАК, в присутствии БК при 80°C. а: [БК] = [ДАК] = 10<sup>-2</sup> моль/л; конверсия  $q = 1$  (1), 8 (2), 17 (3), 66 (4) и 90% (5); б) [БК] = 10<sup>-1</sup> (1, 3) и 10<sup>-2</sup> моль/л (2), [ДАК] = 10<sup>-3</sup> (1, 2) и 10<sup>-2</sup> моль/л (3),  $q = 6$  (1), 10 (2) и 11 % (3).

Полученные экспериментальные данные позволяют утверждать, что на начальных конверсиях процесса, по крайней мере, три из выбранных нами ОПЦ-агента – БК, ТК и ТБ – являются эффективными. Об этом, в частности, свидетельствует полное их исчезновение уже после 1–2% конверсии мономера. Однако после израсходования ТБ и ТК, взятых в концентрациях 10<sup>-1</sup> – 10<sup>-2</sup> моль/л, полимеризация фактически останавливается, а после исчерпания БК в зависимости от его начальной концентрации процесс либо ингибируется, либо продолжается, но при этом псевдоживой механизм нарушается.

Для того чтобы понять причину такого поведения ВА в ОПЦ-процессе и различного влияния ОПЦ-агентов на полимеризацию ВА, мы исследовали все реакционные смеси, содержащие мономер, инициатор (ДАК) и ОПЦ-агент, методом ЭПР. Оказалось, что в случае ББ и БК стационарная концентрация образующихся интермедиатов низкая и зафиксировать их не удастся. При использовании ТБ мы зарегистрировали лишь первый интермедиат Int-1, спектр которого подробно описан в работе [188]:

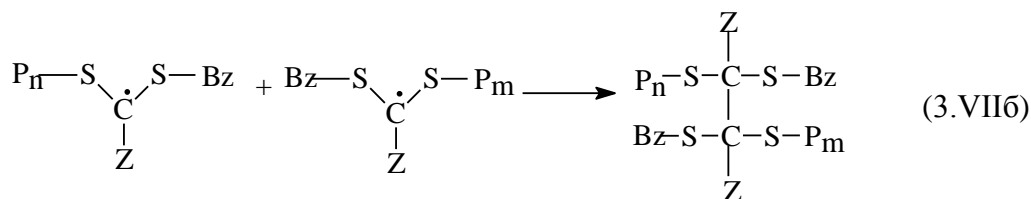
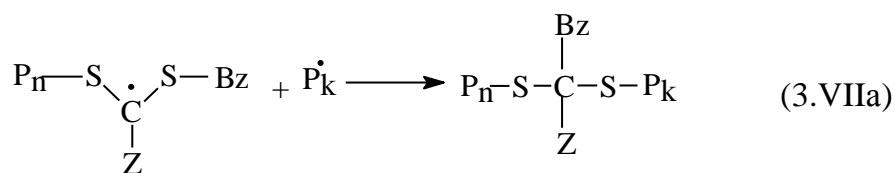


Образование второго интермедиата Int-2 мы не наблюдали:



Для системы ВА–ДАК–ТК удалось зафиксировать образование всех интермедиатов, причем их концентрация была достаточно высокой (см. ниже).

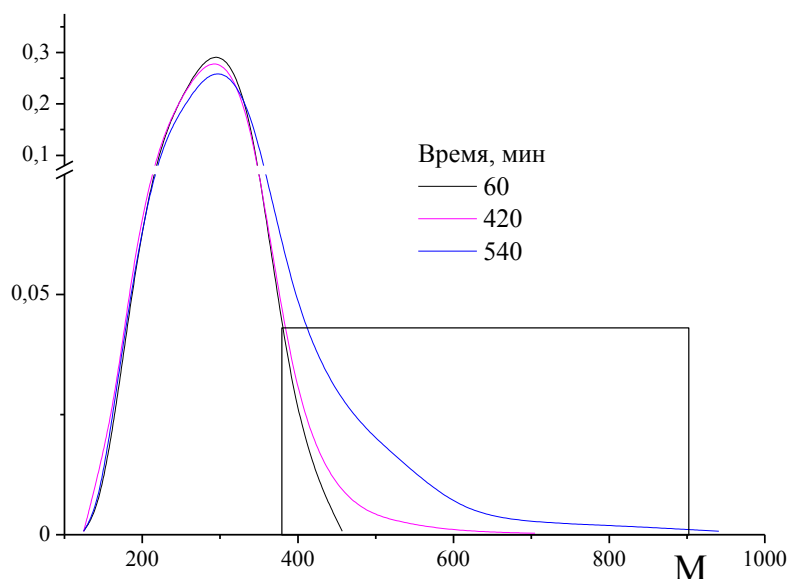
Таким образом, ингибирование полимеризации при относительно высокой концентрации ОПЦ-агентов – ТБ и ТК – можно связать с высокой стабильностью интермедиатов. Это же явление, наблюдаемое при использовании ББ или БК, может быть связано с протеканием реакций обрыва с участием радикальных интермедиатов (Z = Ph, SBz):



Для проверки этого предположения были приготовлены реакционные смеси, содержащие ВА, БК ( $10^{-1}$  моль/л) и ДАК ( $10^{-2}$  моль/л), которые нагревали при  $80^\circ\text{C}$  от 1 до 9 ч, полученные продукты выделяли лиофильным высушиванием и анализировали методами ГПХ и MALDI TOF MS<sup>6</sup>.

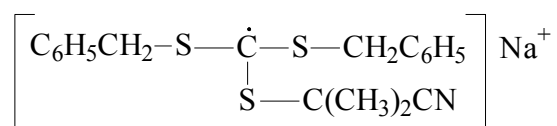
По данным ГПХ, независимо от времени нагревания образуется набор низкомолекулярных продуктов (рис. 3.34). Мода, отвечающая основному пику с массой  $\sim 300$ , асимметрична и интенсивность ее высокомолекулярной ветви с увеличением продолжительности прогрева растет. При этом, как показал анализ MALDI-TOF спектроскопии, эта мода не принадлежит исходному БК (3.35).

<sup>6</sup> Анализ MALDI TOF MS проводил к.х.н. Гришин И.Д. (ННГУ им. Н.И. Лобачевского), интерпретация данных выполнена автором. Методика эксперимента описана в [189].



**Рис. 3.34.** Нормированные кривые ГПХ продукта, полученного при полимеризации ВА в массе, инициированной ДАК, в присутствии БК при 80°C.  $[BK]_0 = 10^{-1}$  моль/л,  $[ДАК]_0 = 10^{-2}$  моль/л.

Как видно на рис. 3.35, в масс-спектре всех образцов наблюдается два наиболее интенсивных сигнала с  $M = 381$  и  $M = 413$ . Существенно, что сигнала с молекулярной массой 399, отвечающей исходному БК (с учетом ионизации ионом  $Na^+$ ), в спектре практически не наблюдается уже после 60 мин нагревания образца (конверсия менее 0.1%). Кроме того, практически не наблюдаются сигналы основного продукта реакции структуры:  $PhCH_2(BA)_nSC(=S)S(BA)_mCH_2Ph$ , что не удивительно, т.к. конверсия даже после 9 ч нагревания составляет менее 2%, т.е. степень полимеризации при условии высокой эффективности ОПЦ-агента не будет превышать 2. Таким образом, при выбранных концентрациях инициатора и ОПЦ-агента уже на самых ранних конверсиях БК быстро расходуется по реакциям взаимодействия с активными радикалами. Анализ возможных структур показал, что сигналу с  $M = 381$  может отвечать только аддукт строения:



а сигналу с  $M = 413$  – аддукт строения:

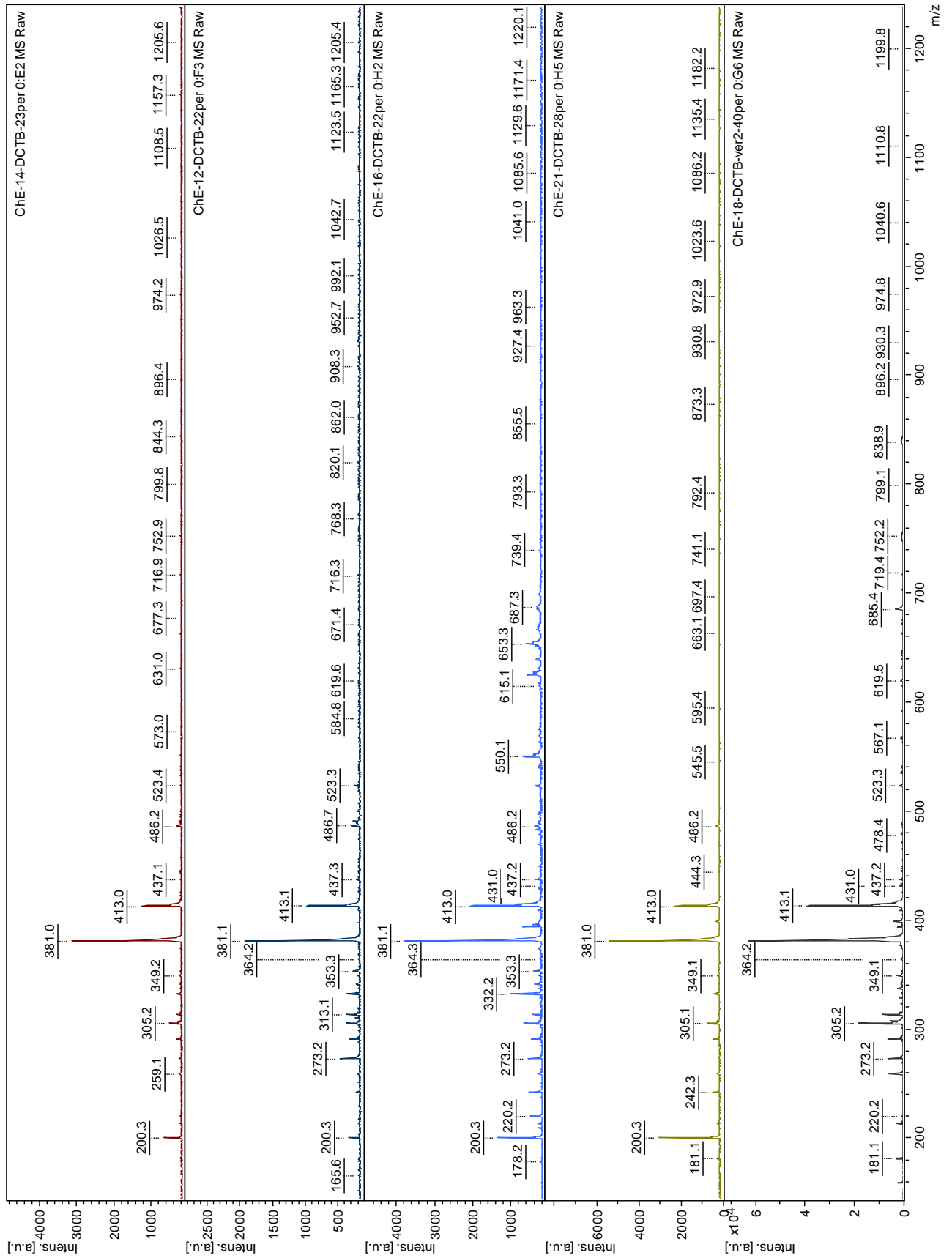
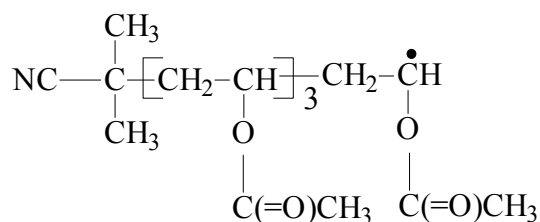
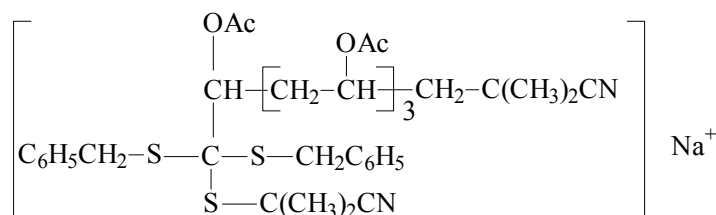


Рис. 3.35. Спектры MALDI MS образцов ПВА, полученных при разных временах нагревания смеси ВА, БК и ДАК. Пояснения в тексте.



Однако очевидно, что такие структуры не являются стабильными и не могут существовать в выделенном после синтеза продукте реакции. Кроме того, радикал роста ВА не содержит иона натрия. На наш взгляд, они могут появиться только в том случае, если в ходе анализа произошел разрыв связи в продукте обрыва следующего строения:



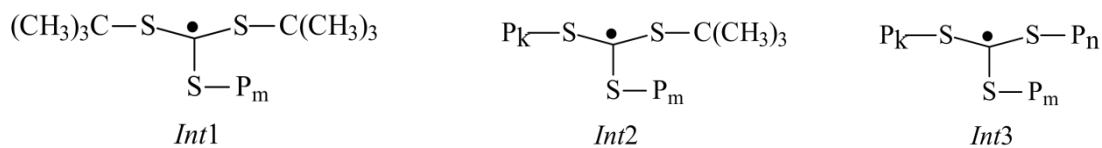
Известно, что продукты обрыва интермедиатов на основе дитиобензоатов в ходе анализа MALDI являются нестабильными, так что полученные результаты не противоречат известным экспериментальным фактам [190].

Таким образом, основной причиной замедления полимеризации ВА под действием высоких концентраций БК на начальных конверсиях является гибель макрорадикалов при взаимодействии с радикальным интермедиатом, возникающим при реакции цианизопротильного радикала с БК.

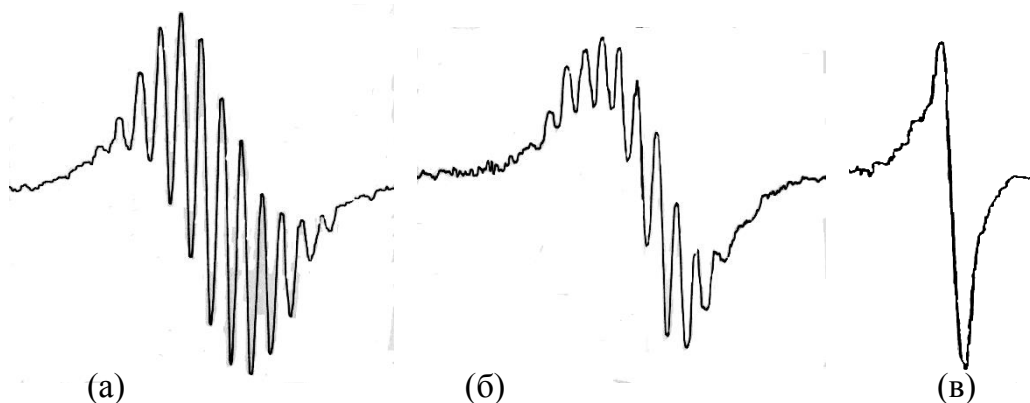
Для дальнейших экспериментов выбрали ТК, который, с одной стороны, является эффективным ОПЦ-агентом в полимеризации ВА, с другой стороны, образующиеся с его участием радикальные интермедиаты достаточно устойчивы. Таким образом, можно было ожидать, что для этой системы удастся получить количественные параметры процесса, позволяющие объяснить закономерности ОПЦ-полимеризации ВА, и найти оптимальные условия для контролируемого синтеза ПВА.

При нагревании смеси ВА–ДАК (0.4 моль/л)–ТК (0.4 моль/л) при 80°C сразу же появляется сложный мультиплетный сигнал ЭПР. В спектре наблюдаются около 11 разрешенных компонент сверхтонкой структуры. Очевидно, что часть компонент на крыльях спектра потеряна из-за неполного разрешения и недостаточной интенсивности спектра. По ходу процесса сигнал уширяется и трансформируется, а затем вырождается в синглет (рис. 3.36).

В присутствии тритиокарбонатов возможно образование трех типов радикальных интермедиатов (реакции 3.I – 3.III):



Ранее было показано, что сверхтонкая структура спектра ЭПР для любых ОПЦ-агентов и мономеров не связана с  $\alpha$ -протонами радикалов роста цепи, она также не связана с протонами метильных групп инициатора, присоединившихся к ОПЦ-агенту. В случае ТК она может возникнуть только при взаимодействии неспаренного электрона с  $\delta$ -протонами уходящих *трет*-бутильных групп. Это означает, что спектр интермедиата Int1 должен содержать 19 линий от 18 эквивалентных протонов двух *трет*-бутильных групп; спектр интермедиата Int2 – 10 линий от 9 протонов одной *трет*-бутильной группы. Спектр интермедиата Int3 должен быть синглетным. Если бы образовывался интермедиат при взаимодействии *трет*-бутильного радикала с ТК, то наблюдался бы четный спектр содержащий 28 линий от 27 протонов, который можно отличить от спектра ЭПР интермедиата Int1.



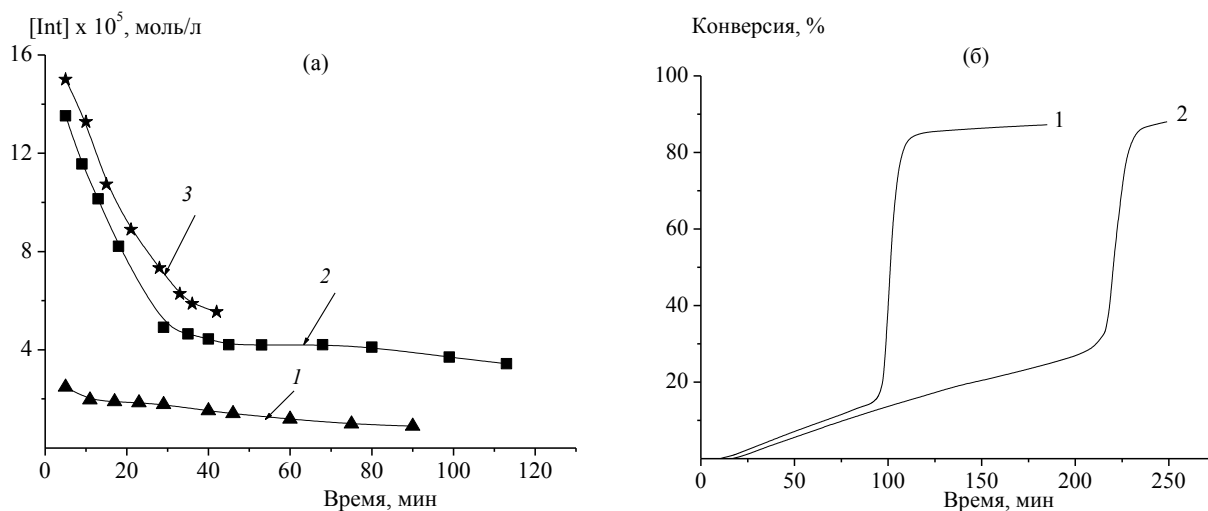
**Рис. 3.36.** Спектры ЭПР интермедиатов, образующихся при полимеризации ВА в присутствии ДАК и ТК при 80°C. [ДАК]<sub>0</sub>=[ТК]<sub>0</sub>=0.4 моль/л. Время полимеризации: а) 3 мин, б) 10 мин, в) 180 мин.

В первые минуты полимеризации мы наблюдаем образование Int1 (спектр которого содержит более 10 линий, и другому интермедиату данный спектр принадлежать не может, рис. 3.36а). Затем в системе возникает Int2, и продолжительное время (10–20 мин) эти интермедиаты сосуществуют в системе (рис. 3.36б). По мере протекания



полимеризации в системе также образуется Int3, который затем остается единственным (рис. 3.36в). Результат обнаружения Int3 очень важен, поскольку доказывает, что в исходном ОПЦ-агенте обе *трет*-бутильные группы являются эффективными уходящими группами, и в образующемся полимере тритиокарбонильная группа находится внутри цепи.

Разделить спектры не представляется возможным, поэтому мы проследили за изменением суммарной концентрации радикальных интермедиатов во времени при различной концентрации ТК и постоянной концентрации ДАК (рис. 3.37а). Видно, что повышение концентрации ТК приводит к увеличению начальной концентрации радикальных интермедиатов. Концентрация интермедиатов в исследуемой системе достигает своего максимального значения ( $16 \times 10^{-4}$  моль/л) уже в процессе разогрева, затем начинает понижаться и выходит на постоянное значение. Высокое значение концентрации радикальных интермедиатов означает, что концентрация макрорадикалов в исследуемой системе должна быть низкой, поскольку макрорадикалы временно «выводятся» из полимеризации на образование радикальных интермедиатов Int1–Int3 (реакции 3.I – 3.III).



**Рис. 3.37.** Изменение суммарной концентрации радикальных интермедиатов (а) и зависимость конверсии от времени (б) при полимеризации в системе ВА–ДАК–ТК при  $80^\circ\text{C}$ .  $[\text{ДАК}]_0 = 0.4$  моль/л.  $[\text{ТК}]_0 = 0.1$  (1), 0.2 (2) и 0.4 моль/л (3).

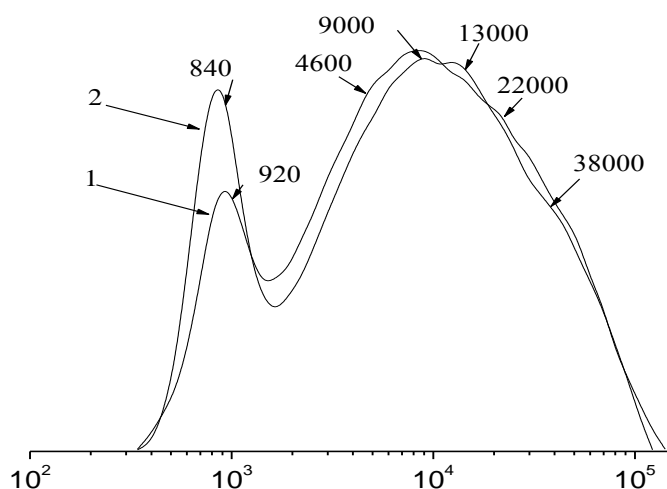
Для двух реакционных смесей с концентрацией ТК 0.1 и 0.2 моль/л была исследована кинетика полимеризации (рис. 3.37б). Видно, что на кинетических кривых наблюдается индукционный период, продолжительность которого увеличивается с

повышением концентрации ТК. По окончании индукционного периода скорость полимеризации повышается и достигает постоянного значения.

Установление стационарной концентрации макрорадикалов по времени совпадает с установлением стационарной концентрации интермедиатов. Согласно данным ЭПР-спектроскопии, после ~30 мин полимеризации в системе преимущественно содержится интермедиат Int3, а концентрация интермедиатов Int1 и Int2 незначительна.

Установление стационарной концентрации интермедиатов и макрорадикалов позволяет определить значение константы равновесия реакции (3.III):  $K = [\text{Int3}]/([\text{P}_n][\text{ОПЦ}]_0)$ . Средняя величина  $K$  составляет  $(0.85 \pm 0.15) \times 10^5$  л/моль.

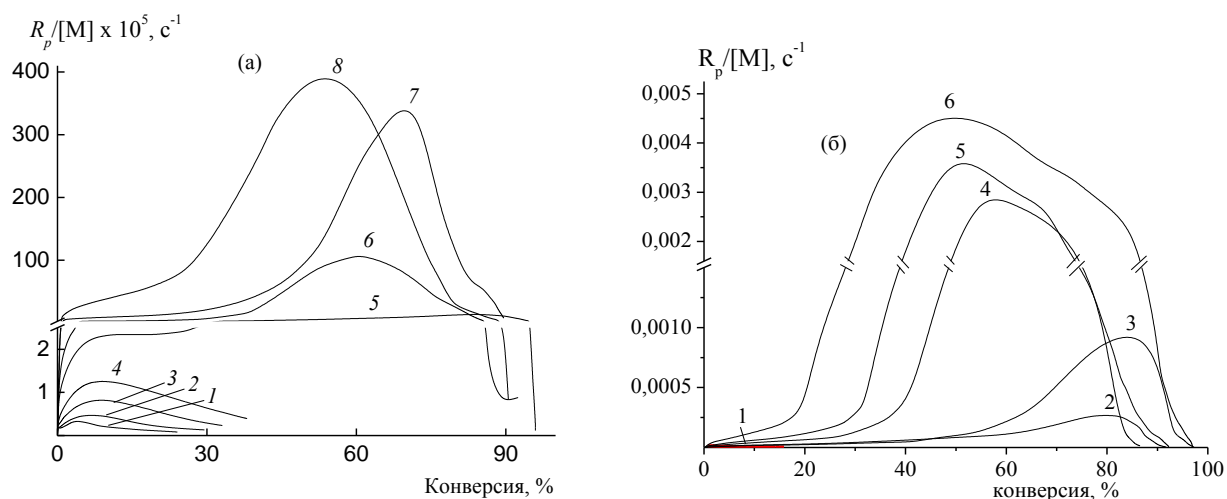
Полимеры, образовавшиеся на предельных конверсиях в этих системах, были проанализированы методом ГПХ (рис. 3.38). Видно, что полимеры характеризуются полимодальным ММР: в области низких ММ наблюдается пик, отвечающий олигомеру со степенью полимеризации ниже 10, а в области более высоких масс наблюдается широкий пик неровной формы, представляющий собой суперпозицию нескольких пиков.



**Рис. 3.38.** Нормированные к единичной площади кривые ГПХ полимеров, выделенных на предельной конверсии при полимеризации в системе ВА–ДАК–ТК при 80°C.  $[\text{ТК}]_0=0.1$  (1) и 0.2 моль/л (2).

Можно предположить, что в исследуемой системе, как и под действием БК протекают реакции обрыва (3.VII) с участием радикальных интермедиатов, концентрация которых на два порядка выше концентрации макрорадикалов. Следствием этих реакций и может быть широкое ММР продуктов полимеризации.

Более подробное исследование кинетики полимеризации было проведено для систем, содержащих постоянную концентрацию ДАК ( $10^{-3}$  и  $10^{-2}$  моль/л) и переменную концентрацию ТК (рис. 3.39). При  $[\text{ДАК}]_0 = 10^{-3}$  моль/л в интервале концентрации ТК от  $10^{-2}$  до  $4 \times 10^{-3}$  моль/л зависимость приведенной скорости ( $R_p/[M]$ ) полимеризации от конверсии проходит через максимум: независимо от концентрации ТК максимум приведенной скорости наблюдается при  $\sim 10\%$  конверсии мономера (рис. 3.39а, кривые 1–4). При понижении концентрации ТК (от  $2 \times 10^{-3}$  моль/л и ниже) скорость полимеризации резко возрастает, и удается достичь предельных конверсий (кривые 5–8). Однако в этом случае на кинетических кривых наблюдается гель-эффект; чем ниже концентрация ТК, тем раньше по конверсии он начинается и тем больше его интенсивность.



**Рис. 3.39.** Зависимость приведенной скорости от конверсии для полимеризации ВА, инициированной ДАК, в присутствии ТК при  $80^\circ\text{C}$ : (а)  $[\text{ДАК}]_0 = 10^{-3}$  моль/л,  $[\text{ТК}]_0 = 10^{-2}$  (1),  $8 \times 10^{-3}$  (2),  $6 \times 10^{-3}$  (3),  $4 \times 10^{-3}$  (4),  $2 \times 10^{-3}$  (5),  $10^{-3}$  (6),  $3 \times 10^{-4}$  (7) и 0 моль/л (8); (б)  $[\text{ДАК}]_0 = 10^{-2}$  моль/л,  $[\text{ТК}]_0 = 5 \times 10^{-2}$  (1),  $10^{-2}$  (2),  $8 \times 10^{-3}$  (3),  $6 \times 10^{-3}$  (4),  $4 \times 10^{-3}$  (5), и  $2 \times 10^{-3}$  моль/л (6).

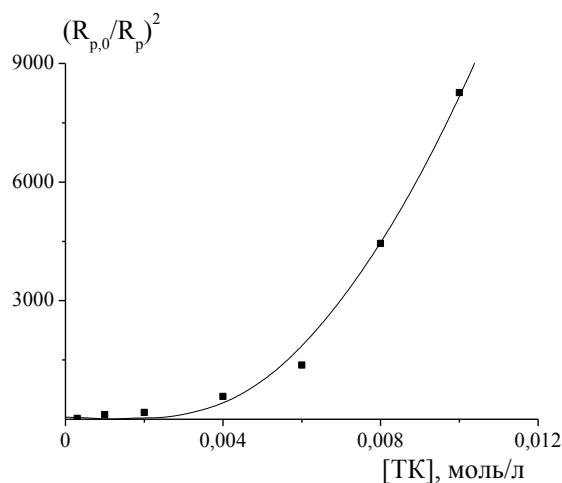
В случае  $[\text{ДАК}] = 10^{-2}$  моль/л при  $[\text{ТК}]/[\text{ДАК}] > 1$  полимеризация протекает с низкой скоростью (рис. 3.39б, кривая 1) и к моменту полного исчерпания инициатора достигается только около 20% конверсии. При уменьшении концентрации ТК скорость полимеризации резко возрастает (кривые 2–6), и в этом случае процесс протекает с автоускорением, интенсивность и начало которого возрастают с понижением концентрации ТК.

Можно полагать, что в ОПЦ-полимеризации ВА медленное установление стационарной скорости связано с медленной фрагментацией относительно устойчивых радикальных интермедиатов, а общее понижение скорости процесса вызвано протеканием реакций обрыва на радикальных интермедиатах – перекрестного (реакция 3.VIIa) и квадратичного (реакция 3.VIIб).

Кинетические данные для систем, в которых скорость ОПЦ-процесса достигает стационарного значения, были проанализированы с использованием уравнения Fukuda [191, 192], выведенном в предположении, что в системе установилась квазистационарная концентрация интермедиатов и радикалов роста, и весь исходный ОПЦ-агент превратился в полимерный:

$$\left(\frac{R_p}{R_{p,0}}\right)^2 = \frac{1}{1 + 2\frac{k_o'}{k_o}K[\text{ОПЦ}]_o + \frac{k_o''}{k_o}K^2[\text{ОПЦ}]_o^2} \quad (3.3)$$

Экспериментальные результаты в координатах уравнения (3.3) удовлетворительно аппроксимируются полином второй степени (рис. 3.40); коэффициенты уравнения (3.3) составляют:  $\frac{2k_o'}{k_o}K = (6\pm 2)\times 10^5$  л/моль и  $\frac{k_o''}{k_o}K^2 = (1.3\pm 0.1)\times 10^8$  л<sup>2</sup>/моль<sup>2</sup>. С учетом определенного нами значения константы равновесия ( $8 \times 10^5$  л/моль), была проведена оценка значений  $k_o'/k_o \sim 0.4$  и  $k_o''/k_o \sim 2 \times 10^{-4}$ . Отсюда следует, что уже при  $[\text{ТК}]_0 > 5 \times 10^{-3}$  моль/л квадратичный обрыв интермедиатов должен играть заметную роль в кинетике процесса.

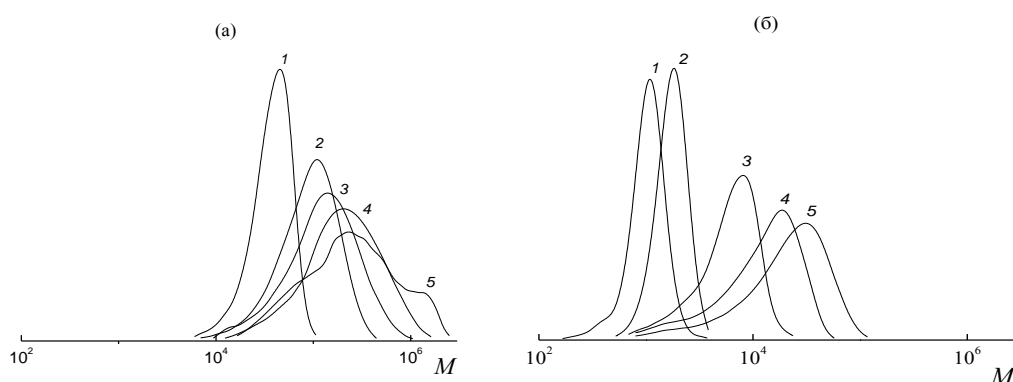


**Рис. 3.40.** Зависимость  $(R_{p,0}/R_p)^2$  от начальной концентрации ТК в координатах уравнения 3.3 для системы ВА – ДАК ( $10^{-3}$  моль/л) – ТК.

Как уже отмечалось выше, при избытке ДАК по отношению к ТК в системе наблюдается гель-эффект, интенсивность которого понижается с увеличением концентрации ТК. Образующиеся при этом полимеры нерастворимы в органических растворителях и, по-видимому, являются сшитыми.

Для одной из таких систем ( $[ДАК]_0 = 10^{-3}$  моль/л,  $[ТК]_0 = 2 \times 10^{-3}$  моль/л) мы изучили молекулярно-массовые характеристики ПВА, образующегося до максимума гель-эффекта. Результаты приведены на рис. 3.41а. Видно, что до гель-эффекта с ростом конверсии кривые ГПХ последовательно сдвигаются в область высоких ММ, т.е. реализуется псевдоживой механизм процесса. После начала гель-эффекта (34.7% конверсии) кривые ГПХ также сдвигаются в область высоких ММ; одновременно с этим ММР продукта полимеризации заметно уширяется, но остается унимодальным. По достижении максимума гель-эффекта образуется сшитый полимер, содержащий небольшое количество растворимой золь-фракции; ГПХ-анализ этой фракции показывает, что она характеризуется полимодальным ММР.

При разбавлении ВА относительно инертным растворителем бензолом ( $C_s \sim 10^{-4}$  [165]) скорость полимеризации и предельная конверсия мономера при тех же концентрациях ДАК и ТК понижаются, а гель-эффект не наблюдается; уменьшается и ММ образующегося полимера (рис. 3.41б). В этих условиях с ростом конверсии ММР продукта полимеризации постепенно уширяется, однако образующийся полимер является полностью растворимым.



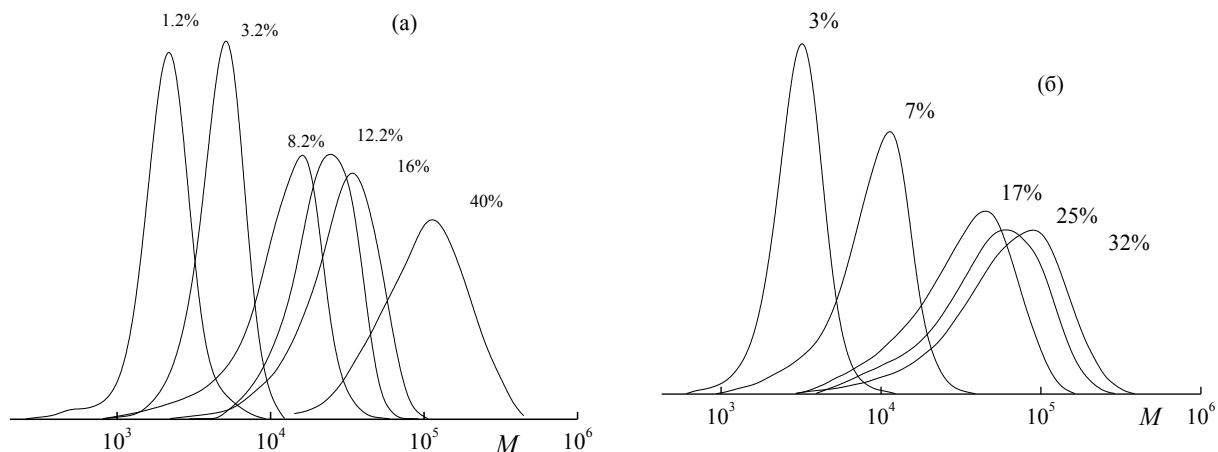
**Рис. 3.41.** Нормированные к единичной площади кривые ГПХ полимеров, образовавшихся при полимеризации ВА, инициированной ДАК, в присутствии ТК при  $80^\circ\text{C}$ .  $[ДАК]_0=10^{-3}$  моль/л,  $[ТК]_0=2 \times 10^{-3}$  моль/л. а: полимеризация в массе; конверсия = 5.9 (1), 14.7 (2), 22.9 (3), 34.7% (4) и 5.2% (золь-фракция) (5); б: в 50%-ном растворе бензола; конверсия = 1 (1), 1.6 (2), 10.4 (3), 17.9 (4) и 30.3% (5).

С чем может быть связано такое изменение молекулярно-массовых характеристик ПВА? Можно предположить, что уширение ММР вызвано двумя факторами: образованием “мертвых” цепей за счет гибели радикальных интермедиатов и протеканием реакции передачи цепи на полимер ( $C_{\text{ПВА}} \sim (5-10) \times 10^{-4}$ ) и мономер ( $C_{\text{ВА}} \sim (2-3) \times 10^{-4}$ ). В первом случае это должно приводить только к уширению ММР, во втором – к разветвлению цепей или даже к их сшивке. Реакция передачи цепи на полимер — внутримолекулярная, и ее скорость определяется только концентрацией радикалов роста. Реакция передачи цепи на мономер приводит к образованию нового активного центра, содержащего “подвешенную” двойную связь, следствием чего является возможность образования сшитого полимера. Разбавление реакционной среды при сохранении постоянных концентраций ДАК и ТК приводит к уменьшению вклада реакции передачи цепи на мономер в образование макромолекул, однако не влияет на скорость реакций обрыва на интермедиатах и передачи цепи на полимер. Именно эти реакции, по-видимому, отвечают за уширение ММР при проведении полимеризации ВА в растворе.

Из полученных нами результатов следует, что существует интервал концентраций ТК и ДАК ( $1 \leq [\text{ТК}]_0/[\text{ДАК}]_0 \leq 5$ ), в котором полимеризация ВА протекает с невысокой скоростью и не до предельных конверсий, но при этом образуется полимер с относительно узким ММР. Для таких систем при  $[\text{ТК}]_0 = 10^{-2}$  моль/л и  $[\text{ДАК}]_0 = 2 \times 10^{-3}$  и  $4 \times 10^{-3}$  моль/л мы исследовали молекулярно-массовые характеристики ПВА. На рис. 3.42 представлены нормированные к единичной площади кривые ГПХ полимеров, полученных в исследованных системах. Видно, что в обоих случаях кривые ГПХ последовательно сдвигаются в область высоких ММ. Это свидетельствует о протекании полимеризации по псевдоживому механизму.

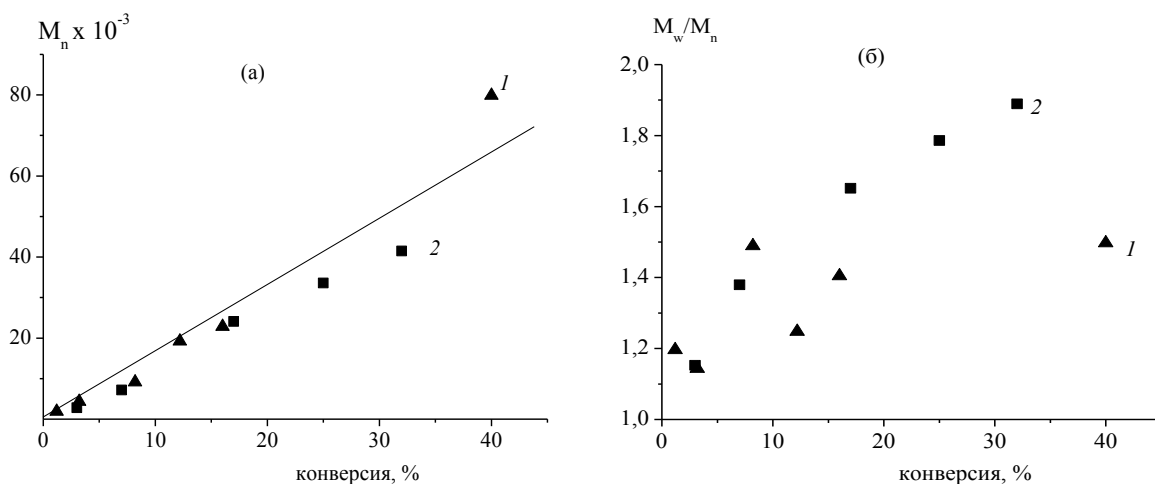
На рис. 3.43а видно, что  $M_n$  полученных полимеров последовательно возрастает в ходе процесса. При этом вплоть до ~20% конверсии эти зависимости для обеих систем совпадают. При более высокой концентрации ДАК наблюдается отклонение от линейной зависимости, что связано с увеличением числа цепей за счет распада инициатора. Действительно, зависимости  $M_n$  от конверсии для ОПЦ-полимеризации описываются уравнением (3.1), из которого следует, что при концентрации ДАК, сравнимой с концентрацией ОПЦ (и в условиях относительно быстрого распада инициатора, как это происходит в исследуемой системе), цепи, образовавшиеся за счет

распада инициатора, вносят заметный вклад в значение  $M_n$ . Естественно, что увеличение концентрации ДАК будет приводить к уширению ММР за счет образования неактивных (“мертвых”) цепей.



**Рис. 3.42.** Нормированные к единичной площади кривые ГПХ ПВА, полученного при полимеризации ВА, инициированной ДАК, в присутствии ТК при 80°C.  $[ТК]_0=10^{-2}$  моль/л,  $[ДАК]_0=2 \times 10^{-3}$  (а),  $4 \times 10^{-3}$  моль/л (б).

Действительно, как видно на рис. 3.43б, значение коэффициента полидисперсности остается практически постоянным для системы с  $[ДАК]_0=2 \times 10^{-3}$  моль/л и возрастает с ростом конверсии для системы с  $[ДАК]_0=4 \times 10^{-3}$  моль/л.

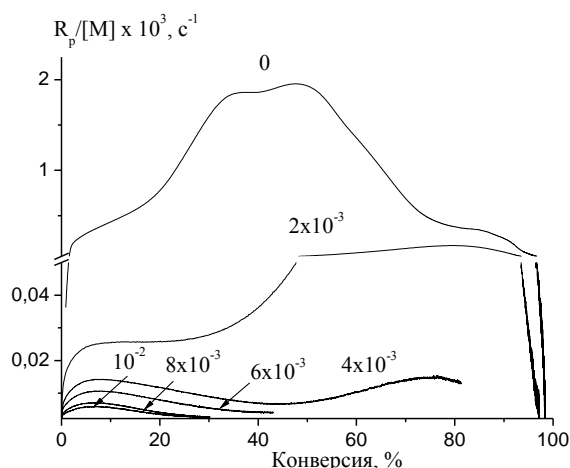


**Рис. 3.43.** Зависимости  $M_n$  (а) и  $M_w/M_n$  (б) от конверсии для ПВА, полученного при полимеризации ВА, инициированной ДАК, в присутствии ТК при 80°C.  $[ТК]_0=10^{-2}$  моль/л,  $[ДАК]_0=2 \times 10^{-3}$  (1),  $4 \times 10^{-3}$  моль/л (2).

### 3.3.1.2. Закономерности гомополимеризации винилацетата в присутствии полимерного ОПЦ-агента

Поскольку ТК является эффективным ОПЦ-агентом в полимеризации ВА и расходуется на ранних конверсиях, то основной процесс полимеризации протекает с участием полимерного ОПЦ-агента ПВАК. Можно ожидать, что в случае полимеризации в системе ВА–ДАК–ПВАК должны наблюдаться закономерности, сходные с описанными выше. Чтобы проверить это, был синтезирован ПВАК с невысокой ММ и узким ММР ( $M_n = 1950$ ,  $M_w/M_n = 1.24$ ).

Как видно на рис. 3.44, приведенная скорость полимеризации достигает стационарного значения к конверсии мономера 5%. При избытке ПВАК по сравнению с ДАК приведенная скорость полимеризации медленно понижается, что, по-видимому, обусловлено расходом инициатора. При  $[ПВАК]_0 \sim [ДАК]_0$  после установления стационарной скорости наблюдается гель-эффект.



**Рис. 3.44.** Зависимость приведенной скорости от конверсии при полимеризации ВА, инициированной ДАК, в присутствии ПВАК при 80°C.  $[ДАК]_0 = 10^{-3}$  моль/л, концентрация ПВАК указана на рисунке.

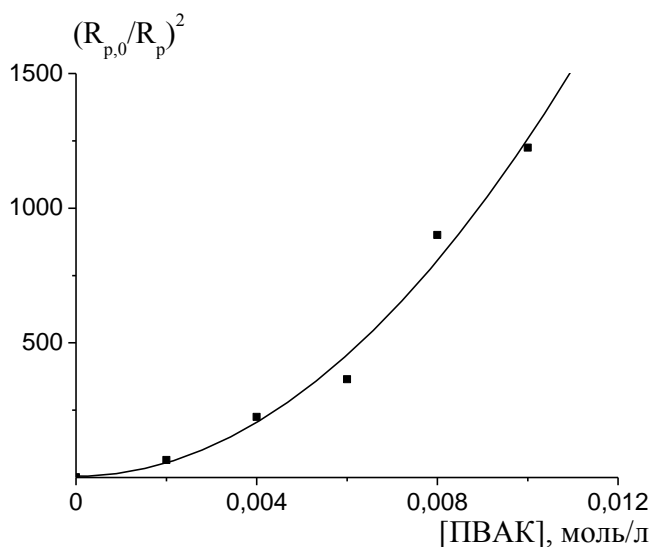
Результаты кинетических измерений были проанализированы с использованием уравнения (3.3). Экспериментальные данные в координатах уравнения (3.3) удовлетворительно аппроксимируются полином второй степени (рис. 3.45).

Коэффициенты уравнения (3.3) составляют  $\frac{2k_o'}{k_o} K = (1.1 \pm 0.3) \times 10^5$  л/моль и



$\frac{k_o''}{k_o} K^2 = (1.2 \pm 0.3) \times 10^7 \text{ л}^2/\text{моль}^2$ . В пределах ошибки измерений они оказываются

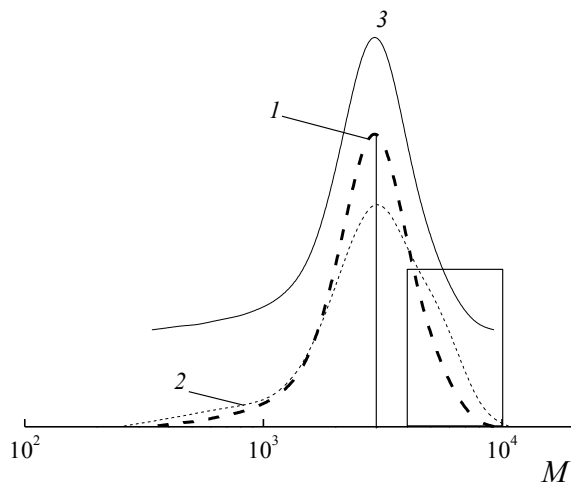
близкими к значениям, полученным при анализе данных в системе ВА–ДАК–ТК. Таким образом, полученные результаты показывают, что и в системах с ПВАК обрыв с участием радикальных интермедиатов должен играть заметную роль в кинетике процесса.



**Рис. 3.45.** Зависимость  $(R_{p,0}/R_p)^2$  от начальной концентрации ПВАК в координатах уравнения 3.3 для системы ВА – ДАК ( $10^{-3}$  моль/л) – ПВАК.

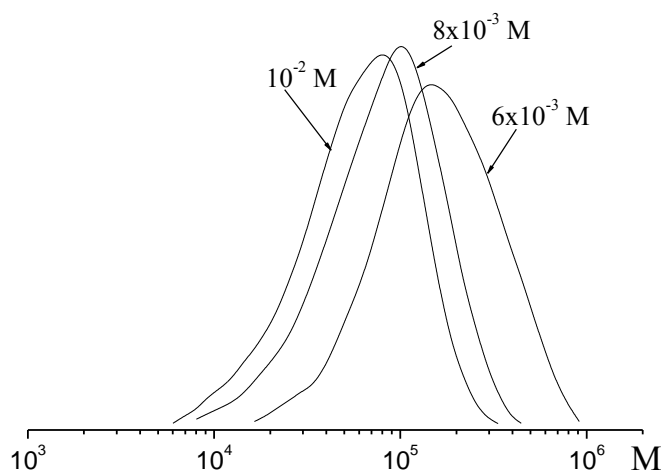
Если наши предположения о роли обрыва с участием радикальных интермедиатов в полимеризации ВА верны, то при  $[ПВАК]/[ДАК] \gg 1$  мы наряду с ингибированием реакции должны наблюдать образование продуктов обрыва интермедиатов с ММ в два (при перекрестном) или три (при квадратичном обрыве интермедиатов) выше, чем у исходного полиОПЦ-агента. Действительно, с помощью метода двухдетектерной ГПХ (рис. 3.46) мы обнаружили, что на хроматограмме продуктов полимеризации (~0.1% конверсии, 8 ч, ~6 периодов полураспада ДАК), записанной от рефрактометрического детектора, наблюдается плечо, отвечающее ММ в 2–3 раза более высокой, чем исходного ПВАК. В то же время, на хроматограмме этих продуктов от УФ-детектора при  $\lambda = 254 \text{ нм}$  плечо отсутствует. Учитывая, что УФ-хроматограмма полностью совпадает с рефрактометрической хроматограммой исходного ПВАК, можно полагать,

что не поглощающим в этой УФ-области продуктами могут быть только продукты обрыва цепи на радикальных интермедиах, в которых уже отсутствует хромофор C=S.



**Рис. 3.46.** Кривые ГПХ исходного ПВАК (1) и продуктов полимеризации ВА (2, 3), инициированной ДАК ( $10^{-2}$  моль/л), в присутствии ПВАК ( $10^{-1}$  моль/л).  $T = 80^\circ\text{C}$ , время полимеризации 8 ч. Данные рефрактометра (2), УФ-детектора (3).

При понижении концентрации ПВАК ММ образующихся полимеров возрастает (рис. 3.47). Однако, как и в случае с низкомолекулярным ОПЦ-агентом, при уменьшении концентрации агента происходит уширение кривых ГПХ, а при  $[\text{ПВАК}]_0 < 2 \times 10^{-3}$  моль/л образуется нерастворимый полимер.

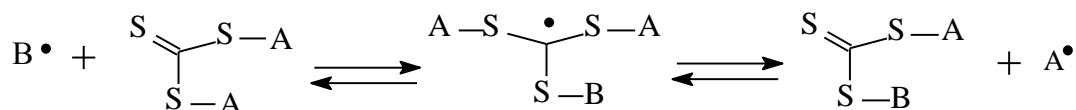


**Рис. 3.47.** Нормированные к единичной площади кривые ГПХ полимеров, образовавшихся при полимеризации ВА, инициированной ДАК, в присутствии ПВАК (концентрации указаны на рисунке).  $[\text{ДАК}]_0 = 10^{-3}$  моль/л,  $80^\circ\text{C}$ .

Таким образом, с понижением концентрации ПВАК контроль молекулярно-массовых характеристик полимеров ухудшается. При повышении концентрации ПВАК удается получать узкодисперсные полимеры, однако выход продукта невысокий. Это подтверждает сделанный ранее вывод, что существует интервал концентраций ТК и ДАК, в которых полимеризация ВА протекает с невысокой скоростью и не до предельных конверсий, но при этом образуется полимер с относительно узким ММР.

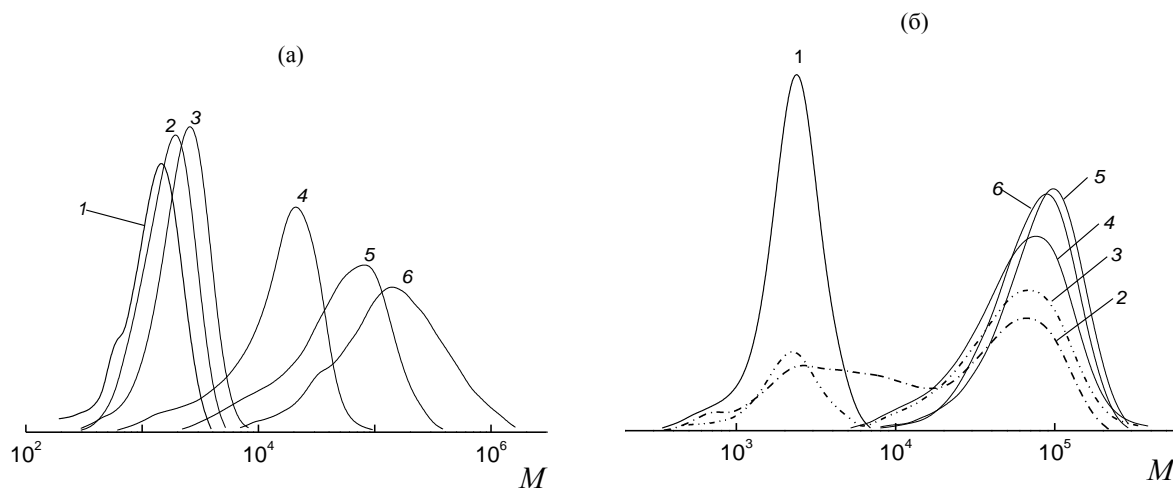
Основываясь на полученных выше закономерностях, мы исследовали возможность блок-сополимеризации с участием винилацетата. В качестве второго мономера использовали *n*-бутилакрилат. Проведены две серии экспериментов. В первой – в качестве полиОПЦ-агента использовали ПБАК в полимеризации ВА, во второй – ПВАК в полимеризации *n*-бутилакрилата.

Поскольку активность радикала роста винилацетата много выше, чем *n*-бутилакрилата [165], следует ожидать, что при полимеризации ВА в присутствии ПБАК равновесие в реакции:



(где макрорадикал  $B\cdot$  образуется в системе в результате реакции инициирования полимеризации мономера В,  $A-S-C(=S)-S-A$  – исходный полимерный ОПЦ-агент) будет смещено вправо, т.к. ПБА лучшая уходящая группа, чем ПВА. Следствием этого является быстрый расход ПБАК и образование триблок-сополимера уже на ранних конверсиях. С ростом конверсии псевдоживой механизм процесса будет нарушаться, как и в ОПЦ-гомополимеризации ВА. В обратном эксперименте – при полимеризации *n*-бутилакрилата в присутствии ПВАК, скорее всего, равновесие сместится влево, т.е. ПВАК будет медленно расходоваться в ходе полимеризации. Однако по мере накопления в системе новых полиОПЦ-агентов, содержащих заместители ПБА, будет реализовываться псевдоживой механизм.

Эти соображения были проверены в эксперименте. На рис. 3.48 приведены кривые ГПХ полимеров, выделенных при полимеризации в системах ВА–ПБАК–ДАК (рис. 3.48а) и *n*-бутилакрилат–ПВАК–ДАК (рис. 3.48б). На рис. 3.48а видно, что ПБАК полностью расходуется уже при конверсии менее 0.4%, тем самым указывая на то, что ПБАК является эффективным ОПЦ-агентом в полимеризации ВА. С ростом конверсии кривые ГПХ полимеров сдвигаются в область высоких ММ и заметно уширяются.



**Рис. 3.49.** Нормированные к единичной площади кривые ГПХ полимеров, образовавшихся при инициированной ДАК полимеризации ВА в присутствии ПБАК (а) и БА в присутствии ПВАК (б). а:  $[ДАК] = 4 \times 10^{-3}$  моль/л,  $[ПБАК] = 10^{-2}$  моль/л; 0.4 (2), 1.7 (3), 9.9 (4), 29.7 (5) и 46.5% (6); б:  $[ДАК]_0 = 10^{-3}$  моль/л,  $[ПВАК] = 10^{-2}$  моль/л,  $T = 80^\circ\text{C}$ ;  $q = 0$  (1), 5.8 (2), 11.5 (3), 19.6 (4), 36.5 (5) и 54.9 % (6).

Напротив, ПВАК медленно расходуется в ходе полимеризации (рис. 3.49б); по скорости расхода мода ПВАК с конверсией можно оценить значение  $S_p$ , которое для этой системы составляет  $\sim 1$ . Мода, отвечающая “растущему” полимеру, последовательно сдвигается в область высоких ММ, что указывает на реализацию псевдоживого механизма. Продукт реакции, выделенный при конверсии 54.9%, характеризуется  $M_n = 64.5 \times 10^3$  и  $M_w/M_n = 1.46$ . Полученные результаты показывают, что для синтеза блок-сополимеров на основе ПВА можно использовать этот подход, однако процесс следует доводить до предельных конверсий.

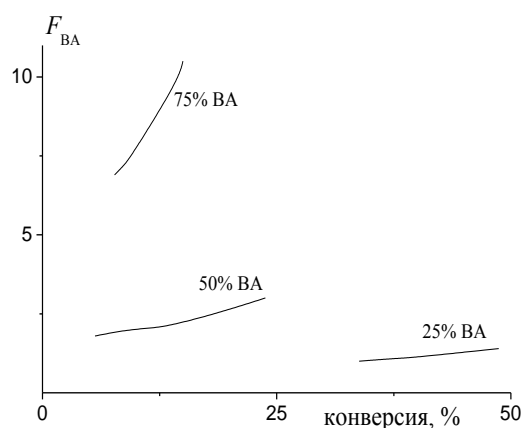
Таким образом, наши исследования показали, что для синтеза узкодисперсного ПВА под действием тритиокарбонатов процесс необходимо проводить до невысоких конверсий (15–20%) при умеренно высоких температурах ( $80^\circ\text{C}$ ) и при небольшом избытке ОПЦ-агента относительно ДАК. При синтезе блок-сополимеров на основе ПВА следует в качестве исходного ОПЦ-агента использовать ПВАК и добавлять его ко второму мономеру, легко полимеризующемуся по ОПЦ-механизму; в этом случае при достижении глубоких конверсий мономера возможно получить узкодисперсный блок-сополимер. При этом дитиобензоаты для синтеза ПВА и блок-сополимеров на его основе использовать не рекомендуется в силу более высокой устойчивости радикальных

интермедиатов и их большей склонностью к участию в реакциях обрыва по сравнению с тритиокарбонатами.

### 3.3.2. Сополимеризация винилацетата и стирола в присутствии тритиокарбонатов

Выше мы показали, что контролируемый синтез ПВА в условиях ОПЦ-процесса ограничен относительно нешироким интервалом конверсий мономера и концентраций ОПЦ-агента и инициатора. Решить проблему вовлечения ВА в псевдоживой процесс можно другим способом – проведением контролируемой сополимеризации ВА с другим мономером, легко полимеризующимся по ОПЦ-механизму и являющимся более активным в сополимеризации. В этом случае можно найти такие составы мономерной смеси, когда сомономер с большей вероятностью будет находиться на конце радикала роста и, как следствие, обеспечивать реализацию ОПЦ-механизма.

В начале в качестве такого мономера был выбран стирол, который в 1000 раз активнее ВА ( $r_{\text{Ст}}=60$ ,  $r_{\text{ВА}}=0.06$ ), т.е. независимо от состава мономерной смеси пока в системе есть стирол, должен идти псевдоживой процесс, а после его израсходования будет образовываться градиентный сополимер, близкий к блок-сополимеру. Это соображение можно подтвердить расчетом: на основании известных значений констант сополимеризации мы рассчитали, как изменяется в ходе сополимеризации содержание ВА в сополимерах, образующихся при разных начальных составах мономерной смеси (рис. 3.50).



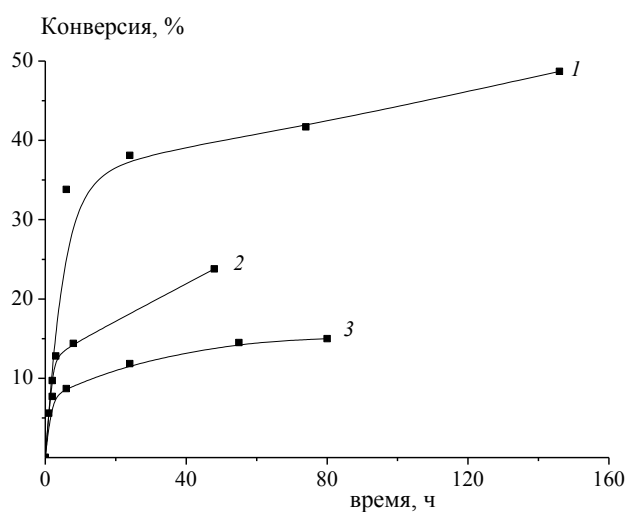
**Рис. 3.50.** Теоретическая зависимость мольной доли винилацетата в сополимере от конверсии для разных составов мономерных смесей.

Оказалось, что содержание ВА в сополимерах, образующихся в системах с мольной долей стирола в мономерной смеси 50% и выше к 50% конверсии, очень мало

(1–3 мол.%). Следовательно, можно утверждать, что независимо от состава мономерной смеси на конце растущей цепи с высокой вероятностью будет находиться радикал стирола, и полимер, образующийся в исследуемых системах, преимущественно обогащен стиролом. Можно также ожидать, что конверсионное изменение молекулярно-массовых характеристик сополимеров будет аналогичным ОПЦ-гомополимеризации стирола [161].

Мы исследовали три системы, в которых меняли мольные соотношения мономеров (стирол – ВА = 75 : 25, 50 : 50 и 25 : 75); в качестве ОПЦ-агента, как и при синтезе сополимеров стирола с акрилатами, использовали БК. Во всех экспериментах сохраняли концентрации БК и ДАК постоянными ( $10^{-1}$  и  $10^{-2}$  моль/л соответственно).

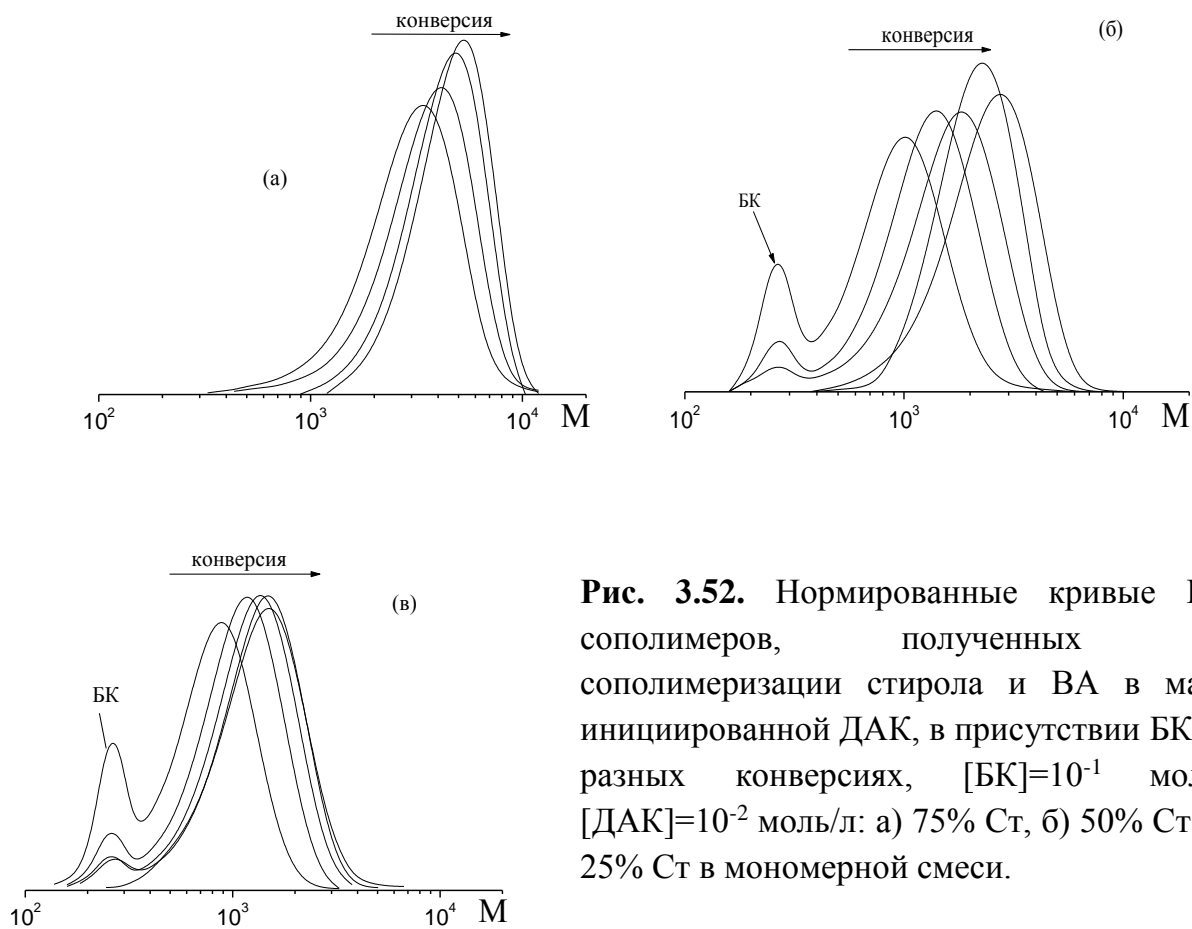
При уменьшении доли стирола в исходной мономерной смеси общая скорость сополимеризации резко понижалась (рис. 3.51): при содержании стирола 25% полимеризация практически останавливалась после достижения 15% конверсии, 50% стирола – 23% конверсии, 75% стирола – 50% конверсии.



**Рис. 3.51.** Зависимость конверсии от времени при сополимеризации стирола и ВА при 80°C, инициированной ДАК в присутствии БК. Содержание ВА в исходной смеси 25 (1), 50 (2) и 75 мол.% (3).

При этом, как и ожидалось, начальная скорость во всех трех системах практически одинаковая. Напомним, что при ОПЦ-гомополимеризации ВА в аналогичных условиях (тех же концентрациях инициатора и ОПЦ-агента) наблюдалось практически полное ингибирование реакции, связанное, на наш взгляд, с протеканием обрыва с участием радикальных интермедиатов, т.е. с выведением из полимеризации

радикалов роста. Напротив, для ОПЦ-гомополимеризации стирола с участием БК замедление нехарактерно. По-видимому, причина торможения реакции в исследуемой нами системе та же, что и в гомополимеризации ВА: при увеличении содержания ВА в сомономерной смеси возрастает вероятность появления радикала ВА на конце макрорадикала и повышается вероятность обрыва с участием радикальных интермедиатов. На рис. 3.52 представлены кривые ГПХ сополимеров, образующихся в этих системах.

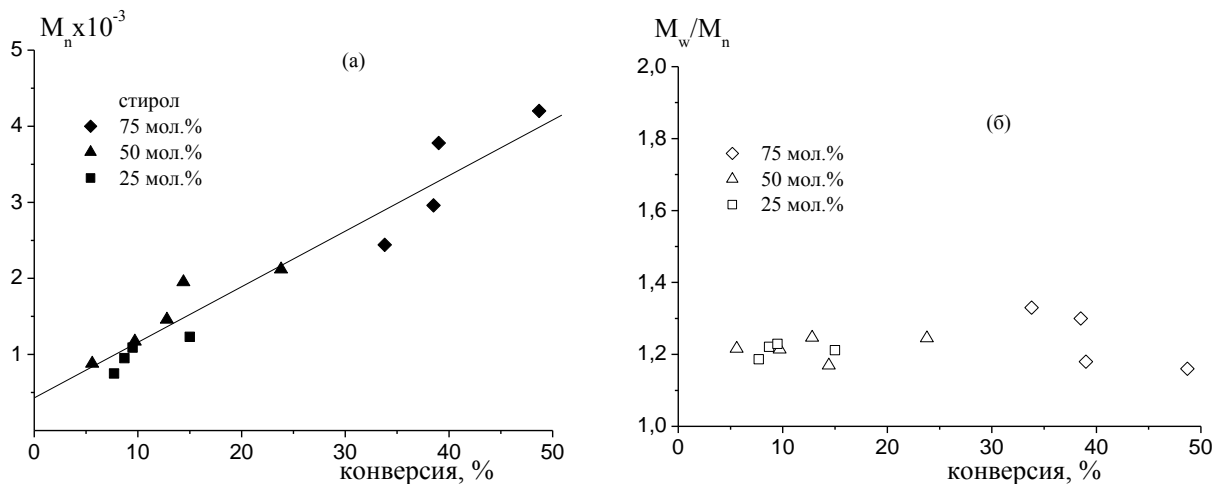


**Рис. 3.52.** Нормированные кривые ГПХ сополимеров, полученных при сополимеризации стирола и ВА в массе, инициированной ДАК, в присутствии БК при разных конверсиях,  $[BK]=10^{-1}$  моль/л,  $[ДАК]=10^{-2}$  моль/л: а) 75% Ст, б) 50% Ст и в) 25% Ст в мономерной смеси.

Видно, что кривые ГПХ продуктов сополимеризации последовательно сдвигаются в область высоких молекулярных масс, что доказывает псевдоживой механизм процесса. БК в этих системах расходует к  $\sim 12-14\%$  конверсии, т.е. так же, как и в гомополимеризации стирола; следовательно значение  $S_n$  не изменяется, что естественно, т.к. вероятность нахождения на конце радикала роста звена стирола гораздо выше, чем винилацетата.

Значение  $M_n$  последовательно возрастает с конверсией, а все экспериментальные точки хорошо описываются одной теоретической зависимостью (рис. 3.53а).

Полученные сополимеры характеризуются достаточно низкими коэффициентами полидисперсности ( $M_w/M_n \sim 1.2$ , рис. 3.53б).



**Рис. 3.53.** Зависимости  $M_n$  (а) и  $M_w/M_n$  (б) сополимеров от конверсии (условия приведены на рис. 3.52).

Таким образом, сополимеризация стирола и ВА в присутствии БК протекает по псевдоживому механизму; при этом в условиях существенно большей активности стирола при любых начальных составах мономерной смеси при заметном расходе стирола образуется сополимер, обогащенный именно им и имеющий градиентное строение. К сожалению, предельные конверсии мономеров в этих условиях достичь не удается: полимеризация практически останавливается после исчерпания стирола.

### 3.3.3. Закономерности ОПЦ-сополимеризации винилацетата с *n*-бутилакрилатом

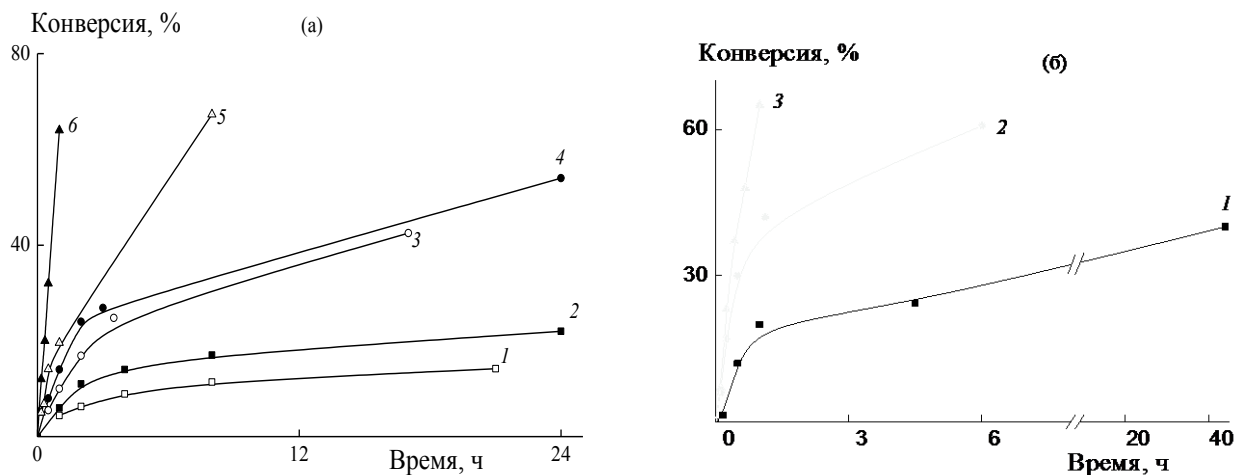
В качестве другого сомономера мы выбрали БА, полагая, что в системе ВА – БА удастся достичь более высоких конверсий мономеров, т.к. разница в активности этих мономеров меньше, и БА будет дольше находиться в реакционной смеси и обеспечивать реализацию псевдоживого механизма полимеризации. В качестве низкомолекулярных ОПЦ-агентов мы использовали два тритиокарбоната – БК и ТК.

Наши предположения подтвердились: при использовании в качестве ОПЦ-агентов обоих тритиокарбонатов при избытке в исходной смеси активного акрилатного мономера процесс сополимеризации удастся довести до более высоких конверсий. Увеличение содержания ВА в смеси, как и для предыдущей системы, приводит к существенному понижению скорости полимеризации и предельного выхода полимера:



если при содержании ВА в мономерной смеси 25 об.% максимальная конверсия мономеров составляет 65 – 70%, то при его доле 75 об.% – только 15 – 20% (рис. 3.54).

На рис. 3.54а видно, что с ростом конверсии мономеров сополимеризация замедляется тем заметнее, чем ниже содержание БА.



**Рис. 3.54.** Зависимость суммарной конверсии мономеров от времени при сополимеризации ВА и БА в присутствии ОПЦ-агента. а:  $[TK]_0 = [BK]_0 = 10^{-1}$  моль/л,  $[ДАК]_0 = 10^{-3}$  моль/л, БК (1, 3, 5) и ТК (2, 4, 6), объемное отношение ВА : БА = 75 : 25 (1, 2), 50 : 50 (3, 4) и 25 : 75 (5, 6); б:  $[TK]_0 = 10^{-2}$  моль/л,  $[ДАК]_0 = 10^{-3}$  моль/л, объемное отношение ВА : БА = 75 : 25 (1), 50 : 50 (2) и 25 : 75 (3).

Очевидно, что это связано с его активным исчерпанием по ходу процесса за счет более высокого значения скорости присоединения к обоим типам радикалов роста по сравнению с малоактивным ВА. Кроме того, с увеличением доли ВА в реакционной смеси сополимеризация должна приобретать черты ОПЦ-гомополимеризации ВА, для которой, как было показано в п. 3.3.1, характерно ингибирование процесса при данных концентрациях ОПЦ-агента и ДАК вследствие накопления радикальных интермедиатов и их участия в реакциях обрыва. Следует отметить, что понижение концентрации ОПЦ-агента на порядок приводит к повышению скорости полимеризации в 1.5–2 раза (рис. 3.54б); это явление наблюдается в гомополимеризации как ВА, так и БА, и оно связано с уменьшением вклада реакций с участием радикальных интермедиатов в кинетику процесса. Важно отметить, что независимо от состава исходной мономерной смеси образцы оказываются прозрачными и растворимыми в органических растворителях

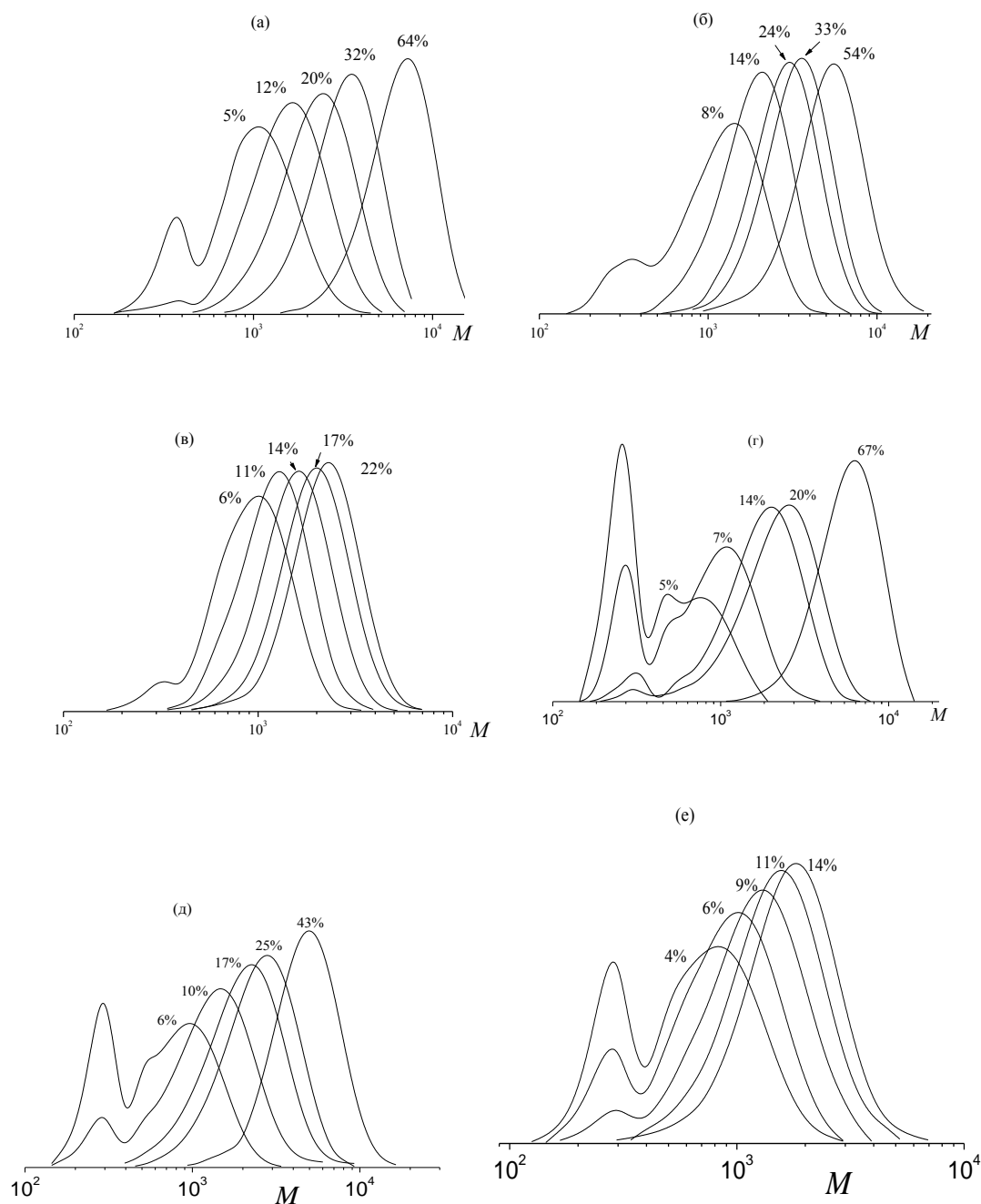
(ацетоне, бензоле и др.). Образцы сополимеров, полученные из тех же составов мономерной смеси в отсутствие ОПЦ-агента, также оказываются прозрачными, однако они способны лишь к ограниченному набуханию в тех же органических растворителях, т.е. являются сшитыми.

Мы исследовали молекулярно-массовые характеристики сополимеров, образующихся в трех системах, в которых меняли соотношения мономеров (БА : ВА = 75 : 25, 50 : 50 и 25 : 75 об.%) и сохраняли концентрации ОПЦ-агента (ТК или БК) и ДАК постоянными. На рис. 3.55а – 3.55в приведены нормированные к единичной площади кривые ГПХ полимеров, выделенных при сополимеризации ВА и БА, инициированной ДАК в присутствии ТК ( $10^{-1}$  моль/л). Видно, что кривые ГПХ полимеров, синтезированных на ранних конверсиях, являются бимодальными: мода 1 отвечает олигомеру с  $M_{\text{пика}} \sim 350$ ; по ходу процесса ее положение не изменяется, однако площадь уменьшается. Параллельно с этим появляется мода 2, площадь которой с ростом конверсии увеличивается, и она последовательно сдвигается в область высоких ММ. Существенно, что чем выше доля ВА в исходной мономерной смеси, тем раньше по конверсии происходит переход от бимодального ММР к унимодальному, однако положение низкомолекулярной моды 1 по оси ММ не изменяется.

На рис. 3.55г – 3.55е представлены кривые ГПХ продуктов сополимеризации ВА и БА, полученных в присутствии БК ( $10^{-1}$  моль/л). В отличие от описанных выше систем кривые ГПХ сополимеров, выделенных на ранних конверсиях, оказались тримодальными: мода 1 ( $M_{\text{пика}} \sim 300$ ) отвечает БК, мода 2 – олигомеру с  $M_{\text{пика}} \sim 450 - 500$ . По ходу процесса положение обеих мод не изменяется, однако наблюдается уменьшение их площади. Параллельно с этим появляется мода 3, площадь которой с ростом конверсии увеличивается, и она последовательно сдвигается в область высоких ММ. При уменьшении доли БА в исходной мономерной смеси, как и случае сополимеризации под действием ТК, переход к унимодальному ММР происходит быстрее, при этом вторая и третья моды не разделяются на индивидуальные пики (рис.3.55е).

Исходя из механизма ОПЦ-полимеризации под действием симметричных тритиокарбонатов (реакции 3.I–3.III), можно утверждать, что мода 1 на рис. 3.55а – 3.55в и мода 2 на рис. 3.55г – 3.55е отвечают полиОПЦ1, который образуется в результате взаимодействия макрорадикала  $P_n^{\bullet}$  с ОПЦ-агентом (реакция 3.I). Затем полиОПЦ1

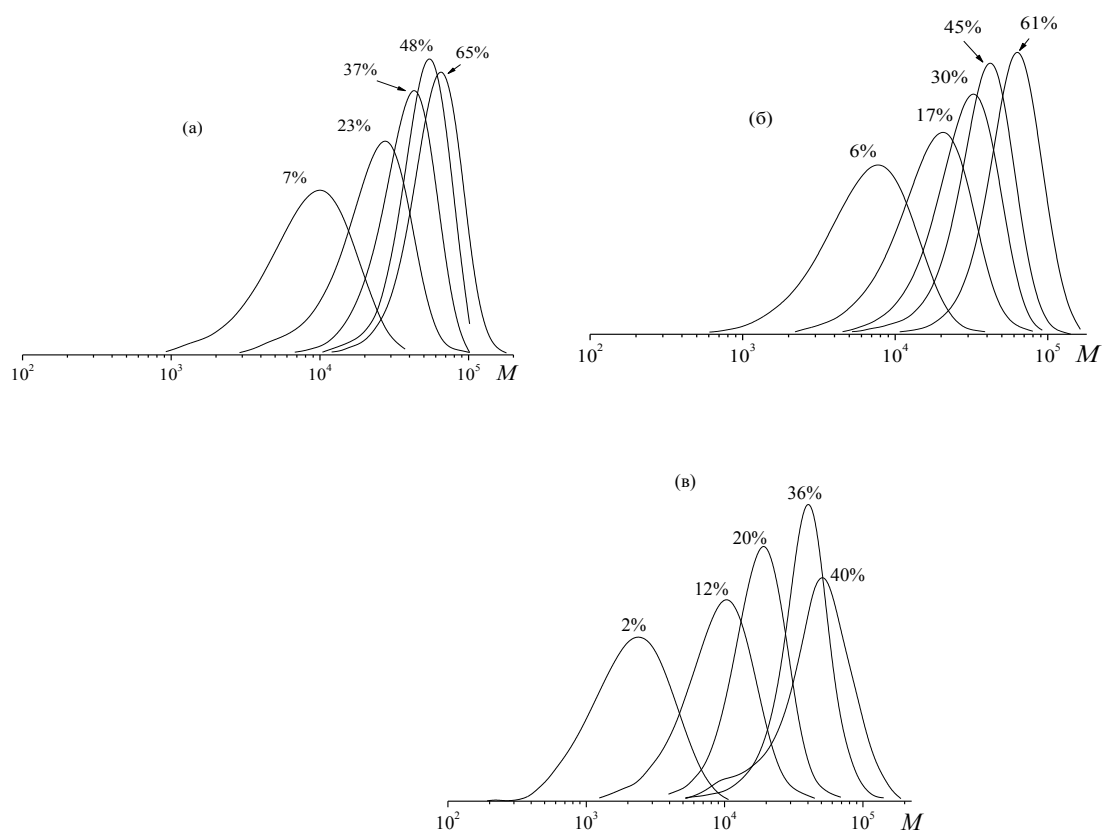
взаимодействует с макрорадикалом и появляется основной продукт реакции – полиОПЦ2 (реакция 3.П), многократное взаимодействие которого с радикалами роста обеспечивает “оживление” цепей (реакция 3.П) и реализацию псевдоживого механизма.



**Рис. 3.55.** Нормированные кривые ГПХ сополимеров ВА и БА, полученных в присутствии ДАК и ОПЦ-агента (ТК (а–в), БК (г–е)) при разных конверсиях,  $[TK]=[BTK]=10^{-1}$  моль/л,  $[ДАК]=10^{-3}$  моль/л,  $80^{\circ}C$ . Содержание ВА в мономерной смеси: 25 (а, г); 50 (б, д); 75 об. % (в, е).

Низкая степень полимеризации полиОПЦ1 во всех исследованных нами системах свидетельствует о достаточно высокой активности обоих тритиокарбонатов в реакции

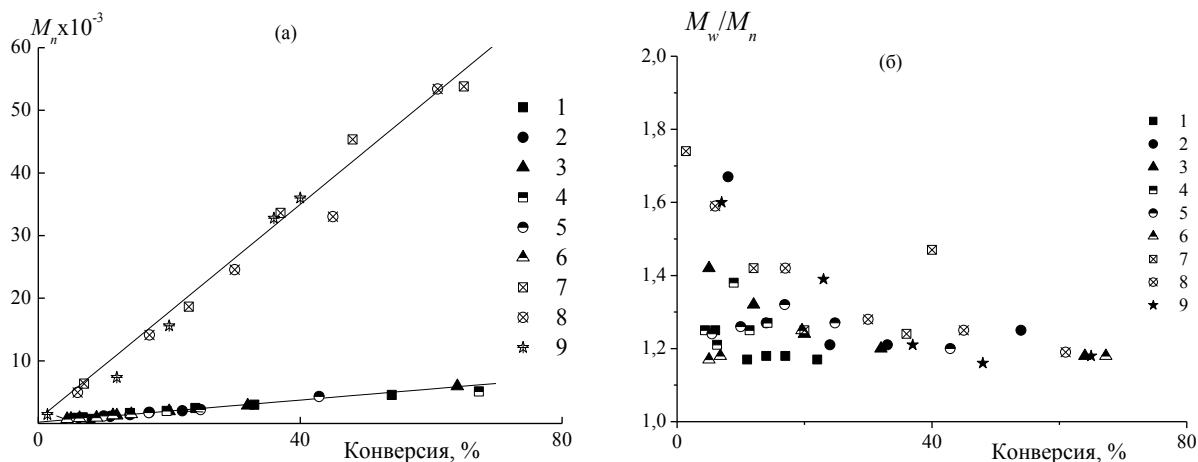
обратимой передачи цепи. Однако отсутствие моды ТК и присутствие моды БК на кривых ГПХ означает, что ТК существенно быстрее расходуется в ходе полимеризации на реакцию передачи цепи, т.е. является более эффективным ОПЦ-агентом, чем БК. Активность ОПЦ-агента определяется значением эффективной константы передачи  $C_{\Pi}$ ; из нашего эксперимента ее можно грубо оценить по соотношению:  $C_{\Pi} \approx [M]_0/([OПЦ]_0 P_n)$ , используя в качестве  $P_n$  – степень полимеризации, рассчитанную из наиболее вероятной ММ ( $M_{\text{пика}}$ ). Оказалось, что для ТК  $C_{\Pi} \sim 90$ , а для БК –  $C_{\Pi} \sim 40$ .



**Рис. 3.56.** Нормированные кривые ГПХ сополимеров, полученных при сополимеризации ВА и БА в массе, инициированной ДАК, в присутствии ТК при разных конверсиях,  $[TK]=10^{-2}$  моль/л,  $[ДАК]=10^{-3}$  моль/л,  $80^{\circ}C$ . Содержание ВА в мономерной смеси: 25 (а); 50 (б); 75 об. % (в).

При уменьшении концентрации ОПЦ-агента на порядок, естественно, низкомолекулярные моды на кривых ГПХ наблюдать не удастся. С ростом конверсии кривые ГПХ последовательно сдвигаются в область высоких ММ, и их уширения не происходит (рис. 3.56). Таким образом, псевдоживой механизм в исследуемых системах реализуется в широком интервале концентраций ОПЦ-агента.

Во всех исследованных системах  $M_n$  основного продукта реакции – полиОПЦ2 линейно возрастает с конверсией, при этом ее экспериментальные значения для сополимеров, полученных при одной концентрации ОПЦ-агента и разных составах мономерной смеси, ложатся на одну прямую (рис. 3.57а).



**Рис. 3.57.** Зависимости  $M_n$  (а) и  $M_w/M_n$  (б) сополимеров, полученных в присутствии ТК (1–3, 7–9) и БК (4–6) от конверсии. Объемное отношение ВА : БА = 75 : 25 (1, 4, 7), 50 : 50 (2, 5, 8) и 25 : 75 (3, 6, 9);  $[TK]_0 = [BK]_0 = 10^{-1}$  моль/л (1–6),  $[TK]_0 = 10^{-2}$  моль/л (7–9);  $[ДАК]_0 = 10^{-3}$  моль/л; 80°C.

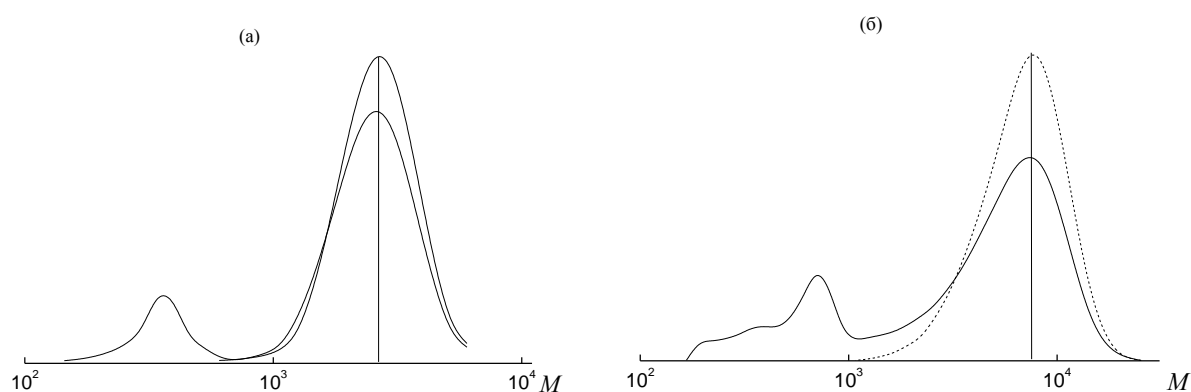
Значения коэффициента полидисперсности низкие, они уменьшаются на начальных конверсиях, а на средних и глубоких конверсиях составляют 1.14–1.19 (рис. 3.57б). Полученные результаты показывают, что сополимеризация ВА и БА в присутствии тритиокарбонатов во всем изученном интервале составов мономерной смеси протекает по псевдоживому механизму и позволяет получать узкодисперсные сополимеры заданной ММ.

Таким образом, в отличие от мономерной пары ВА – стирол в исследуемой системе ВА–БА удастся довести процесс до существенно более высоких конверсий, при этом образуется узкодисперсный сополимер, содержащий заметное количество ВА (см. ниже).

Для исследуемых систем мы посчитали полезным установить механизм наращивания полимерной цепи, т.е. положение тритиокарбонатной группы в макромолекуле, используя методику, подробно описанную в п. 3.1 – прогревание полимера в инертном растворителе при 80°C в течение 24 ч со стократным избытком инициатора ДАК.

На рис. 3.58 представлены кривые ГПХ сополимеров, полученных на предельных конверсиях из объемного соотношения ВА : БА = 75:25 (а) и 25:75 (б) в присутствии БК, до (кривая 1) и после (кривая 2) прогрева с ДАК. После нагревания сополимера, полученного из смеси с избытком ВА (рис. 3.58а), с инициатором наиболее вероятная ММ основной моды практически не изменилась, однако на кривой ГПХ появилась вторая низкомолекулярная мода (кривая 2) с  $M_{\text{пик}} \sim 340$ . Возникновение низкомолекулярных соединений возможно либо за счет рекомбинации радикалов инициатора, либо вследствие образования нового ОПЦ-агента R-S-C(=S)-S-X (реакции 3.IV и 3.V, п. 3.1). Однако их ММ ниже массы низкомолекулярного пика на хроматограмме и составляют 136 и 267 соответственно. Тогда, это означает, что рост цепи идет в два конца, но неравномерно, и тритиокарбонатная группа располагается не в центре цепи. Можно предположить, что это произошло вследствие того, что в образовавшемся из полиОПЦ1 полимерном ОПЦ-агенте  $P_n-S-C(=S)-S-P_m$  полимерные заместители различаются по своей длине, и заместитель с низкой степенью полимеризации (1–2 звена) является худшей уходящей группой, чем заместитель с более высокой степенью полимеризации.

Аналогичный эксперимент проводили с сополимером, синтезированным из смеси с избытком БА (рис. 3.58б).



**Рис. 3.58.** Кривые ГПХ сополимеров ВА и БА, полученных в присутствии БК из объемного соотношения ВА : БА = 75 : 25 (а) и 25 : 75 (б), до (1) и после (2) прогрева с ДАК при 80°C.

Видно, что после прогрева сополимера с ДАК положение пика основной моды практически не изменилось, однако она стала асимметричной, и появилась широкая низкомолекулярная мода, представляющая собой суперпозицию нескольких пиков

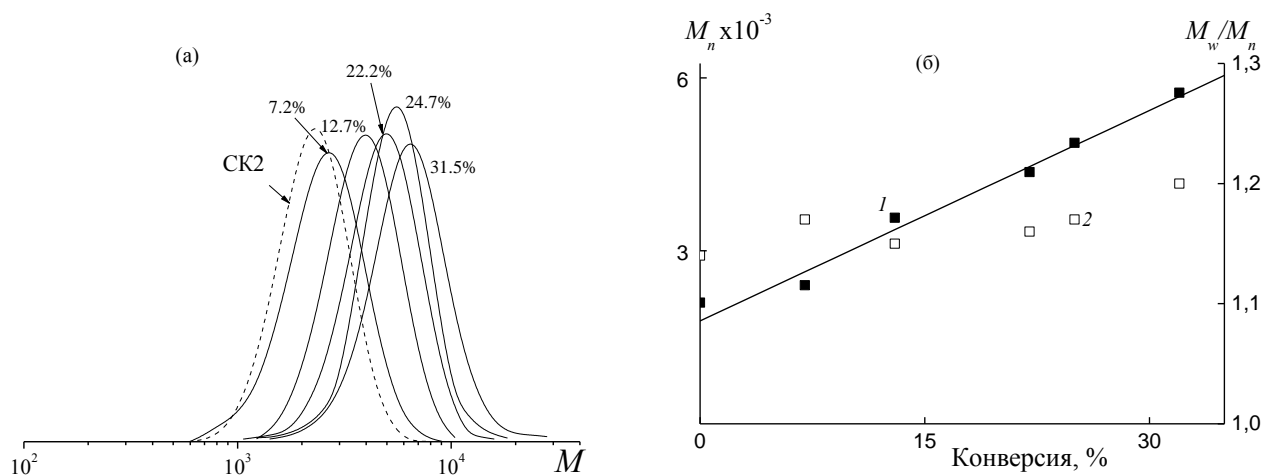
(кривая 2) с  $M_{\text{пик}} \sim 200\text{--}400$  и 700. Таким образом, и в этом случае тритиокарбонатная группа не располагается в центре цепи, хотя и не является концевой. ММ основного пика в низкомолекулярной области выше, чем в случае полимера, полученного с избытком ВА в мономерной смеси, что хорошо коррелирует с различием в эффективности БК в полимеризации ВА и БА.

Сополимер, выделенный из реакционной среды, при введении в новую порцию сомономеров любого состава, содержащую радикальный инициатор, должен обеспечить реализацию псевдоживого механизма; при этом из-за значительного различия в активности мономеров в любом случае будет образовываться блок-градиентный сополимер. Поскольку наши исследования показали, что наращивание цепи по обе стороны от тритиокарбонатной группы протекает неравномерно, то строение блок-сополимера должно быть близким к диблочному, а не триблочному, как это можно было бы ожидать в случае использования симметричного низкомолекулярного тритиокарбоната.

В настоящей работе мы синтезировали сополимер на основе БК из мономерной смеси, обогащенной менее активным мономером (ВА : БА = 75 : 25 об.%; см. главу 2) и использовали его в качестве полимерного ОПЦ-агента (СК2,  $M_n=2100$  и  $M_w/M_n=1.14$ ) в концентрации  $10^{-1}$  моль/л в мономерной смеси того же состава, содержащей  $10^{-3}$  моль/л ДАК.

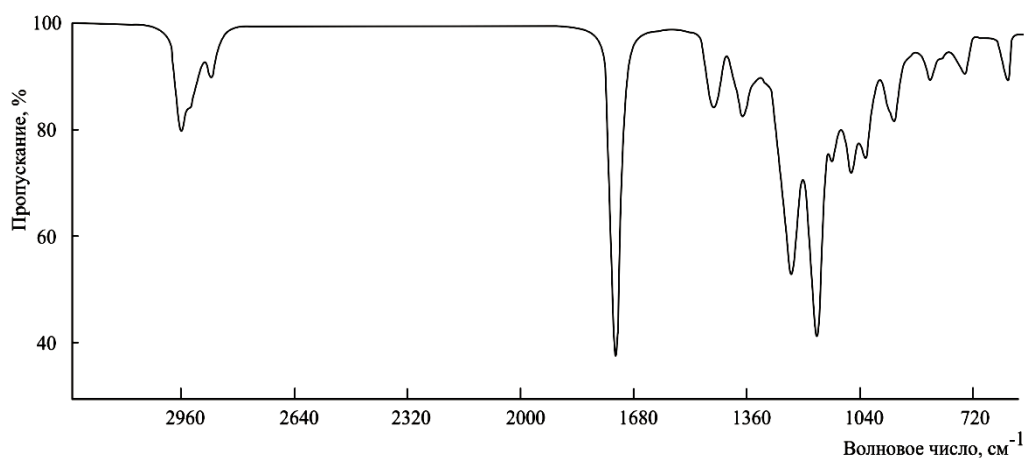
На рис. 3.59а приведены кривые ГПХ сополимеров, полученных при полимеризации смеси ВА и БА в присутствии СК2; для сравнения дана кривая ГПХ исходного полимерного ОПЦ-агента. Видно, что СК2 полностью расходуется уже на начальных конверсиях: на это указывает унимодальность кривых ГПХ “выросшего” сополимера. Это означает, что эффективность полиОПЦ2 в полимеризации заметно выше, чем низкомолекулярного ОПЦ-агента (по крайней мере, БК) и полиОПЦ1. Данный факт согласуется с известными литературными данными об эффективности полимерных ОПЦ-агентов и подробно рассмотрен в [161, 162, 164, 188, 193]. С ростом конверсии кривые ГПХ последовательно сдвигаются в область высоких ММ.

$M_n$  образующихся в этих условиях сополимеров линейно возрастает с увеличением конверсии (рис. 3.59б); при этом значения  $M_w/M_n$  выделенных продуктов практически не изменяются в ходе процесса и остаются низкими (менее 1.2).



**Рис. 3.59.** а: кривые ГПХ исходного СК2 и сополимеров, образовавшихся в его присутствии при сополимеризации ВА (75 об. %) и БА (25 об. %) в массе; б: конверсионные зависимости  $M_n$  и  $M_w/M_n$  сополимеров, образующихся в этой системе.  $[СК2]_0 = 10^{-1}$ ,  $[ДАК]_0 = 10^{-3}$  моль/л,  $T = 80^\circ\text{C}$ .

Состав сополимеров определяли количественным анализом ИК-спектров их пленок, сформированных из раствора в ацетоне; типичный спектр приведен на рис. 3.60.



**Рис. 3.60.** ИК-спектр сополимера ВА и БА, полученный из мономерной смеси ВА : ВА= 25 : 75 об.% при конверсии  $\sim 39\%$ .

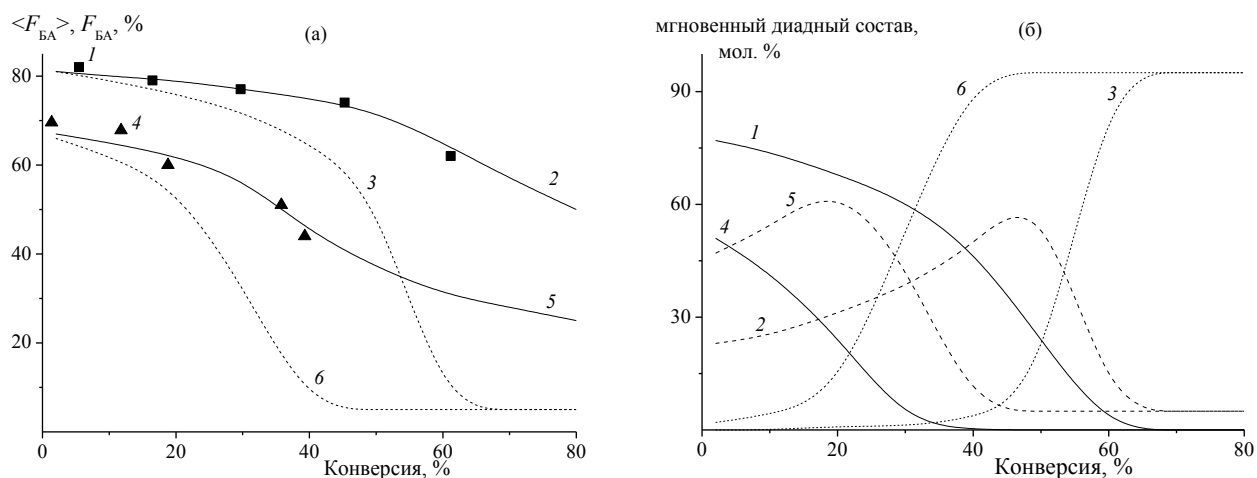
Для расчетов использовали соотношение интенсивностей полос  $1225\text{ см}^{-1}$  (ВА) и  $738\text{ см}^{-1}$  (БА); состав сополимера определяли по формуле:

$F_{\text{БА}} = ((I_{1225}/I_{738}) - 13.492)/(-0.114)$ , где  $F_{\text{БА}}$  – содержание звеньев БА в сополимере в мол. %,  $I_{1225}$  и  $I_{738}$  интенсивность соответствующих полос спектра.

Константы сополимеризации были рассчитаны по методу Келена-Тьюдоша [194] на основании данных о составе сополимеров, они составили:  $r_{\text{ВА}} = 0.01 \pm 0.06$ ,



$r_{BA}=5.38\pm 0.06$ . Эти значения хорошо согласуются с литературными данными, полученными в обычной радикальной сополимеризации этих мономеров [195-197].



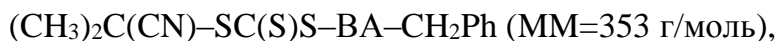
**Рис. 3.61.** Конверсионные зависимости (а) среднего состава сополимера: эксперимент (1, 4) и расчет (2, 5) и теоретического мгновенного состава сополимера (3, б); (б) мгновенного диадного состава: БА–БА (1, 4), БА–ВА (2, 5) и ВА–ВА (3, б). Мольное соотношение ВА : БА = 60.8 : 39.2 (1–3), 82.3 : 17.7 % (4–6).

Определенные экспериментально значения активности мономеров позволяют рассчитать конверсионное изменение средней и мгновенной мольной доли мономеров в сополимере (рис. 3.61а) и мгновенного диадного состава (рис. 3.61б). Видно, что БА быстро расходуется в ходе сополимеризации: чем ниже его содержание в мономерной смеси, тем раньше по конверсии происходит его исчерпание. Следствием этого является образование композиционно неоднородного сополимера в условиях классического радикального процесса и композиционно однородного градиентного сополимера в условиях ОПЦ- сополимеризации.

Согласно анализу положения тритиокарбонатной группы в цепи, основным продуктом реакции при сополимеризации ВА и БА в присутствии БК является полиОПЦ<sub>2</sub>, однако степень полимеризации заместителей по обе стороны от тритиокарбонатной группы заметно различается. Поскольку внедрение мономеров в цепь происходит в той части заместителей, которыми они присоединены к тритиокарбонатному фрагменту, то на начальных конверсиях происходит быстрое вхождение в макромолекулу более активного БА, при этом его концентрация в реакционной смеси уменьшается с бóльшей скоростью, чем ВА. В результате возникающего концентрационного преимущества с ростом конверсии увеличивается

доля присоединяющихся к растущим макрорадикалам звеньев ВА (рис. 3.61) и полученный сополимер в основной его части, относящейся к полимерному заместителю, имеет градиентную структуру, в которой содержание звеньев БА плавно уменьшается от конца макромолекулы к тритиокарбонатной группе.

Природа олигомерного заместителя, как и причина его возникновения, являются отличительной чертой рассматриваемой системы, выделяющей ее из ряда рассмотренных выше систем, в которых рост цепи идет относительно в равной мере по двум направлениям от тритиокарбонатной группы. Предположительная структура этого заместителя может быть оценена, принимая во внимание результаты эксперимента с ДАК, условия роста цепи при исследованных составах мономерной смеси и устойчивость радикалов, образующихся на самых начальных стадиях процесса. Как показали данные ГПХ анализа продуктов взаимодействия сополимера, полученного из смеси, обогащенной ВА (75 об.% или 82.3 мол.%), при неизменном положении основного пика появляется пик, соответствующий ММ~340. Рассмотрев возможные структуры, можно обнаружить, что наиболее отвечающим экспериментальным фактам вариантом является тритиокарбонат, имеющий в качестве заместителей остаток ДАК и аддукт бензильного радикала (или радикала, образующего при распаде ДАК) с ВА:



Низкомолекулярные радикалы, заканчивающиеся звеном ВА, вероятно, являются настолько плохо уходящими группами, что в случае их возникновения на начальных стадиях сополимеризации рост цепи в данном направлении блокируется. Высокая вероятность их появления в составе полиОПЦ1 не является неожиданной, если учесть, что константа передачи цепи  $S_n$  на тритиокарбонаты для ВА превосходит БА, а вероятность образования одиночного звена ВА при данном соотношении мономеров максимальная. Поэтому радикалы, возникающие при распаде ДАК, или бензильные радикалы, отщепляющиеся при фрагментации Int1 и реиницирующие полимеризацию, преимущественно присоединяют звено ВА, и образовавшийся радикал с высокой константой передачи цепи на БК присоединяется по связи  $\text{C}=\text{S}$ , после чего данное направление роста цепи блокируется.

Несколько иная картина наблюдается при обратном соотношении мономеров в исходной смеси (25 об.% или 34 мол.% ВА). В этом случае велика вероятность

образования последовательностей из нескольких звеньев БА, и “блокирующие” заместители могут иметь следующее строение  $-\text{BA}(\text{BA})_n-\text{CH}_2\text{Ph}$  и  $-\text{BA}(\text{BA})_n-(\text{CN})\text{C}(\text{CH}_3)_2$ , а соответствующие продукты взаимодействия с избытком ДАК:

$(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{CN})-\text{SC}(\text{S})\text{S}-\text{BA}-(\text{BA})_n-\text{CH}_2\text{Ph}$  (ММ=481 г/моль при  $n=1$ , 609 при  $n=2$  и 737 при  $n=3$ ),

$(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{CN})-\text{SC}(\text{S})\text{S}-\text{BA}-(\text{BA})_n-(\text{CN})\text{C}(\text{CH}_3)_2$  (ММ=458 г/моль при  $n=1$ , 586 при  $n=2$  и 714 при  $n=3$ ).

ММ таких структур совпадает с диапазоном ММ низкомолекулярных пиков на хроматограммах (рис. 3.58). Таким образом, все радикалы с невысокой ММ (до  $\sim 700$ ), заканчивающиеся звеном ВА, являются, по-видимому, настолько плохо уходящими группами в полимеризации с ОПЦ, что блокируют рост цепи. При достаточном их количестве весь полиОПЦ оказывается рано или поздно заблокированным (а это так, поскольку в эксперименте с ДАК мы не наблюдали образование пика с ММ вдвое меньшей, чем у исходного полимера), и далее обмен происходит только между высокомолекулярными радикалами, которые обеспечивают рост цепи только в одну сторону.

Следовательно, структуру макромолекул, образующихся в ОПЦ-сополимеризации ВА и БА можно условно представить следующим образом:

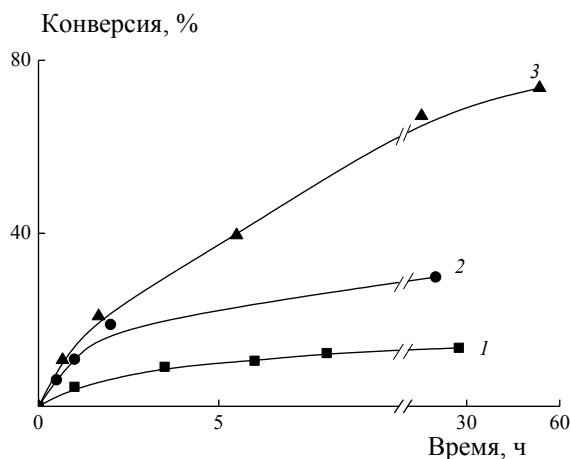


Трикарбоксилатная группа – , олигомерный заместитель – , БА – темные фрагменты, ВА – светлые фрагменты рисунка.

### 3.3.4. Закономерности ОПЦ-сополимеризации винилацетата с *трет*-бутилакрилатом

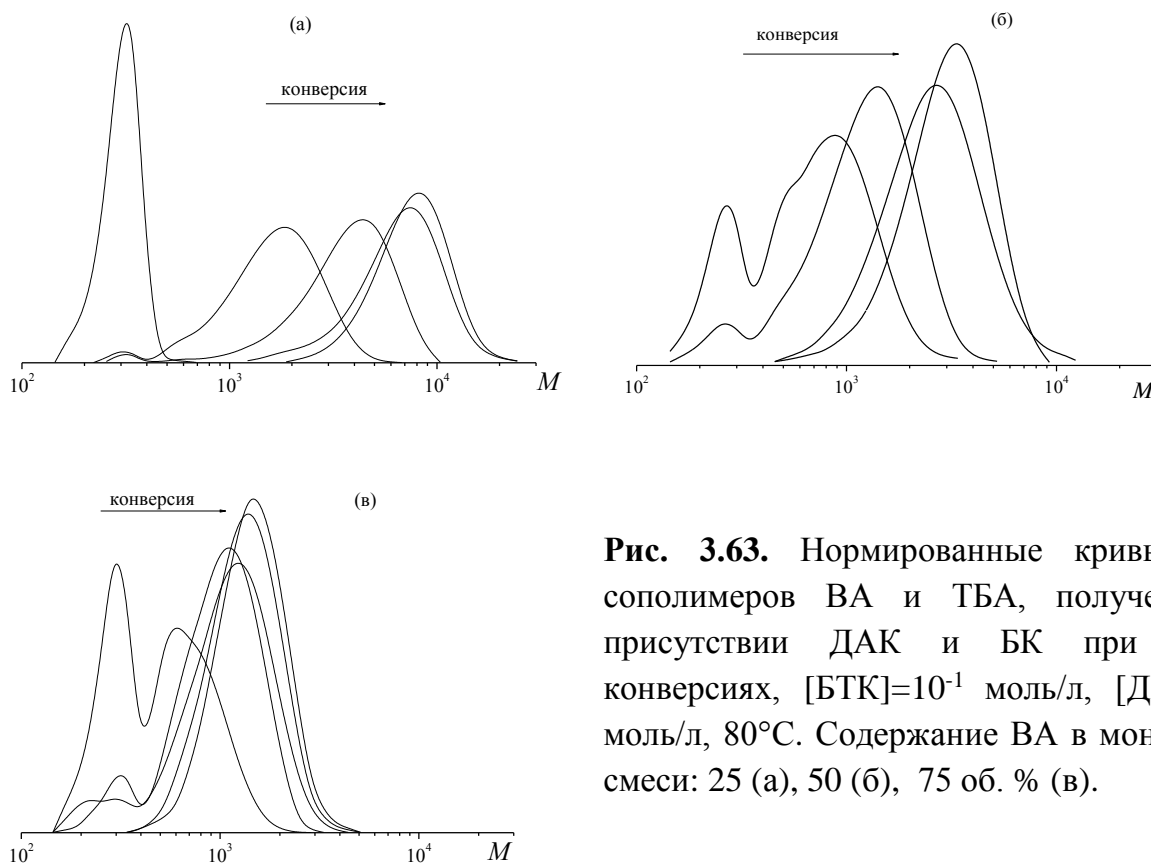
Из общих соображений следует ожидать, что закономерности ОПЦ-сополимеризации ВА с ТБА не будут отличаться от описанных выше закономерностей ВА с БА, поскольку реакционная способность обоих мономеров близкая [167], и как было показано выше (п.3.1 и п.3.2) близкими оказались закономерности ОПЦ-сополимеризации стирола с БА и ТБА. Рассмотрим полученные результаты.

С увеличением содержания ВА в мономерной смеси общая скорость полимеризации и предельно достижимая суммарная конверсия мономеров понижаются (рис. 3.62). Стоит отметить, что в целом сополимеризация ВА и ТБА под действием БК протекает медленнее по сравнению с сополимеризацией ВА и БА. Например, за 24 ч полимеризации мономерной смеси, содержащей 50 или 75 об. % ТБА, выход сополимера составляет 30 и 68 %, соответственно; эта же конверсия мономеров достигается в сополимеризации ВА и БА за 8 – 12 ч. Стоит отметить, что при дальнейшем понижении содержания ТБА в мономерной смеси (25 об. %) скорости в обеих системах оказываются практически одинаковыми. Можно предположить, что реакционная способность БА в сополимеризации с ВА несколько выше, чем у ТБА, что и приводит к повышению средней константы роста и увеличению скорости процесса.



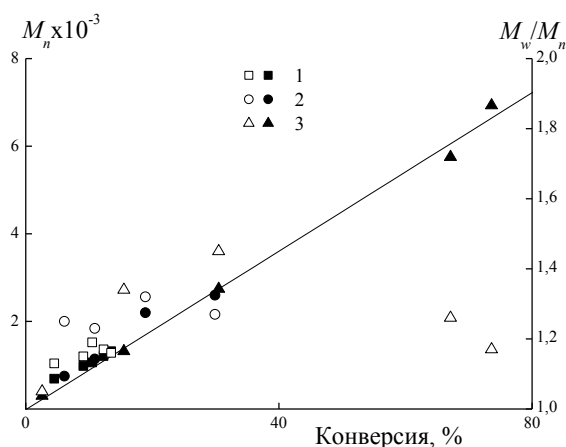
**Рис. 3.62.** Зависимости суммарной конверсии мономеров от времени в сополимеризации ВА с ТБА, инициированной ДАК ( $10^{-3}$  моль/л) в присутствии БК ( $10^{-1}$  моль/л) при  $80^{\circ}\text{C}$ . Содержание ТБА в мономерной смеси (об. %): 25 (1), 50 (2) и 75 (3).

Для этих же систем было исследовано конверсионное изменение молекулярно-массовых характеристик образующихся сополимеров (рис. 3.63 и 3.64). Кривые ГПХ сополимеров (рис. 3.63), выделенных на ранних конверсиях, как и для системы ВА – БА – БК, оказались тримодальными: мода 1 ( $M_{\text{пика}} \sim 300$ ) отвечает БК, мода 2 – олигомеру с  $M_{\text{пика}} \sim 500 - 600$ . По ходу процесса положение обеих мод не изменяется, их площадь уменьшается и появляется мода 3, площадь которой с ростом конверсии увеличивается, и она последовательно сдвигается в область высоких ММ. При уменьшении доли ТБА в исходной мономерной смеси, как и в предыдущем случае, переход к унимодальному ММР происходит быстрее.



**Рис. 3.63.** Нормированные кривые ГПХ сополимеров ВА и ТБА, полученных в присутствии ДАК и БК при разных конверсиях,  $[БТК]=10^{-1}$  моль/л,  $[ДАК]=10^{-3}$  моль/л,  $80^{\circ}\text{C}$ . Содержание ВА в мономерной смеси: 25 (а), 50 (б), 75 об. % (в).

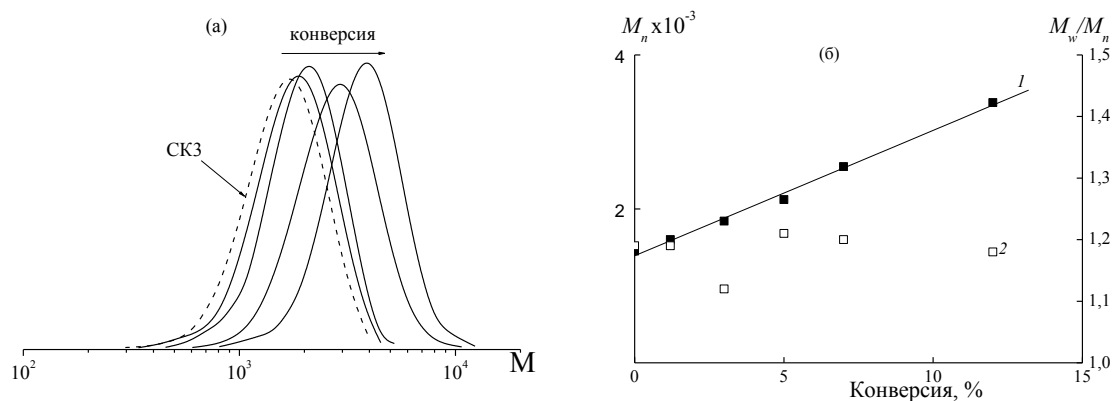
Во всех исследованных системах  $M_n$  основного продукта реакции (мода 3 – полиОПЦ2) линейно растет с конверсией, а экспериментальные значения  $M_n$  для сополимеров, полученных из разных составов мономерной смеси, ложатся на одну прямую (рис. 3.64).



**Рис. 3.64.** Зависимость  $M_n$  и  $M_w/M_n$  от конверсии для сополимеров, полученных при сополимеризации ВА с ТБА в массе, инициированной ДАК, в присутствии БК,  $[ДАК]=10^{-3}$  моль/л,  $[БК]=10^{-1}$  моль/л,  $80^{\circ}\text{C}$ . Содержание ВА в мономерной смеси (об. %): 25 (1), 50 (2) и 75 (3).

Полученные результаты показывают, что в указанных условиях сополимеризация ВА и ТБА протекает по псевдоживому механизму и позволяет получать узкодисперсные сополимеры заданной ММ.

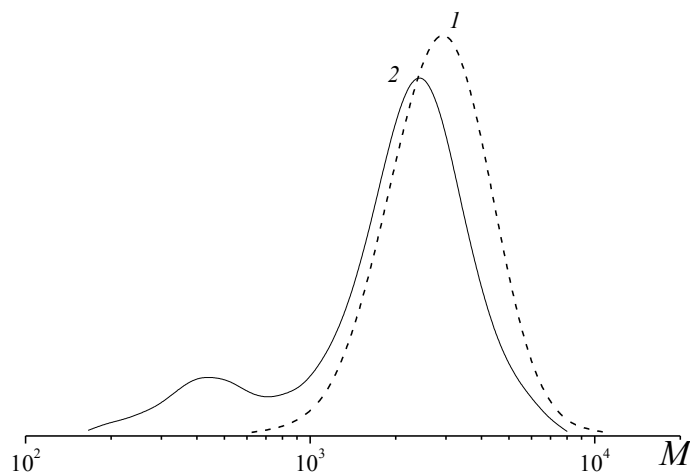
Естественно было ожидать, что сополимер, выделенный из реакции и добавленный к свежей порции сомономеров и инициатора, будет выполнять функцию полимерного ОПЦ-агента. Мы синтезировали такой сополимер из мономерной смеси, содержащей 75 об. % ВА (СКЗ,  $M_n=1450$  и  $M_w/M_n=1.19$ ; см. Главу 2), и добавили его в концентрации  $10^{-1}$  моль/л к мономерной смеси того же состава, содержащей  $10^{-3}$  моль/л ДАК, и провели сополимеризацию при  $80^\circ\text{C}$ . На рис. 3.65а приведены кривые ГПХ полученных сополимеров; для сравнения дана кривая ГПХ СКЗ. Как и ожидалось, кривые ГПХ “выросшего” сополимера оказываются унимодальными, т.е. СКЗ полностью расходуется в ходе процесса и является эффективным полиОПЦ-агентом. С ростом конверсии кривые ГПХ последовательно сдвигаются в область высоких ММ. При этом  $M_n$  линейно возрастает с повышением конверсии (рис. 3.65б); существенно, что прямая отсекает на оси ординат отрезок, равный по величине значению  $M_n$  исходного полиОПЦ-агента, подтверждая высокую эффективность СКЗ в сополимеризации. Значения коэффициента полидисперсности остаются низкими и лежат в интервале 1.18 – 1.20.



**Рис. 3.65.** а: кривые ГПХ СКЗ и сополимеров, образовавшихся в его присутствии при сополимеризации ВА (75 об. %) и ТБА (25 об. %) в массе; б: конверсионные зависимости  $M_n$  и  $M_w/M_n$  сополимеров, образующихся в этой системе.  $[\text{СКЗ}]_0 = 10^{-1}$ ,  $[\text{ДАК}]_0 = 10^{-3}$  моль/л,  $T = 80^\circ\text{C}$ .

Можно было бы предположить, что в исследуемых системах тритиокарбонатная группа также располагается асимметрично центру цепи, как и в сополимерах ВА и БА.

Это соображение было проверено на примере сополимера, полученного из мономерной смеси с объемным соотношением ВА : ТБА = 75 : 25. На рис. 3.66 приведены кривые ГПХ сополимера до (кривая 1) и после (кривая 2) прогревания со стократным мольным избытком ДАК.



**Рис. 3.66.** Кривые ГПХ сополимера ВА и ТБА, полученного в присутствии БК из объемного соотношения ВА : ТБА = 75 : 25 до (1) и после (2) прогревания с ДАК при 80°C.

После нагревания сополимера с инициатором наиболее вероятная ММ основной моды практически уменьшилась на ~400, одновременно на кривой ГПХ появилась вторая низкомолекулярная мода (кривая 2) с  $M_{\text{пик}} \sim 450$ . В соответствии с приведенными выше рассуждениями, рост цепи идет в два конца, однако неравномерно, и тритиокарбонатная группа располагается ближе к одному из концов.

Таким образом, закономерности образования сополимеров ВА и ТБА близки к закономерностям образования сополимеров ВА и БА. При этом независимо от состава исходной мономерной смеси на предельных конверсиях образуется градиентный сополимер, в котором полимерный заместитель, имеет градиентную структуру, и содержание звеньев акрилата плавно уменьшается от конца макромолекулы к тритиокарбонатной группе, а олигомерный заместитель содержит 2 – 5 звеньев и звеном ВА присоединен к тритиокарбонатной группе:



### 3.3.5. Гидролиз синтезированных сополимеров винилацетата и бутилакрилатов

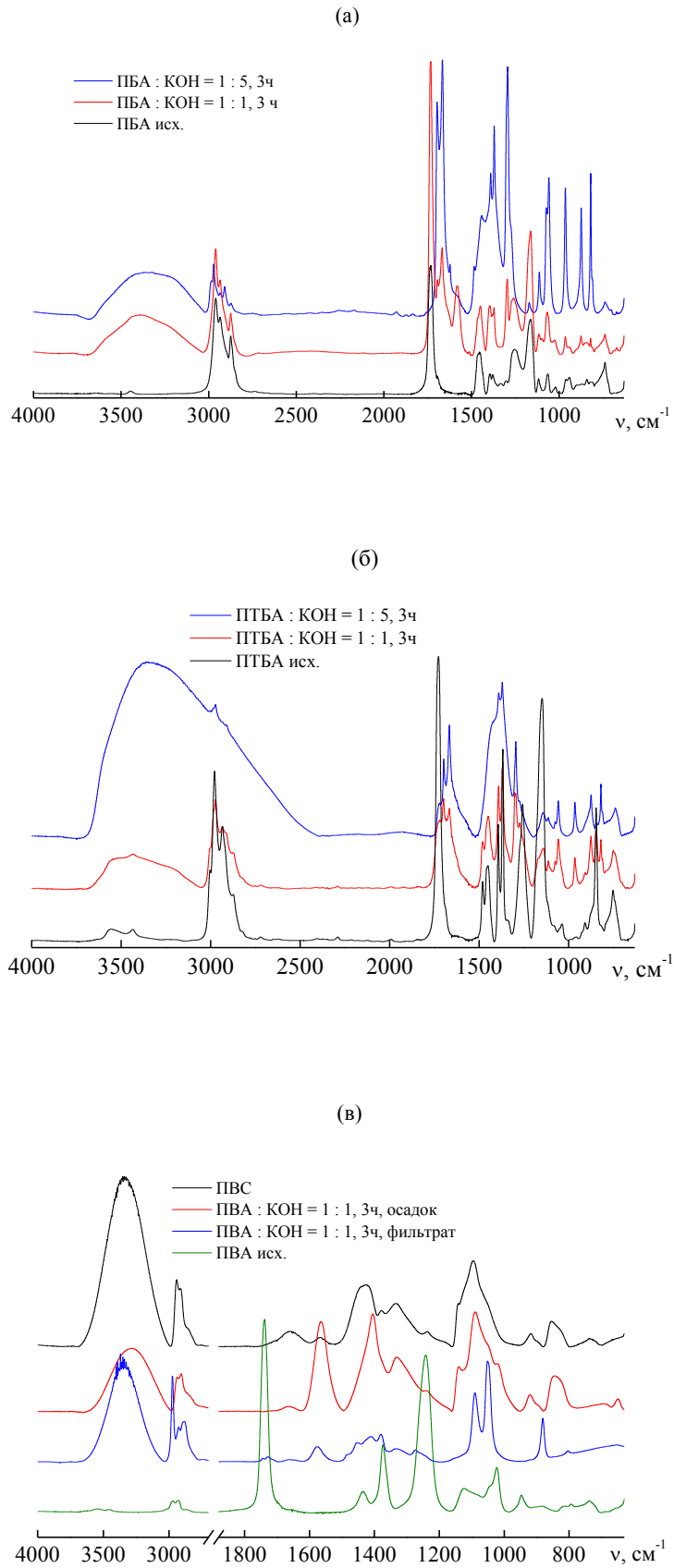
Хорошо известно, что гидролиз ПВА в щелочной среде позволяет получить ПВС, степень содержания в котором остаточных звеньев ВА может составлять 5 – 10%. Можно было предположить, что для полученных сополимеров ВА с бутилакрилатами можно найти условия их химической модификации в амфифильные сополимеры винилового спирта и бутилакрилата.

На первом этапе был изучен щелочной гидролиз гомополимеров, синтезированных ОПЦ-полимеризацией – ПВА, ПБА и ПТБА. Для этого готовили 20%-ный раствор КОН в этаноле и раствор гомополимеров в этаноле. Затем к раствору полимеров добавляли раствор щелочи в двух соотношениях 1 : 1 и 1 : 5 (мольное отношение функциональных групп полимера и щелочи) и методом ИК-спектроскопии исследовали кинетику гидролиза через 1, 2 и 3 ч после смешения. Оказалось, что для всех гомополимеров вид ИК-спектра уже после 1 ч гидролиза перестает изменяться, при этом для полиакрилатов и ПВА протекание гидролиза и структура конечных продуктов различаются. На рис. 3.67 приведены ИК-спектры гомополиакрилатов до и после 3ч гидролиза.

При смешении этанольных растворов ПБА (рис. 3.67а) или ПТБА (рис. 3.67б) с эквимольным раствором щелочи или его избытком раствор остается гомогенным, однако вид ИК-спектра изменяется.

При соотношении КОН : полимер = 1 : 1 после 3ч гидролиза полоса поглощения валентных колебаний  $\nu_{C=O} = 1733 \text{ см}^{-1}$  сохраняется в спектре, и одновременно появляются полосы поглощения при 1668, 1580,  $\text{см}^{-1}$ , характерные для карбоксилатных групп, связанных водородной связью. Кроме того, появление полосы поглощения при 1296  $\text{см}^{-1}$  и увеличение относительной интенсивности полосы при 1060  $\text{см}^{-1}$  свидетельствуют об образовании нового типа валентных связей С–О. В области поглощения колебаний СН-групп в ИК-спектре ПБА (рис. 3.67а) заметные изменения наблюдаются для деформационных колебаний: полоса при 1460  $\text{см}^{-1}$  разделяется на две с максимумами при 1466 и 1450  $\text{см}^{-1}$ , кроме того, появляется полоса поглощения при 1380  $\text{см}^{-1}$ , что свидетельствует о появлении новых связей при атоме С или/и деструкции основной цепи. В ИК-спектре ПТБА (рис. 3.67б), имеющего изначально в своем составе СН<sub>3</sub>-группы, изменения также присутствуют: изменяется соотношение интенсивностей полос поглощения при 1460  $\text{см}^{-1}$  и изменяется контур полос при 1390 и 1367  $\text{см}^{-1}$ .



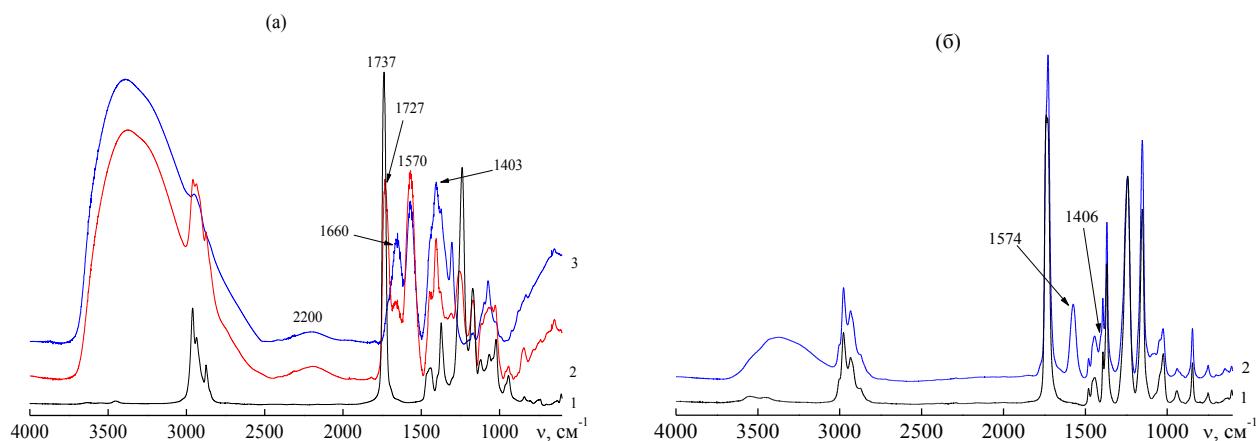


**Рис. 3.67.** ИК-спектры гомополимеров до и после щелочного гидролиза в растворе этанола: (а) ПБА, (б) ПТБА, (в) ПВА.

При гидролизе более концентрированным раствором щелочи через 3ч сложноэфирные группы акрилатов практически полностью гидролизуются: присутствие полос поглощения  $\nu_{C=O}=1733\text{ см}^{-1}$  в ИК-спектре ПБА не регистрируется, а в ИК-спектре ПТБА эта полоса сохраняется в виде плеча. В области поглощения СН-связей изменения затрагивают и область поглощения валентных колебаний: в ИК-спектре ПБА после гидролиза регистрируются полосы при 2980, 2970, 2909  $\text{см}^{-1}$  в отличие от исходного спектра с полосами поглощения СН-связей при 2960, 2930 и 2870  $\text{см}^{-1}$ .

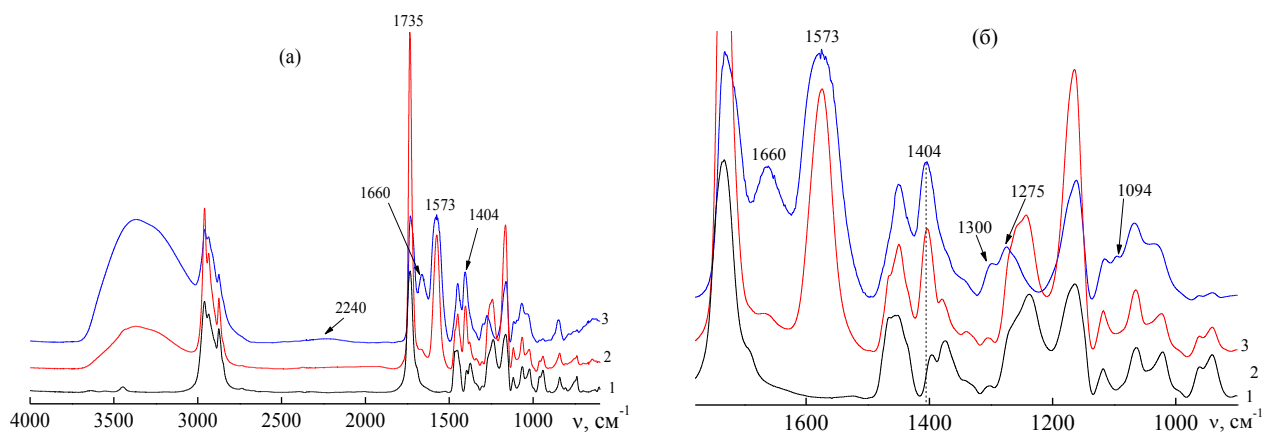
В спиртовом растворе ПВА, в отличие от ранее рассмотренных акрилатов, независимо от количества добавленной щелочи сразу же образуется осадок. Анализ фильтрата и осадка показывает, что в осадок выпадает ПВС как конечный продукт гидролиза, а в растворе остается фракция смешанного состава, резко отличающаяся по структуре как от исходного ПВА, так и от продукта его гидролиза – ПВС (рис. 3.67в); также для сравнения приведен ИК-спектр ПВС. При увеличении концентрации щелочи скорость гидролиза ПВА возрастает.

На рис. 3.68 приведены ИК-спектры исходных сополимеров ВА с БА (рис. 3.68а) и ВА с ТБА (рис. 3.68б), полученных из мономерной смеси, содержащей 75 об. % ВА, и этих же сополимеров после щелочного гидролиза в течение 3 ч при комнатной температуре и разной концентрации щелочи.



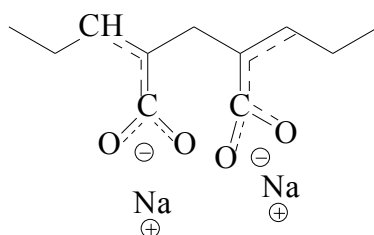
**Рис. 3.68.** ИК-спектры сополимеров ВА/БА (а) и ВА/ТБА (б), полученных из мономерной смеси, содержащей 75 об. % ВА, до и после 3 ч щелочного гидролиза в растворе этанола: а) исходный сополимер (1), сополимер после гидролиза эквимольным количеством щелочи (2), избытком щелочи (3); б) исходный сополимер (1), сополимер после гидролиза избытком щелочи (2).

Аналогично гомополимерам, гидролиз протекает полностью только в концентрированном растворе щелочи, при этом в ИК-спектре перестает регистрироваться полоса поглощения C=O сложноэфирных групп при  $\sim 1740 \text{ см}^{-1}$ . Гидролиз в слабощелочной среде проходит с образованием только ионной формы карбоновой кислоты (полоса поглощения при  $1574$  и плечо полосы при  $1406 \text{ см}^{-1}$ ). Как и в случае гомополимеров, гидролиз протекает в течение 1 ч, дальнейшее увеличение времени или температуры на степень гидролиза влияет незначительно. При увеличении концентрации щелочи гидролиз сополимеров протекает до образования карбоновой кислоты в ионной и димерной форме, чему в ИК-спектрах соответствуют максимумы при  $1570$  и  $1403 \text{ см}^{-1}$  и при  $2200$  и  $1660 \text{ см}^{-1}$  соответственно.

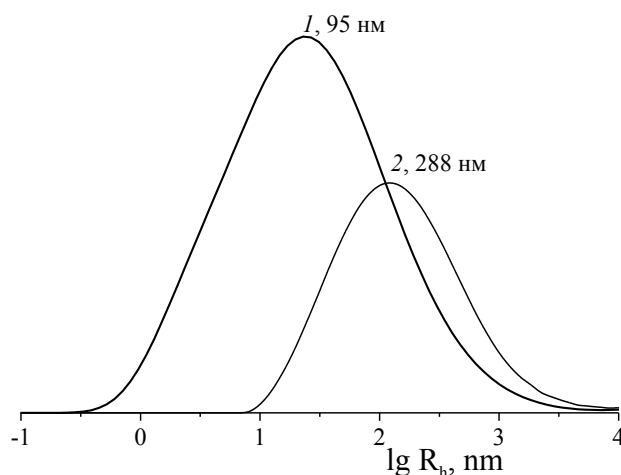


**Рис. 3.69.** ИК-спектры (а) и их фрагменты (б) для сополимера ВА/БА, полученного из мономерной смеси, содержащей 25 об. % ВА, до и после 3 ч щелочного гидролиза в растворе этанола: исходный сополимер (1), сополимер после гидролиза эквимолярным количеством щелочи (2), избытком щелочи (3).

При увеличении содержания БА в сополимере (рис. 3.69) в результате гидролиза, кроме полос поглощения, соответствующих ионной и димерной форме карбоновой кислоты, в спектре регистрируются полосы поглощения с максимумами при  $1300$ ,  $1275$ ,  $1094 \text{ см}^{-1}$ . Можно предположить, что в этом случае происходит образование псевдоциклических структур:



Основываясь на данных исследования гидролиза, мы синтезировали градиентные сополимеры ВА с БА из смесей состава БА/ВА = 75/25 и 25/75 об. % с  $M_n = 8000$  и  $M_w/M_n = 1.20$  и с  $M_n = 1300$  и  $M_w/M_n = 1.15$ , соответственно, и провели их щелочной гидролиз в избытке щелочи. При гидролизе сополимеры выделялись в отдельную фазу, после чего их отфильтровывали, промывали этанолом до нейтрального значения рН промывных вод и высушивали в вакууме. Полученные сополимеры легко растворяются в воде, при этом оказалось, что 2 % растворы полученных продуктов в воде образуют агрегаты, размер которых возрастает с увеличением ММ полимера и содержанием в нем БА. Исходя из того, что концы цепей в обоих сополимерах были обогащены звеньями БА, а средний гидродинамический радиус агрегатов превышает контурную длину макромолекул более чем на порядок, можно предположить, что это цилиндрические мицеллы или везикулы (рис. 3.70).



**Рис. 3.70.** Зависимость амплитуды рассеянного света от среднего гидродинамического радиуса для 2% раствора гидролизованных сополимеров ВА и БА в бидистиллированной воде: 1 – ВА/БА = 75/25, 2 – ВА/БА = 25/75 об. %.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Настоящая работа посвящена исследованию общих закономерностей образования сополимеров из мономеров винилового ряда разной активности (стирол – *n*-бутилакрилат, стирол – *трет*-бутилакрилат, стирол – *n*-бутилакрилат – *трет*-бутилакрилат, стирол – акриловая кислота, стирол – винилацетат, *n*-бутилакрилат – винилацетат и *трет*-бутилакрилат – винилацетат) в условиях полимеризации с обратимой передачей цепи под действием симметричных тритиокарбонатов.

На момент постановки работы было известно, что тритиокарбонаты в большинстве случаев не вызывают заметного замедления полимеризации, они применимы для широкого круга мономеров, а закономерности ОПЦ-гомополимеризации трех из пяти использованных мономеров были изучены ранее в работах нашей лаборатории [167]. Несмотря на то, что уже были описаны кинетические закономерности ОПЦ-сополимеризации *n*- и *трет*-бутилакрилата, а также N-винилпирролидона с этими мономерами в присутствии БК, систематического исследования механизма образования сополимеров из мономеров разной активности в условиях неазеотропной ОПЦ-сополимеризации не проводилось.

Из общих соображений при полимеризации в присутствии симметричных тритиокарбонатов  $R-S-C(=S)-S-R$ , т.е. содержащих две одинаковые уходящие группы R, естественно ожидать, что в образующемся полимере тритиокарбонатная группа будет расположена в центре цепи  $P_n-S-C(=S)-S-P_m$  ( $n=m$ ). Многочисленные исследования строения гомополимеров, проведенные также в нашей лаборатории [171], показали, что в большинстве случаев тритиокарбонатный фрагмент хотя и не является концевой группой, но его положение относительно центра макромолекулы зависит как от природы мономера, так и условий синтеза. Если в гомополимере или в сополимере статистического и чередующегося строения расположение тритиокарбонатного фрагмента не является принципиальным, то в сополимере градиентного строения оно имеет большое значение. Это обусловлено тем, что внедрение мономера в полимерную цепь происходит между атомом серы и концевым звеном полимерного заместителя, и строение градиентного сополимера будет зависеть от того, насколько различается длина полимерных заместителей по обе стороны от тритиокарбонатного фрагмента. В том случае, когда степень их полимеризации близка, то состав градиентного сополимера будет изменяться от концов макромолекулы к ее центру: при этом концы

макромолекулы будут обогащены более активным мономером. В том случае, когда степень их полимеризации существенно различается ( $n \gg m$ ), состав градиентного сополимера меняется от одного конца макромолекулы к другому, и менее активный мономер будет концентрироваться ближе к тому концу, где находится тритиокарбонатный фрагмент.

Таким образом, при синтезе градиентного сополимера под действием бифункционального ОПЦ-агента необходимо не только найти условия для получения продукта с заданным составом и молекулярно-массовыми характеристиками, но и установить, как меняется распределение звеньев по цепи (от “головы” к “хвосту” или от концов цепи к ее центру). На этом и были сфокусированы наши исследования.

Мы показали, что при сополимеризации стирола с алкилакрилатами цепь растет достаточно равномерно, а при сополимеризации винилацетата с алкилакрилатами – асимметрично относительно тритиокарбонатного фрагмента. В обоих случаях на предельных конверсиях образуются композиционно-однородные сополимеры, растворимые в органических растворителях, но с разным распределением мономерных звеньев по цепи при одинаковом составе мономерной смеси. Степень градиентности сополимеров стирола с бутилакрилатами, выделенных на высоких конверсиях, резко понижается при содержании стирола в мономерной смеси выше 30 мол.%; для сополимеров винилацетата с бутилакрилатами она сохраняется высокой при любом составе мономерной смеси. Для всех исследованных систем мы нашли условия для проведения контролируемого синтеза сополимеров заданного состава, строения (статистическое, блочное, градиентное) и молекулярно-массовых характеристик.

Выбор винилацетата в качестве сомономера в настоящей работе был неслучайным. К моменту постановки настоящей работы мы не нашли в литературе упоминания об успешном контролируемом синтезе ПВА и его сополимеров методом ОПЦ-полимеризации. Поэтому вначале мы исследовали закономерности ОПЦ-гомополимеризации винилацетата. Оказалось, что основной проблемой, препятствующей получению узкодисперсного высокомолекулярного ПВА, является стабильность образующихся интермедиатов и их участие в реакциях обрыва цепи. Следствием этого является накопление 1) “мертвых” цепей – продуктов обрыва интермедиатов, 2) продуктов, образующихся за счет реакций передачи цепи на мономер и полимер, что приводит со временем к нарушению “живого” механизма процесса. Тем

не менее, нам удалось найти условия, в которых образуется высокомолекулярный ПВА с достаточно узким ММР.

Очевидно, что при проведении сополимеризации винилацетата с другими мономерами эти проблемы сохраняются, и важной задачей становится сведение их к минимуму. Оказалось, что величина разницы в активности со вторым мономером является ключевой с точки зрения доведения процесса до глубоких конверсий с сохранением псевдоживого механизма. Например, стирол на три порядка активнее винилацетата. В результате после его исчерпания мы фактически переходим к гомополимеризации винилацетата, и процесс быстро затухает за счет гибели интермедиатов. При замене стирола на бутилакрилат различие в активностях мономеров уменьшается, и удается найти условия, в которых сополимеризация проходит до высоких конверсий и образуется узкодисперсный сополимер.

Другая важная задача, которую мы решали в данной работе – это контролируемый синтез сополимеров стирола и акриловой кислоты. К ее решению мы подошли с двух сторон. Во-первых, путем проведения сополимеризации стирола и *трет*-бутилакрилата и последующего кислотного гидролиза образующихся сополимеров. Во-вторых, путем сополимеризации стирола и акриловой кислоты в разных условиях – в массе, в полярном растворителе, под действием низкомолекулярного третиокарбоната и олигомерного на основе ПАК. При варьировании этих способов мы не только установили основные закономерности сополимеризации, но и разработали условия синтеза сополимеров стирола и акриловой кислоты одного состава, но с разным распределением звеньев в цепи.

Таким образом, в ходе выполнения работы мы установили закономерности образования сополимеров для разных мономерных пар под действием симметричного третиокарбоната БК, разработали методики направленного синтеза сополимеров разной микроструктуры и синтезировали несколько десятков таких сополимеров разной природы, структуры, состава с заданной молекулярной массой и узким ММР.

Первые проведенные нами исследования показали, что свойства градиентных сополимеров отличаются от свойств статистических и блок-сополимеров; это касается поверхностных характеристик пленок сополимеров стирола и бутилакрилата, а также поверхностно-активных свойств и способности к агрегации сополимеров стирола и акриловой кислоты.

## ВЫВОДЫ

1. Впервые проведено систематическое исследование закономерностей образования сополимеров (стирола–бутилакрилатов, стирола–акриловой кислоты, винилацетата–бутилакрилатов) в присутствии тритиокарбонатов и установлено, что положение тритиокарбонатной группы в цепи зависит от природы мономеров. Во всех системах наблюдается эффективный контроль молекулярно-массовых характеристик сополимеров.
2. Найдены условия для контролируемого синтеза узкодисперсных композиционно-однородных сополимеров, включая амфифильные, заданного состава, молекулярной массы и распределения мономерных звеньев в цепи (статистических, градиентных, блок-градиентных, блок-статистических и блочных).
3. Впервые установлены закономерности полимеризации винилацетата в присутствии тритиокарбонатов и основные причины замедления этого процесса (реакции обрыва с участием интермедиатов), найдены условия для синтеза узкодисперсного поливинилацетата.
4. Установлено влияние микроструктуры цепи и композиционной однородности на физико-химические свойства сополимеров: поверхностную энергию пленок сополимеров стирола и *n*-бутилакрилата, поверхностную активность и способность к агрегации растворов сополимеров на основе стирола и акриловой кислоты.



## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Odian G. Principles of Polymerization (4th ed.). New York: Wiley-Interscience, 2004. 832 p.
2. Matyaszewski K., Davis T.P. Handbook of Radical Polymerization. New Jersey: Wiley & Sons, Inc., Hoboken, 2002. 936 p.
3. Szwarc M. 'Living' Polymers // Nature. 1956. V. 178. P. 1168–1169.
4. Higashimura T., Kishiro O. Possible formation of living polymers of *p*-methoxystyrene by iodine // Polymer Journal. 1977. V. 9. P. 87–93.
5. Hérisson J.L., Chauvin Y. Catalyse de transformation des oléfines par les complexes du tungstène. II. Télomérisation des oléfines cycliques en présence d'oléfinés acycliques // Die Makromolekulare Chemie. 1971. V. 141 P. 161–176.
6. Grubbs R.H., Tumas W. Polymer Synthesis and Organotransition Metal Chemistry // Science. 1989. V. 243. P. 907–915.
7. Otsu T. Role of initiator-transfer agent-terminator (iniferter) in radical polymerizations: Polymer design by organic disulfides as iniferters // Die Makromolekulare Chemie Rapid Communications. 1982. V. 3. P. 127–132.
8. Zaremski M., Plutalova A., Lachinov M., Golubev V. A Concept for Quasiliving Nitroxide-Mediated Radical Copolymerization // Macromolecules. 2000. V. 33. P. 4365–4372.
9. Wang J-S., Matyjaszewski K. Controlled/"living" radical polymerization. Atom transfer radical polymerization in the presence of transition-metal complexes // J. Am. Chem. Soc. 1995. V. 117. P. 5614–5615.
10. Chiefari J., Chong Y.K., Ercole F., Krstina J., Jeffery J., Le T.P.T., Mayadunne R.T.A., Meijs G.F., Moad C.L., Moad G., Rizzardo E., Thang S.H. Living Free-Radical Polymerization by Reversible Addition–Fragmentation Chain Transfer: The RAFT Process // Macromolecules. 1998. V. 31. P. 5559–5562.
11. Смирнов А.И., Дерябина Г.И., Петрова Т.Л. Кинетическое исследование механизма чередующейся сополимеризации малеинового ангидрида с винилфениловым эфиром // Высокомолек. соед. 1981. Сер. А. Т. 23. № 2. С. 407–411.
12. Cowie J.M.G. Principles of Alternating Copolymerization. Springer Science+Business Media, 1985. 293 p.

13. Лавров Н.А., Сивцов Е.В., Николаев А.Ф. Реакционная среда и кинетика полимеризационных процессов. СПб: Синтез, 2001. 94 с.
14. Mayo F., Lewis F. Copolymerization. I. A Basis for Comparing the Behavior of Monomers in Copolymerization; The Copolymerization of Styrene and Methyl Methacrylate // J. Am. Chem. Soc. 1944. V. 66. P. 1594–1601.
15. Hsieh H., Quirk R. Anionic Polymerization: Principles and practical applications. New York: Marcel Dekker, Inc, 1996. 744 p.
16. Saldivar-Guerra E., Vivaldo-Lima E. Handbook of Polymer Synthesis, Characterization, and Processing. John Wiley & Sons, 2013. 644 p.
17. Morton M. Anionic Polymerization: Principles and Practice. Elsevier, 1983. 256 p.
18. Hadjichristidis N., Pitsikalis M., Pispas S., Iatrou H. Polymers with Complex Architecture by Living Anionic Polymerization // Chem. Rev. 2001. V. 101 P. 3747–3792.
19. Nakahama S., Hirao A. Protection and polymerization of functional monomers: Anionic living polymerization of protected monomers // Prog. Polym. Sci. 1990. V. 15. P. 299–335.
20. Hirao A., Nakahama S. Anionic living polymerization of monomers with functional silyl groups // Prog. Polym. Sci. 1992. V. 17. P. 283–317.
21. Hirao A., Nakahama S. Recent developments in anionic living polymerization // Trends Polym. Sci. 1994. V. 2. P. 267–271.
22. Hirao A., Loykulnant S., Ishizone T. Recent advance in living anionic polymerization of functionalized styrene derivatives // Prog. Polym. Sci. 2002. V. 27. P. 1399–1471.
23. Mori H., Müller A.H.E. New polymeric architectures with (meth)acrylic acid segments // Prog. Polym. Sci. 2003. V. 28. P. 1403–1439.
24. Hadjichristidis N., Iatrou H., Pitsikalis M., Pispas S., Avgeropoulos A. Linear and non-linear triblock terpolymers: Synthesis, self-assembly in selective solvents and in bulk // Prog. Polym. Sci. 2005. V. 30. P. 725–782.
25. Mogi Y., Kotsuji H., Kaneko Y., Mori K., Matsushita Y., Noda I. Preparation and morphology of triblock copolymers of the ABC type // Macromolecules. 1992. V. 25. P. 5408–5411.

26. Zhao Y., Higashihara T., Sugiyama K., Hirao A. Synthesis of Functionalized Asymmetric Star Polymers Containing Conductive Polyacetylene Segments by Living Anionic Polymerization // *J. Am. Chem. Soc.* 2005. V. 127. P. 14158–14159.
27. Hirao A., Hayashi M., Haraguchi N. Synthesis of well-defined functionalized polymers and star branched polymers by means of living anionic polymerization using specially designed 1,1-diphenylethylene derivatives // *Macromol. Rapid Comm.* 2000. V. 21. P. 1171–1184.
28. Knauss D., Huang T. Star-block-Linear-block-Star Triblock (Pom-Pom) Polystyrene by Convergent Living Anionic Polymerization // *Macromolecules.* 2002. V. 35. P. 2055–2062.
29. Hirao A., Sugiyama K., Tsunoda Y., Matsuo A., Watanabe T. Precise synthesis of well-defined dendrimer-like star-branched polymers by iterative methodology based on living anionic polymerization // *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry.* 2006. V. 44. P. 6659–6687.
30. Higashihara T., Hayashi M., Hirao A. Synthesis of well-defined star-branched polymers by stepwise iterative methodology using living anionic polymerization // *Progress in Polymer Science.* 2011. V. 36. P. 323–375.
31. Hirao A., Hayashi M., Tokuda Y., Haraguchi N., Higashihara T., Ryu S.W. Precise Synthesis of Regular and Asymmetric Star Polymers and Densely Branched Polymers with Starlike Structures by Means of Living Anionic Polymerization // *Polymer Journal.* 2002. V. 34. P. 633–658.
32. Коротков А.А., Чеснокова Н.Н. Каталитическая сополимеризация стирола и дивинила // *Высокомолек. соед.* 1960. Т. 2. № 3. С. 365–376.
33. Kuntz I. The copolymerization of 1,3-butadiene with styrene by butyllithium initiation // *Journal of Polymer Science.* 1961. V. 54. P. 569–586.
34. Morton M., Ells F.R. Absolute rates in anionic copolymerization // *Journal of Polymer Science.* 1962. V. 61. P. 25–29.
35. Johnson A.F. Anionic copolymerization of styrene and butadiene // *Die Makromolekulare Chemie.* 1965. V. 85. P. 273–279.
36. Worsfold D.J. Anionic copolymerization of styrene and isoprene in cyclohexane // *Journal of Polymer Science Part A-1: Polymer Chemistry.* 1967. V. 5 P. 2783–2789.

37. Szwarc M. Polymerization initiated by electron transfer to monomer // *J. Am. Chem. Soc.* 1956. V. 78. P. 2656–2657.
38. Peterlin A., Goodman M., Okamura S., Zimm B.H., Mark H. *Macromolecular Reviews*, Vol. 3. New York: Wiley-Interscience, 1969. 437 p.
39. Sardelis K., Michels H.J., Allen G. Graded block and randomized copolymers of butadiene-styrene // *Polymer*. 1984. V. 25. P. 1011–1019.
40. Antkowiak T.A., Oberster A.E., Halasa A.F., Tate D.P. Temperature and concentration effects on polar-modified alkyl lithium polymerizations and copolymerizations // *Journal of Polymer Science Part A-1: Polymer Chemistry*. 1972. V. 10. P. 1319–1334.
41. Chang C.C., Halasa A.F., Miller J.W., Hsu W.L. Modelling studies of the controlled anionic copolymerization of butadiene and styrene // *Polymer International*. 1994. V. 33. P. 151–159.
42. Beginn U. Gradient copolymers // *Colloid and Polymer Science*. 2008. V. 286. P. 1465–1474.
43. Faust R., Kennedy J.P. Living carbocationic polymerization // *Polymer Bulletin*. 1986. V. 15 P. 317–323.
44. Matyjaszewski K., Müller A. *Controlled and Living Polymerizations: From Mechanisms to Applications*. John Wiley & Sons, 2009. 634 p.
45. Aoshima S., Kanaoka S. A Renaissance in Living Cationic Polymerization // *Chemical Reviews*. 2009. V. 109. P. 5245–5287.
46. Higashimura T., Mitsuhashi M., Sawamoto M. Synthesis of *p*-Methoxystyrene-Isobutyl Vinyl Ether Block Copolymers by Living Cationic Polymerization with Iodine // *Macromolecules*. 1979. V. 12. P. 178.
47. Aoshima S., Sugihara S. Syntheses of stimuli-responsive block copolymers of vinyl ethers with side oxyethylene groups by living cationic polymerization and their thermosensitive physical gelation // *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*. 2000. V. 38. P. 3962–3965.
48. Yamada K., Minoda M., Miyamoto T. Controlled Synthesis of Amphiphilic Block Copolymers with Pendant N-Acetyl-D-glucosamine Residues by Living Cationic Polymerization and Their Interaction with WGA Lectin // *Macromolecules*. 1999. V. 32. P. 3553–3558.

49. Yamada K., Yamaoka K., Minoda M., Miyamoto T. Controlled synthesis of amphiphilic block copolymers with pendant glucose residues by living cationic polymerization // *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*. 1997. V. 35. P. 255–261.
50. Lou X., Detrembleur C., Jérôme R. Living Cationic Polymerization of  $\delta$ -Valerolactone and Synthesis of High Molecular Weight Homopolymer and Asymmetric Telechelic and Block Copolymer // *Macromolecules*. 2002. V. 35. P. 1190–1195.
51. Minoda M., Sawamoto M., Higashimura T. Block copolymers of 2-hydroxyethyl vinyl ether and alkyl vinyl ether by living cationic polymerization: new nonionic macromolecular amphiphiles // *Macromolecules*. 1987. V. 20. P. 2045–2049.
52. Hadjikyriacou S., Faust R. Amphiphilic Block Copolymers by Sequential Living Cationic Polymerization: Synthesis and Characterization of Poly(isobutylene-*b*-methyl vinyl ether) // *Macromolecules*. 1996. V. 29. P. 5261–5267.
53. Kanaoka S., Omura T., Sawamoto M., Higashimura T. Star-shaped polymers by living cationic polymerization. 3. Synthesis of heteroarm amphiphilic star-shaped polymers of vinyl ethers with hydroxyl or carboxyl pendant groups // *Macromolecules*. 1992. V. 25. P. 6407–6413.
54. Bae Y., Faust R. Living Coupling Reaction in Living Cationic Polymerization. 2. Synthesis and Characterization of Amphiphilic  $A_2B_2$  Star-Block Copolymer: Poly[bis(isobutylene)-*star*-bis(methyl vinyl ether)] // *Macromolecules*. 1998. V. 31. P. 2480–2487.
55. Kanaoka S., Sawamoto M., Higashimura T. Star-shaped polymers by living cationic polymerization. 2. Synthesis of amphiphilic star-shaped block polymers of vinyl ethers with hydroxyl groups // *Macromolecules*. 1991. V. 24. P. 5741–5745.
56. Kanaoka S., Sawamoto M., Higashimura T. Star-shaped polymers by living cationic polymerization. 5. Core-functionalized amphiphilic star-shaped polymers of vinyl ethers with hydroxyl groups: synthesis and host-guest interaction // *Macromolecules*. 1993. V. 26. P. 254–259.
57. Park J., Kataoka K. Precise Control of Lower Critical Solution Temperature of Thermosensitive Poly(2-isopropyl-2-oxazoline) via Gradient Copolymerization with 2-Ethyl-2-oxazoline as a Hydrophilic Comonomer // *Macromolecules*. 2006. V. 39. P. 6622–6630.

58. Seno K., Tsujimoto I., Kanaoka S., Aoshima S. Synthesis of Various Stimuli-Responsive Gradient Copolymers by Living Cationic Polymerization and Their Thermally or Solvent Induced Association Behavior // *Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry*. 2008. V. 46. P. 6444–6454.
59. Seno K., Tsujimoto I., Kikuchi T., Kanaoka S., Aoshima S. Thermosensitive Gradient Copolymers by Living Cationic Polymerization: Semibatch Precision Synthesis and Stepwise Dehydration-Induced Micellization and Physical Gelation // *Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry*. 2008. V. 46. P. 6151–6164.
60. Sugihara S., Hashimoto K., Okabe S., Shibayama M., Kanaoka S., Aoshima S. Stimuli-Responsive Diblock Copolymers by Living Cationic Polymerization: Precision Synthesis and Highly Sensitive Physical Gelation // *Macromolecules*. 2004. V. 37. P. 336–343.
61. Aoshima S., Hashimoto K. Stimuli-responsive block copolymers with polyalcohol segments: Syntheses via living cationic polymerization of vinyl ethers with a silyloxy group and their thermoreversible physical gelation // *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*. 2001. V. 39. P. 746–750.
62. Bernaerts K., Du Prez F. Design of novel poly(methyl vinyl ether) containing AB and ABC block copolymers by the dual initiator strategy // *Polymer*. 2005. V. 46. P. 8469–8482.
63. Toman L., Janata M., Spěváček J., Vlček P., Látalová P., Masař B., Sikora A. Sequential synthesis of multiblock copolymers by atom transfer radical and cationic polymerization // *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*. 2004. V. 42. P. 6098–6108.
64. Toman L., Janata M., Spěváček J., Vlček P., Látalová P., Sikora A., Masař B. Synthesis of methyl methacrylate, styrene, and isobutylene multiblock copolymers using atom transfer and cationic polymerization // *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*. 2005. V. 43. P. 3823–3830.
65. Wieland P., Schäfer M., Nuyken O. Synthesis of New Graft Copolymers by Combining the DPE Technique and Cationic Polymerization // *Macromolecular Rapid Communications*. 2002. V. 23. P. 809–813.
66. Ferington T. E., Tobolsky A.V. Organic Disulfides as Initiators of Polymerization: Tetramethylthiuram Disulfide // *J. Am. Chem. Soc.* 1955. V. 77. P. 4510–4512.
67. Otsu T. Organic polysulfides as polymerization initiators // *Journal of Polymer Science*. 1956. V. 21. P. 559–561.

68. Otsu T. Vinyl polymerization. XIX. The preparation of block and graft copolymers using some sulfur compounds // *Journal of Polymer Science*. 1957. P. 236–239.
69. Otsu T., Yoshida M., Tazaki T. A model for living radical polymerization // *Die Makromolekulare Chemie Rapid Communications*. 1982. V. 3. P. 133–140.
70. Otsu T., Tazaki T. Living radical polymerization in homogeneous system with phenylazotriphenylmethane as a thermal iniferter // *Polymer Bulletin*. 1986. V. 16. P. 277–284.
71. Черникова Е.В., Гарина Е.С., Заремский М.Ю., Оленин А.В., Лачинов М.Б., Голубев В.Б. «Квазиживая» радикальная полимеризация метилметакрилата в присутствии фенилазотрифенилметана // *Высокомолек. соед. Сер. А*. 1995. Т. 37. № 10. С. 1638-1643.
72. Otsu T. Iniferter Concept and Living Radical Polymerization // *Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry*. 2000. V. 38. P. 2121–2136.
73. Otsu T., Yoshida M., Kuriyama A. Living radical polymerizations in homogeneous solution by using organic sulfides as photoiniferters // *Polymer Bulletin*. 1982. V. 7. P. 45–50.
74. Otsu T., Kuriyama A. Polymer Design by Iniferter Technique in Radical Polymerization: Synthesis of AB and ABA Block Copolymers Containing Random and Alternating Copolymer Sequences // *Polymer Journal*. 1985. V. 17. P. 97–104.
75. Otsu T., Kuriyama A. Living Radical Polymerization in Homogeneous System by Using Iniferter: Design of Block Copolymers // *Journal of Macromolecular Science: Part A – Chemistry*. 1984. V. 21. P. 961–977.
76. Nair C.P., Clouet G. Block copolymers via thermal polymeric iniferters. Synthesis of silicone-vinyl block copolymers // *Macromolecules*. 1990. V. 23. P. 1361–1369.
77. Заремский М.Ю., Лузин А.А., Гарина Е.С., Голубев В.Б., Лачинов М.Б. Синтез композиционно однородных градиентных сополимеров стирола с метилметакрилатом с помощью «квазиживой» радикальной полимеризации // *Высокомолек. соед. Сер. А*. 1997. Т. 39. № 8. С. 1286–1291.
78. Kuriyama A., Otsu T. Living Radical Polymerization of Methyl Methacrylate with a Tetrafunctional Photoiniferter: Synthesis of a Star Polymer // *Polymer Journal*. 1984. V. 16. P. 511–514.

79. Doi T., Matsumoto A., Otsu T. Radical polymerization of methyl acrylate by use of benzyl N,N-diethyldithiocarbamate in combination with tetraethylthiuram disulfide as a two-component iniferter // *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*. 1994. V. 32. P. 2911–2918.
80. Otsu T., Yamashita K., Tsuda K. Synthesis, reactivity, and role of 4-vinylbenzyl N,N-diethyldithiocarbamate as a monomer-iniferter in radical polymerization // *Macromolecules*. 1986. V. 19. P. 287–290.
81. Nakayama Y., Matsuda T. Surface Macromolecular Architectural Designs Using Photo-Graft Copolymerization Based on Photochemistry of Benzyl N,N-Diethyldithiocarbamate // *Macromolecules*. 1996. V. 29. P. 8622–8630.
82. Otsu T., Matsumoto A. Controlled Synthesis of Polymers Using the Iniferter Technique: Developments in Living Radical Polymerization // *Advances in Polymer Science*. 1998. V. 136. P. 75–137.
83. Rizzardo E. 14th Australian Polymer Symposium. Old Ballarat Village, 12-16 February 1984. [Belmont, Vic.] : Polymer Division. Royal Australian Chemical Institute. P. 36.
84. Georges M. K., Veregin R.P.N., Kazmaier P.M., Hamer G. Narrow Molecular Weight Resins by a Free-Radical Polymerization Process // *Macromolecules*. 1993. V. 26. 2987–2988.
85. Hawker C.J., Bosman A., Harth E. New Polymer Synthesis by Nitroxide Mediated Living Radical Polymerizations // *Chem. Rev.* 2001. V. 101. P. 3661–3688.
86. Заремский М.Ю., Гарина Е.С., Плуталова А.В., Голубев В.Б. Механизм радикальной сополимеризации стирола с акрилонитрилом и метакрилонитрилом в присутствии 2,2,6,6-тетраметилпиперидин-1-оксида // *Высокомолек. соед. Сер. А*. 2008. Т. 50. № 4. С. 579–588.
87. Georges M.K., Hamer G., Listigovers N. Block Copolymer Synthesis by a Nitroxide-Mediated Living Free Radical Polymerization Process // *Macromolecules*. 1998. V. 31. P. 9087–9089.
88. Kazmaier P., Daimon K., Georges M.K., Hamer G., Veregin R. Nitroxide-Mediated “Living” Free Radical Polymerization: A Rapid Polymerization of (Chloromethyl)styrene for the Preparation of Random, Block, and Segmental Arborescent Polymers // *Macromolecules*. 1997. V. 30 P. 2228–2231.



89. Benoit D., Harth E., Fox P., Waymouth R., Hawker C.J. Accurate Structural Control and Block Formation in the Living Polymerization of 1,3-Dienes by Nitroxide-Mediated Procedures // *Macromolecules*. 2000. V. 33. P. 363–370.
90. Gibbons O., Carroll W., Aldabbagh F., Yamada B. Nitroxide-mediated controlled statistical copolymerizations of N-isopropylacrylamide with N-*tert*-butylacrylamide // *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*. 2006. V. 44. P. 6410–6418.
91. Karaky K., Péré E., Pouchan C., Garay H., Khoukh A., François J., Desbrières J., Billon L. Gradient or statistical copolymers by batch nitroxide mediated polymerization: effect of styrene/methyl acrylate feed // *New J. Chem.* 2006. V. 30. P. 698–705.
92. Gray M.K., Zhou H., Nguyen S.T., Torkelson J.M. Synthesis and glass transition behavior of high molecular weight styrene/4-acetoxystyrene and styrene/4-hydroxystyrene gradient copolymers made via nitroxide-mediated controlled radical polymerization // *Macromolecules*. 2004. V. 37. P. 5586–5595.
93. Kim J., Zhou H., Nguyen S.T., Torkelson J.M. Synthesis and application of styrene/4-hydroxystyrene gradient copolymers made by controlled radical polymerization: compatibilization of immiscible polymer blends via hydrogen-bonding effects // *Polymer*. 2006. V. 47. P. 5799–5809.
94. Gray M.K., Zhou H., Nguyen S.T., Torkelson J.M. Differences in enthalpy recovery of gradient and random copolymers of similar overall composition: styrene/4-methylstyrene copolymers made by nitroxide-mediated controlled radical polymerization // *Polymer*. 2004. V. 45. P. 4777–4786.
95. Zaremski M.Y., Plutalova A.V., Garina E.S., Lachinov M.B., Golubev V.B. On the Mechanism and Kinetics of TEMPO-Mediated Radical Copolymerization // *Macromolecules*. 1999. V. 32. P. 6359–6362.
96. Заремский М.Ю., Морозов А.В., Плуталова А.В., Лачинов М.Б., Голубев В.Б. Обратимое ингибирование нитроксилами радикальной сополимеризации стирола с акриловыми мономерами // *Высокомолек. соед. Сер. Б*. 2000. Т. 42. № 8. С. 1441–1445.
97. Плуталова А.В., Заремский М.Ю., Павлов М.Г., Гарина Е.С., Лачинов М.Б., Голубев В.Б. Константа равновесия обратимого ингибирования псевдоживой радикальной сополимеризации стирола с бутилакрилатом в присутствии нитроксила // *Высокомолек. соед. Сер. Б*. 1999. Т. 41. № 3. С. 552–555.

98. Заремский М.Ю., Резниченко А.Л., Гриневич Ю.А., Гарина Е.С., Лачинов М.Б., Голубев В.Б. Псевдоживая радикальная сополимеризация винилацетата со стиролом в условиях обратимого ингибирования нитроксилами // *Высокомолек. соед. Сер. А*. 2005. Т. 47. № 6. С. 898–908.
99. Hawker C.J., Frechet J., Grubbs R., Dao J. Preparation of Hyperbranched and Star Polymers by a "Living", Self-Condensing Free Radical Polymerization // *J. Am. Chem. Soc.* 1995. V. 117. P. 10763–10764.
100. Grubbs R., Hawker C.J., Dao J., Fréchet J. A Tandem Approach to Graft and Dendritic Graft Copolymers Based on "Living" Free Radical Polymerizations // *Angewandte Chemie International Edition in English*. 1997. V. 36. P. 270–272.
101. Hawker C.J. Architectural Control in "Living" Free Radical Polymerizations: Preparation of Star and Graft Polymers // *Angewandte Chemie International Edition in English*. 1995. V. 34. P. 1456–1459.
102. Voit B. New developments in hyperbranched polymers // *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*. 2000. V. 38. P. 2505–2525.
103. Li C., He J., Cao J., Yang Y. Controlled Radical Polymerization of Styrene in the Presence of a Polymerizable Nitroxide Compound // *Macromolecules*. 1999. V. 32. P. 7012–7014.
104. Niu A., Li C., Zhao Y., He J., Yang Y., Wu C. Thermal Decomposition Kinetics and Structure of Novel Polystyrene Clusters with MTEMPO as a Branching Agent // *Macromolecules*. 2001. V. 34 P. 460–464.
105. Husseman M., Malmström E., McNamara M., Mate M., Mecerreyes D., Benoit D., Hedrick J., Mansky P., Huang E., Russell T., Hawker C.J. Controlled Synthesis of Polymer Brushes by "Living" Free Radical Polymerization Techniques // *Macromolecules*. 1999. V. 32. P. 1424–1431.
106. Kato M., Kamigaito M., Sawamoto M., Higashimura T. Polymerization of Methyl Methacrylate with the Carbon Tetrachloride/Dichlorotris-(triphenylphosphine)ruthenium(II)/Methylaluminum Bis(2,6-di-tert-butylphenoxide) Initiating System: Possibility of Living Radical Polymerization // *Macromolecules*. 1995. V. 28. P. 1721–1723.
107. Lena F., Matyjaszewski K. Transition metal catalysts for controlled radical polymerization // *Progress in Polymer Science*. 2010. V. 35. P. 959–1021.

108. Thayer J. *Organometallic Compounds and Living Organisms*. Elsevier, 1984. 286 p.
109. Vidts K., Du Prez F. Design of water-soluble block copolymers containing poly(4-vinylpyridine) by atom transfer radical polymerization // *European Polymer Journal*. 2006. V. 42. P. 43–50.
110. Mühlebach A., Gaynor S., Matyjaszewski K. Synthesis of Amphiphilic Block Copolymers by Atom Transfer Radical Polymerization (ATRP) // *Macromolecules*. 1998. V. 31. P. 6046–6052.
111. Kajiwara A., Matyjaszewski K. Formation of Block Copolymers by Transformation of Cationic Ring-Opening Polymerization to Atom Transfer Radical Polymerization (ATRP) // *Macromolecules*. 1998. V. 31. P. 3489–3493.
112. Li M., Jahed N., Min K., Matyjaszewski K. Preparation of Linear and Star-Shaped Block Copolymers by ATRP Using Simultaneous Reverse and Normal Initiation Process in Bulk and Miniemulsion // *Macromolecules*. 2004. V. 37. 2434–2441.
113. Matyjaszewski K., Ziegler M., Arehart S., Greszta D., Pakula T. Gradient copolymers by atom transfer radical copolymerization // *J. Phys. Org. Chem*. 2000. V. 13. P. 775–786.
114. Matyjaszewski K., Xia J. Atom Transfer Radical Polymerization // *Chem. Rev*. 2001. V. 101. P. 2921–2990.
115. Lee S., Russell A.J., Matyjaszewski K. ATRP Synthesis of Amphiphilic Random, Gradient, and Block Copolymers of 2-(Dimethylamino)ethyl Methacrylate and *n*-Butyl Methacrylate in Aqueous Media // *Biomacromolecules*. 2003. V. 4. P. 1386–1393.
116. Min K., Li M., Matyjaszewski K. Preparation of gradient copolymers via ATRP using a simultaneous reverse and normal initiation process. I. Spontaneous gradient // *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*. 2005. V. 43. P. 3616–3622.
117. Min K., Oh J., Matyjaszewski K. Preparation of Gradient Copolymers via ATRP in Miniemulsion. II. Forced Gradient // *Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry*. 2007. V. 45. P. 1413–1423.
118. Hong S., Lutz J-F., Inoue Y., Strissel C., Nuyken O., Matyjaszewski K. Use of an Immobilized/Soluble Hybrid ATRP Catalyst System for the Preparation of Block Copolymers, Random Copolymers, and Polymers with High Degree of Chain End Functionality // *Macromolecules*. 2003. V. 36. P. 1075–1082.

119. Harris H., Holder S. Octadecyl acrylate based block and random copolymers prepared by ATRP as comb-like stabilizers for colloidal micro-particle one-step synthesis in organic solvents // *Polymer*. 2006. V. 47. P. 5701–5706.
120. Gao B., Chen X., Iván B., Kops J., Batsberg W. Synthesis of triblock and random copolymers of 4-acetoxystyrene and styrene by living atom transfer radical polymerization // *Polymer Bulletin*. 1997. V. 39. P. 559–565.
121. Li Y., Armes S. Synthesis and Chemical Degradation of Branched Vinyl Polymers Prepared via ATRP: Use of a Cleavable Disulfide-Based Branching Agent // *Macromolecules*. 2005. V. 38. P. 8155–8162.
122. Gaynor S.G., Edelman S., Matyjaszewski K. Synthesis of Branched and Hyperbranched Polystyrenes // *Macromolecules*. 1996. V. 29. P. 1079–1081.
123. Rosselgong J., Armes S. Synthesis of Branched Methacrylic Copolymers: Comparison between RAFT and ATRP and Effect of Varying the Monomer Concentration // *Macromolecules*. 2010. V. 43. P. 2145–2156.
124. Gao H., Matyjaszewski K. Synthesis of Star Polymers by a Combination of ATRP and the “Click” Coupling Method // *Macromolecules*. 2006. V. 39. P. 4960–4965.
125. Gao H., Ohno S., Matyjaszewski K. Low Polydispersity Star Polymers via Cross-Linking Macromonomers by ATRP // *J. Am. Chem. Soc.* 2006. V. 128. P. 15111–15113.
126. Gao H., Matyjaszewski K. Structural Control in ATRP Synthesis of Star Polymers Using the Arm-First Method // *Macromolecules*. 2006. V. 39. P. 3154–3160.
127. Matyjaszewski K. Atom Transfer Radical Polymerization (ATRP): Current Status and Future Perspectives // *Macromolecules*. 2012. V. 45. P. 4015–4039.
128. Yeole N. Thiocarbonylthio Compounds // *Synlett*. 2010. V. 10. P. 1572–1573.
129. McCormick C.L., Lowe A. Aqueous RAFT Polymerization: Recent Developments in Synthesis of Functional Water-Soluble (Co)polymers with Controlled Structures // *Acc. Chem. Res.* 2004. V. 37. P. 312–325.
130. Moad G., Rizzardo E., Thang S. Radical addition–fragmentation chemistry in polymer synthesis // *Polymer*. 2008. V. 49. P. 1079–1131.
131. Moad G., Chong Y.K., Postma A., Rizzardo E., Thang S.H. Advances in RAFT polymerization: the synthesis of polymers with defined end-groups // *Polymer*. 2005. V. 46. P. 8458–8468.

132. Vana P., Davis T.P., Barner-Kowollik C. Kinetic Analysis of Reversible Addition Fragmentation Chain Transfer (RAFT) Polymerizations: Conditions for Inhibition, Retardation, and Optimum Living Polymerization // *Macromolecular Theory and Simulations*. 2002. V. 11. P. 823–835.
133. Coote M. Ab Initio Study of the Addition–Fragmentation Equilibrium in RAFT Polymerization: When Is Polymerization Retarded? // *Macromolecules*. 2004. V. 37. P. 5023–5031.
134. Mayadunne R., Rizzardo E., Chiefari J., Chong Y., Moad G., Thang S.H. Living Radical Polymerization with Reversible Addition–Fragmentation Chain Transfer (RAFT Polymerization) Using Dithiocarbamates as Chain Transfer Agents // *Macromolecules*. 1999. V. 32. P. 6977–6980.
135. Benaglia M., Chiefari J., Chong Y., Moad G., Rizzardo E., Thang S.H. Universal (Switchable) RAFT Agents // *J. Am. Chem. Soc.* 2009. V. 131. P. 6914–6915.
136. Duréault A., Taton D., Destarac M., Leising F., Gnanou Y. Synthesis of Multifunctional Dithioesters Using Tetrphosphorus Decasulfide and Their Behavior as RAFT Agents // *Macromolecules*. 2004. V. 37. P. 5513–5519.
137. Baussarda J-F., Habib-Jiwanb J-L., Laschewskya A., Mertogluc M., Storsberga J. New chain transfer agents for reversible addition-fragmentation chain transfer (RAFT) polymerization in aqueous solution // *Polymer*. 2004. V. 45. P. 3615–3626.
138. Skeya J., O'Reilly R. Facile one pot synthesis of a range of reversible addition–fragmentation chain transfer (RAFT) agents // *Chem. Commun.* 2008. V. 35. 4183–4185.
139. Theis A., Stenzel M., Davis T., Coote M., Barner-Kowollik C. A Synthetic Approach to a Novel Class of Fluorine-Bearing Reversible Addition–Fragmentation Chain Transfer (RAFT) Agents: F-RAFT // *Australian Journal of Chemistry*. 2005. V. 58. P. 437–441.
140. Chong Y., Le T., Moad G., Rizzardo E., Thang S.H. A More Versatile Route to Block Copolymers and Other Polymers of Complex Architecture by Living Radical Polymerization: The RAFT Process // *Macromolecules*. 1999. V. 32. P. 2071–2074.
141. Schilli C., Zhang M., Rizzardo E., Thang S.H., Chong Y., Edwards K., Karlsson G., Müller A. A New Double-Responsive Block Copolymer Synthesized via RAFT Polymerization: Poly(N-isopropylacrylamide)-block-poly(acrylic acid) // *Macromolecules*. 2004. V. 37. P. 7861–7866.

142. De Brouwer H., Schellekens M., Klumperman B., Monteiro M., German A. Controlled radical copolymerization of styrene and maleic anhydride and the synthesis of novel polyolefin-based block copolymers by reversible addition–fragmentation chain-transfer (RAFT) polymerization // *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*. 2000. V. 38. P. 3596–3603.
143. Черникова Е.В., Тарасенко А.В., Юлусов В.В., Гарина Е.С., Голубев В.Б. Контролируемый синтез сополимеров стирола и метилметакрилата в присутствии агентов обратимой передачи цепи // *Высокомолек. соед. Сер. Б*. 2009. Т. 51. № 6. С. 992–999.
144. Perrier S., Takolpuckdee P. Macromolecular design via reversible addition–fragmentation chain transfer (RAFT)/xanthates (MADIX) polymerization // *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*. 2005. V. 43. P. 5347–5393.
145. Fijten M., Paulus R., Schubert U. Systematic parallel investigation of RAFT polymerizations for eight different (meth)acrylates: A basis for the designed synthesis of block and random copolymers // *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*. 2005. V. 43. P. 3831–3839.
146. Kubo K., Goto A., Sato K., Kwak Y., Fukuda T. Kinetic study on reversible addition–fragmentation chain transfer (RAFT) process for block and random copolymerizations of styrene and methyl methacrylate // *Polymer*. 2005. V. 46. P. 9762–9768.
147. Relógio P., Charreyre M-T., Farinha J., Martinho J., Pichot C. Well-defined polymer precursors synthesized by RAFT polymerization of N,N-dimethylacrylamide/N-acryloxysuccinimide: random and block copolymers // *Polymer*. 2004. V. 45. P. 8639–8649.
148. Moad G., Rizzardo E., Thang S.H. Living Radical Polymerization by the RAFT Process // *Australian Journal of Chemistry*. 2005. V. 58. P. 379–410.
149. Sun X., Luo Y., Wang R., Li B., Liu B., Zhu S. Programmed Synthesis of Copolymer with Controlled Chain Composition Distribution via Semibatch RAFT Copolymerization // *Macromolecules*. 2007. V. 40. P. 849–859.
150. Ribaut T., Lacroix-Desmazes P., Fournel B., Sarrade S. Synthesis of gradient copolymers with complexing groups by RAFT polymerization and their solubility in supercritical CO<sub>2</sub> // *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*. 2009. V. 47. P. 5448–5460.

151. Escalé P., Ting S., Khoukh A., Rubatat L., Save M., Stenzel M., Billon L. Synthetic Route Effect on Macromolecular Architecture: From Block to Gradient Copolymers Based on Acryloyl Galactose Monomer Using RAFT Polymerization // *Macromolecules*. 2011. V. 44. P. 5911–5919.
152. Mayadunne R., Jeffery J., Moad G., Rizzardo E. Star-polymer synthesis via radical reversible addition–fragmentation chain-transfer polymerization // *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*. 2001. V. 39. P. 2777–2783.
153. Barner-Kowollik C., Davis T., Stenzel M. Synthesis of Star Polymers using RAFT Polymerization: What is Possible? // *Australian Journal of Chemistry*. 2006. V. 59. P. 719–727.
154. Chernikova E.V., Terpugova P.S., Bui Ch., Charleux B. Effect of comonomer composition on the controlled free-radical copolymerization of styrene and maleic anhydride by reversible-addition fragmentation chain transfer (RAFT) // *Polymer*. 2003. V. 44. P. 4101–4107.
155. Stenzel M., Zhang L., Huck W. Temperature-Responsive Glycopolymer Brushes Synthesized via RAFT Polymerization Using the Z-group Approach // *Macromolecular Rapid Communications*. 2006. V. 27. P. 1121–1126.
156. Ranjan R., Brittain W. Synthesis of High Density Polymer Brushes on Nanoparticles by Combined RAFT Polymerization and Click Chemistry // *Macromolecular Rapid Communications Special Issue: Click Chemistry in Polymer Science*. 2008. V. 29. P. 1104–1110.
157. Rowe-Konopacki M., Boyes S. Synthesis of Surface Initiated Diblock Copolymer Brushes from Flat Silicon Substrates Utilizing the RAFT Polymerization Technique // *Macromolecules*. 2007. V. 40. P. 879–888.
158. Edmondson S., Osborne V., Huck W. Polymer brushes via surface-initiated polymerizations // *Chem. Soc. Rev.* 2004. V. 33. P. 14–22.
159. Barner L. Surface Grafting via the Reversible Addition–Fragmentation Chain-Transfer (RAFT) Process: From Polypropylene Beads to Core–Shell Microspheres // *Australian Journal of Chemistry*. 2003. V. 56. P. 1091.
160. Perrier S., Takolpuckdee P., Mars C. Reversible Addition–Fragmentation Chain Transfer Polymerization: End Group Modification for Functionalized Polymers and Chain Transfer Agent Recovery // *Macromolecules*. 2005. V. 38. P. 2033–2036.

161. Черникова Е.В., Терпугова П.С., Гарина Е.С., Голубев В.Б. Контролируемая радикальная полимеризация стирола и *n*-бутилакрилата в присутствии тритиокарбонатов // Высокомолек. соед. Сер. А. 2007. Т. 49. № 2. С. 208–221.
162. Черникова Е.В., Терпугова П.С., Трифилов М.Ю., Гарина Е.С., Голубев В.Б., Сивцов Е.В. Контролируемый синтез акриловых гомо- и сополимеров в присутствии тритиокарбонатов в качестве агентов обратимой передачи цепи // Высокомолек. соед. Сер. Б. 2009. Т. 51. № 6. С. 983–991.
163. Черникова Е.В., Тарасенко А.В., Юлусов В.В., Голубев В.Б. Кинетика псевдоживой радикальной сополимеризации стирола и метилметакрилата по механизму обратимой передачи цепи // Высокомолек. соед. Сер. Б. 2009. Т. 51. № 7. С. 1196–1203.
164. Черникова Е.В., Морозов А.В., Казиев М.Б., Гарина Е.С., Голубев В.Б. Контролируемая радикальная азеотропная сополимеризация стирола и *n*-бутилакрилата в присутствии *трет*-бутилдитиобензоата // Высокомолек. соед. Сер. А. 2007. Т. 49. № 9. С. 1606–1620.
165. Brandrup J., Immergut E.H., Grulke E.A. Polymer Handbook. Wiley-Interscience, 2003. 2336 p.
166. Kloubek J. Development of methods for surface free energy determination using contact angles of liquids on solids // Adv. in Colloid and Interface Sci. 1992. V. 38. P. 99.
167. Терпугова П.С. Контролируемая гомо- и сополимеризация мономеров винилового ряда в присутствии тритиокарбонатов : дис. ...канд. хим. наук : 02.00.06. М., 2009. 126 с.
168. Dube M.A., Penlidis A., O'Driscoll K.F. Mathematical modelling of styrene/butyl acrylate copolymerization // Chem. Eng. Sci. 1990. V. 45. P. 2785.
169. Кабанов В.А. Практикум по высокомолекулярным соединениям. М.: Химия, 1985. 224 с.
170. Кучанов С.И. Методы кинетических расчетов в химии полимеров. М.: Химия, 1978. 368 с.
171. Вишневецкий Д.В., Черникова Е.В., Гарина Е.С., Сивцов Е.В. Влияние химической природы мономера и “уходящей” группы в симметричном тритиокарбонате как агента обратимой передачи цепи на положение тритиокарбонатной группы в



- образующихся макромолекулах // Высокомолек. соед. Сер. Б. 2013. Т. 55. № 9. С. 1221–1232.
172. Черникова Е.В., Вишневецкий Д.В., Гарина Е.С., Плуталова А.В., Литманович Е.А., Королев Б.А., Шляхтин А.В., Костина Ю.В., Бондаренко Г.Н. Контролируемый синтез мультиблок-сополимеров методом псевдоживой радикальной полимеризации по механизму обратимой передачи цепи // Высокомолек. соед. Сер. Б. 2012. Т. 54. № 3. С. 455–470.
173. Altintas O., Riazi K., Lee R., Lin C., Coote M., Wilhelm M., Barner-Kowollik C. RAFT-based Polystyrene and Polyacrylate Melts under Thermal and Mechanical Stress // *Macromolecules*. 2013. V. 46 P. 8079–8091.
174. Kostina J., Bondarenko G., Gringolts M., Rodionov A., Rusakova O., Alentiev A., Yakimanskii A., Bogdanova Yu., Gerasimov V. Influence of residual solvent on physical and chemical properties of amorphous glassy polymer films // *Polym. Int.* 2013. V.62. P. 1566–1574.
175. Богданова Ю.Г., Должикова В.Д. Корреляции краевых углов жидкостей на поверхности полимерных пленок с транспортными свойствами аморфных полимеров // *Бутлеровские сообщения*. 2013. Т. 35. № 8. С. 81–87.
176. Сивцов Е.В., Черникова Е.В., Терпугова П.С., Ясногородская О.Г. Влияние микроструктуры сополимеров акриловой кислоты и *n*-бутилакрилата, полученных методом псевдоживой радикальной полимеризации по механизму обратимой передачи цепи, на их поверхностную активность в водных растворах // *Журнал прикладной химии*. 2009. Т. 82. № 4. С. 630–638.
177. Егорова Е.А., Зубов В.П., Бакеева И.В., Черникова Е.В., Литманович Е.А. Контролируемый синтез олигомерной полиакриловой кислоты и ее поведение в водных растворах // *Высокомолек. соед. Сер. Б.* 2013. Т. 55. № 9. С. 1147–1153.
178. Harrisson S., Ercole F., Muir B.W. Living spontaneous gradient copolymers of acrylic acid and styrene: one-pot synthesis of pH-responsive amphiphiles // *Polym. Chem.* 2010. V.1. P. 326–332.
179. Kerber R. Änderung der Copolymerisationsparameter im System Styrol/Acrylsäure durch Lösungsmittelleffekte // *Makromol. Chem.* 1966. Bd. 96. S. 30–40.

180. Wang S., Poehlein G.W. Investigation of the sequence distribution of bulk and emulsion styrene–acrylic acid copolymers by  $^1\text{H}$ - and  $^{13}\text{C}$ -NMR. // *J. Appl. Polym. Sci.* 1993. V. 49. P. 991–1001.
181. Борисова О.В. Синтез и самоорганизация амфифильных блок-градиентных сополимеров стирола и акриловой кислоты : дис. ... канд. хим. наук : 02.00.06. М., 2013. 146 с.
182. Astafieva I., Zhong X., Eisenberg A. Critical micellization phenomena in block polyelectrolyte solutions // *Macromolecules*. 1993. V. 26. P. 7339–7352.
183. Astafieva I., Khougaz K., Eisenberg A. Micellization in block polyelectrolyte solutions. 2. Fluorescence study of the critical micelle concentration as a function of soluble block length and salt concentration // *Macromolecules*. 1995. V. 28. P. 7127–7134.
184. Gaot Zh., Eisenberg A. Model of micellization for block copolymers in solutions // *Macromolecules*. 1993. V. 26. P. 7353–7360.
185. Zhang L., Eisenberg A. Multiple morphologies of "crew-cut" aggregates of polystyrene-*b*-poly(acrylic acid) block copolymers // *Science*. 1995. V. 268. P. 1728–1731.
186. Lauw Y., Leermakers F. A. M., Cohen Stuart M. A., Borisov O.V., Zhulina E. B. Coexistence of crew-cut and starlike spherical micelles composed of copolymers with an annealed polyelectrolyte block // *Macromolecules*. 2006. V. 39. P. 3628–3641.
187. Debuigne A., Caille J-R., Jérôme R. Highly efficient cobalt-mediated radical polymerization of vinyl acetate // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2005. V. 44. P. 1101–1104.
188. Голубев В.Б., Черникова Е.В., Леонова Е.А., Морозов А.В. Спектры ЭПР и структура радикальных интермедиатов при контролируемой радикальной полимеризации в присутствии агентов обратимой передачи цепи // *Высокомолек. соед. Сер. А*. 2005. Т. 47. № 7. С. 1115–1123.
189. Гришин И.Д., Тюрмина Е.С., Чижевский И.Т., Гришин Д.Ф. Контролируемый синтез полиметилметакрилата, катализируемый 17-электронными клозо-рутенакарборанами и алифатическими аминами // *Высокомолек. соед. Сер. Б*. 2012. Т. 54. № 8. С. 1304–1313.
190. Barner-Kowollik C., Gruendling T., Falkenhagen J., Weidner S. *Mass Spectrometry in Polymer Chemistry*. Wiley-VCH Weinheim, 2011. 500 p.

191. Kwak Y., Goto A., Fukuda T. Rate retardation in reversible addition-fragmentation chain transfer (RAFT) polymerization: further evidence for cross-termination producing 3-arm star chain // *Macromolecules*. 2004. V. 37. P. 1219–1225.
192. Kwak Y., Goto A., Sugiura Y., Komatsu K., Fukuda T. Characterization of Low-Mass Model 3-Arm Stars Produced in Reversible Addition–Fragmentation Chain Transfer (RAFT) Process // *Macromolecules*. 2004. V. 37. P. 4434–4440.
193. Черникова Е.В. Псевдоживая радикальная гомо- и сополимеризация по механизму обратимой передачи цепи : дис. ...докт. хим. наук : 02.00.06. М., 2010. 326 с.
194. Tüdös F., Kelen T., Földes-Berezhnykh T., Turcsányi B. Evaluation of high conversion copolymerization data by a linear graphical method // *React. Kinet. Catal. Letter*. 1975. V. 2. № 4. S. 439.
195. Abdollahi M., Massoumi B., Yousefi M.R., Ziaee F. Free-radical homo- and copolymerization of vinyl acetate and n-butyl acrylate: Kinetic studies by online <sup>1</sup>H NMR kinetic experiments // *J. Appl. Polym. Sci*. 2012. V. 123. № 1. P. 543–553.
196. Sayer C., Giudici R. Simulation of emulsion copolymerization reactions in a continuous pulsed sieve-plate column reactor // *Brazilian J. Chem. Eng*. 2004. V. 21. № 3. P. 459.
197. McKenna T.F., Graillat C., Guillot J. Contributions to defining the rate constants for the homo- and copolymerisation of butyl acrylate and vinyl acetate // *Polym. Bull*. 1995. V. 34. P. 361–368.