

*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

**АВТОРЕФЕРАТ**

диссертации на соискание ученой степени

кандидата химических наук

Москва – 2014

Работа выполнена в Московском государственном университете имени М.В.Ломоносова на химическом факультете (кафедра высокомолекулярных соединений, лаборатория полимеризационных процессов).

**Научный руководитель:**

доктор химических наук, профессор **Черникова Елена Вячеславовна**

**Официальные оппоненты:**

**Зубов Виталий Павлович**, доктор химических наук, профессор, Московский государственный университет тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова, профессор кафедры химии и технологии высокомолекулярных соединений

**Кузнецов Александр Алексеевич**, доктор химических наук, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова Российской академии наук, заведующий лабораторией термостойких термопластов

**Ведущая организация:** **Нижегородский государственный университет имени Н.И. Лобачевского (ННГУ)**

Защита состоится 24 декабря 2014 г. в 14<sup>00</sup> часов на заседании диссертационного совета Д 501.001.60 по химическим наукам при Московском государственном университете имени М.В.Ломоносова по адресу: 119991, Москва, Ленинские горы, МГУ имени М.В.Ломоносова, д. 1, стр. 3, химический факультет, лабораторный корпус «А», кафедра высокомолекулярных соединений, аудитория 501.

С диссертацией можно ознакомиться в Фундаментальной библиотеке МГУ имени М.В.Ломоносова и на сайте химического факультета МГУ имени М.В.Ломоносова <http://www.chem.msu.ru/>. Текст автореферата размещен на сайте ВАК при Министерстве образования и науки Российской Федерации <http://vak.ed.gov.ru/>.

Автореферат разослан \_\_\_ октября 2014 г.

Ученый секретарь

диссертационного совета, к.х.н.



Долгова Алла Анатольевна

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

**Актуальность темы.** 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, посвященная изучению закономерностей образования сополимеров на основе стирола, алкилакрилатов, винилацетата и акриловой кислоты заданного состава и распределения звеньев в цепи под действием тритиокарбонатов и изучению некоторых их физико-химических свойств, является актуальной. При выборе мономеров мы в большинстве случаев исходили из известных данных о закономерностях их ОПЦ-гомополимеризации под действием выбранного ОПЦ-агента.

**Цель работы** заключалась в исследовании 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, в обосновании выбора условий для проведения контролируемого синтеза сополимеров заданного состава и строения, а также в изучении влияния строения цепи и состава сополимеров на их физико-химические свойства.

**Научная новизна.** В работе впервые проведено систематическое исследование закономерностей контролируемой радикальной ОПЦ гомо- и сополимеризации винилацетата. Найдены условия получения узкодисперсных гомо- и сополимеров винилацетата вплоть до глубоких степеней превращения мономеров. Впервые показано, что бинарная и тройная сополимеризация стирола с *n*- и *трет*-бутилакрилатом под действием тритиокарбонатов протекает по псевдоживому механизму при любых составах смеси мономеров и позволяет получать сополимеры разной архитектуры (статистические, градиентные, блочные, блок-градиентные и др.) с заданной молекулярной массой и узким ММР. Впервые показана принципиальная возможность получения узкодисперсных сополимеров стирола и акриловой кислоты в массе под действием тритиокарбонатов, установлено, что реакционной способностью мономеров можно управлять, варьируя растворитель и ОПЦ-агент (низкомолекулярный или полимерный). Показано, что композиционная однородность и распределение звеньев в цепи влияют на энергетические характеристики поверхности пленок сополимеров стирола и *n*-бутилакрилата, а также на поверхностно-активные свойства растворов сополимеров стирола и акриловой кислоты.

**Практическая значимость работы.** Практическая ценность работы заключается в разработке методик синтеза композиционно-однородных узкодисперсных сополимеров на основе стирола, алкилакрилатов, винилацетата и акриловой кислоты заданной молекулярной массы, состава и строения цепи с применением ОПЦ-полимеризации. Разработан способ получения узкодисперсных сополимеров стирола и акриловой кислоты разной микроструктуры и состава как прямой сополимеризацией этих мономеров, так и химической модификацией сополимеров стирола и *трет*-бутилакрилата.

**Апробация работы.** Результаты работы были представлены на российских и международных научных конференциях: Всероссийской Каргинской Конференции (Москва, 2007 и 2010 гг.), «Ломоносов» (Москва, 2010-13 гг.), «Пластмассы со специальными свойствами» (Санкт-Петербург, 2011 г.), Международном Симпозиуме «Молекулярный порядок и подвижность в полимерных системах» (Санкт-Петербург, 2011 г.), Всероссийской молодежной школе «Химия и технология полимерных и композиционных материалов» (Москва, 2012 г.), Всероссийской молодежной конференции «Успехи химической физики» (Черноголовка, 2013 г.).

**Публикации.** Материалы диссертации изложены в 14 печатных работах, из них 3 статьи, опубликованные в рецензируемых научных журналах, определенных Высшей аттестационной комиссией, и 11 тезисов докладов на российских и международных конференциях.

**Объем и структура работы.** Диссертационная работа состоит из введения, обзора литературы, экспериментальной части, обсуждения результатов, выводов и списка цитируемой литературы (197 наименований). Диссертация изложена на 147 страницах машинописного текста, содержит 71 рисунок и 11 таблиц.

## ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

### 1. Объекты и методы исследования<sup>1</sup>

Мономеры винилацетат (ВА), стирол, *n*- и *трет*-бутилакрилат (БА и ТБА), акриловую кислоту (АК), а также использованные в работе растворители очищали по стандартным методикам. Инициатор динитрил-азо-*бис*-изомаасляной кислоты (ДАК) перекристаллизовывали из этанола и сушили в вакууме. В качестве ОПЦ-агентов использовали соединения: низкомолекулярные – ди-*трет*-бутилтретиокарбонат (ТК), дибензилтретиокарбонат (БК), бензилдитиобензоат (ББ) и *трет*-бутилдитиобензоат (ТБ), высокомолекулярные – поли(*n*-бутилакрилат)третиокарбонат (ПБАК), поли(*трет*-бутилакрилат)третиокарбонат (ПТБАК), полистиролтретиокарбонат (ПСК), поливинилацетаттретиокарбонат (ПВАК), полиакриловая кислота третиокарбонат (ПАКК), сополимер стирола и БА, сополимеры винилацетата и БА и винилацетата и ТБА.

Молекулярно-массовые характеристики образцов полимеров определяли методом ГПХ в ТГФ на жидкостном хроматографе “Waters” с рефрактометрическим детектором, тремя колонками, наполненными ультрастирагелем с размером пор  $10^4$ ,  $10^5$  Å и линейной колонкой. Хроматограммы обрабатывали на интеграторе “Data Module-730” с использованием калибровки по полистирольным стандартам.

---

<sup>1</sup> Автор выражает благодарность к.х.н. Гариной Е.С. за проведение ГПХ-анализа полимеров, к.х.н. Богдановой Ю.Г. за помощь в изучении поверхностных свойств сополимеров, к.х.н. Костиной Ю.В. за помощь в исследовании полимеров методом ИК-спектроскопии, к.х.н. Литманович Е.А. за помощь в изучении полимеров методом светорассеяния, Николаеву А.Ю. за анализ полимеров методом ДСК. Все эксперименты, за исключением ГПХ и ДСК, обработку и анализ результатов проводил автор.

ИК-спектры регистрировали в режиме пропускания в жидкостных кюветах известной толщины на вакуумном ИК-фурье спектрометре IFS-66 v/s (Bruker) в диапазоне 4000-400 см<sup>-1</sup> с разрешением 1 см<sup>-1</sup>. Обработку спектров проводили с помощью программного обеспечения OPUS (Bruker).

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.

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. Результаты обрабатывали с помощью программы Netzsch Proteus.

Спектры ЭПР регистрировали на радиоспектрометре X-диапазона (3.2 см), аналогичном радиоспектрометру «Рубин». Спектр ЭПР образца регистрировали и обсчитывали с помощью компьютерной программы EPR (автор – к.х.н., доцент Фионов А.В., МГУ). В качестве стандарта для определения количества радикалов в образце использовали образец сахарного угля, содержащий  $6 \times 10^{15}$  спинов, а эталона – Mn<sup>2+</sup> в MgO.

Кинетику радикальной полимеризации изучали методом изотермической калориметрии на дифференциальном автоматическом микрокалориметре ДАК-1-1а в режиме прямой регистрации скорости тепловыделения.

Турбидиметрическое титрование растворов сополимеров проводили при 25°C на фотометре КФК-3-01-ЗОМЗ при длине волны 600 нм.

Измерение поверхностной активности проводили на весах Вильгельми, измеряя массу при отрыве платиновой пластинки размером 10×10×1 мм на границе вода – воздух или вода – циклогексан.

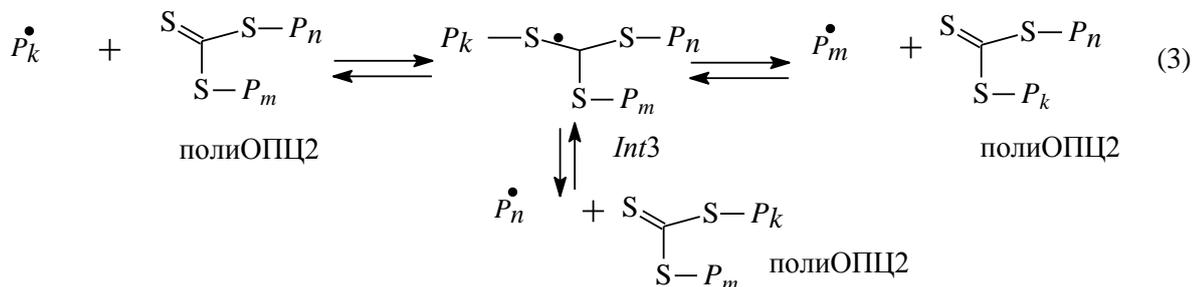
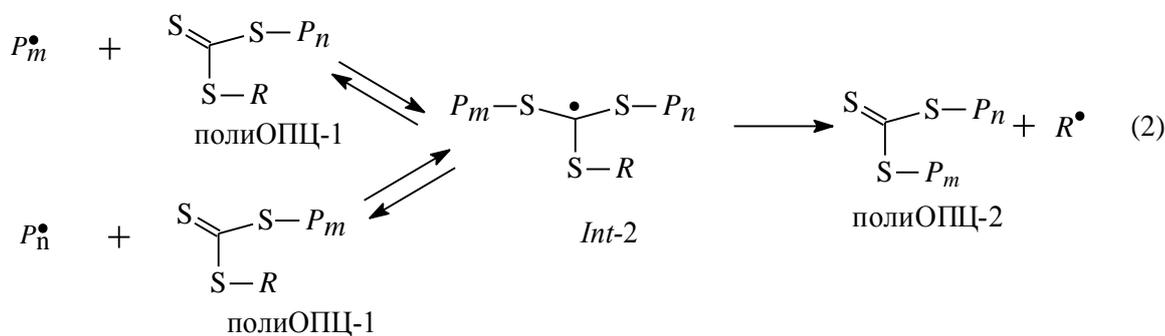
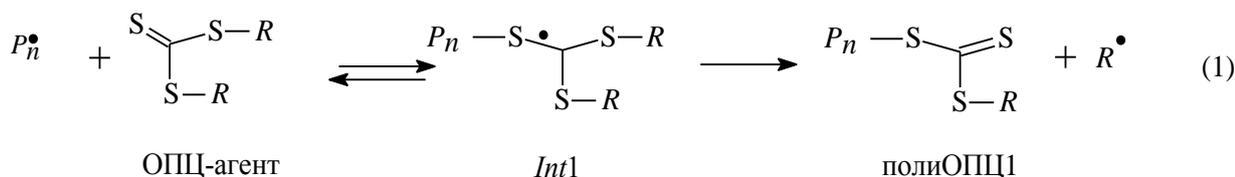
Для определения энергетических характеристик поверхностей пленок сополимеров использовали метод смачивания; краевые углы  $\theta$  на поверхности полимерных пленок определяли методом сидящей капли; точность определения 1°. В качестве тестовых жидкостей использовали бидистиллированную воду и диiodометан.

## 2. Экспериментальные результаты и их обсуждение

Для реализации поставленной задачи – исследования закономерностей образования сополимеров из мономеров разной активности мы использовали ОЩ-полимеризацию под действием симметричных тритиокарбонатов общей формулы RSC(=S)SR. В изученных мономерных парах активность мономеров изменялась в широких пределах от 3–4 раз для стирола с алкилакрилатами ( $r_{СТ} = 0.88$ ,  $r_{БА} = 0.20$  и  $r_{СТ} = 1.25$ ,  $r_{БА} = 0.22$ ) до 500 – 1000 раз в сополимеризации этих мономеров с ВА ( $r_{СТ} = 60$ ,  $r_{ВА} = 0.06$  и  $r_{ВА} = 0.01$  и  $r_{БА} = 5.38$ ). Отдельно следует отметить мономерную пару стирол – АК, в которой активность мономеров в радикальной полимеризации

зависит от природы растворителя ( $r_{CT} = 0.21$ ,  $r_{AK} = 0.08$  в массе и  $r_{CT} = 1.03$ ,  $r_{AK} = 0.15$  в ДМФА). При выборе мономеров учитывали как знания об общих кинетических закономерностях их ОПЦ-гомополимеризации, так и возможность практического применения синтезируемых сополимеров.

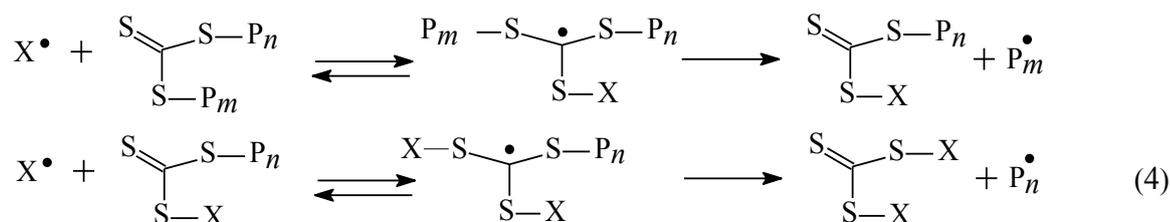
Специфика ОПЦ-механизма с участием симметричных тритиокарбонатов заключается в том, что в зависимости от природы мономера и уходящей группы R в ОПЦ-агенте полимеризация протекает по реакциям (1) и (2) (без образования полиОПЦ2) или по реакциям (1)–(3) (через образование полиОПЦ2):



Внедрение мономера в полимерную цепь, согласно этой схеме, фактически происходит между атомом серы и концевым звеном полимерного заместителя. Это означает, что, в том случае, когда “оживление” цепей происходит только по реакции (2), т.е. фрагментация Int2 приводит к образованию полиОПЦ, тритиокарбонатная группа является концевой. Следовательно, при сополимеризации мономеров разной активности за счет многократного “оживления” цепей на глубоких конверсиях будет образовываться градиентный сополимер, состав которого будет меняться от одного конца макромолекулы к другому: менее активный мономер будет располагаться близко к тому концу, где находится тритиокарбонатный фрагмент. Если реализуются все три стадии, то в ходе сополимеризации состав макромолекул будет изменяться от концов макромолекул к тому месту в цепи, где расположена тритиокарбонатная группа (центр цепи вблизи места нахождения тритиокарбонатной группы будет обогащен менее активным мономером).

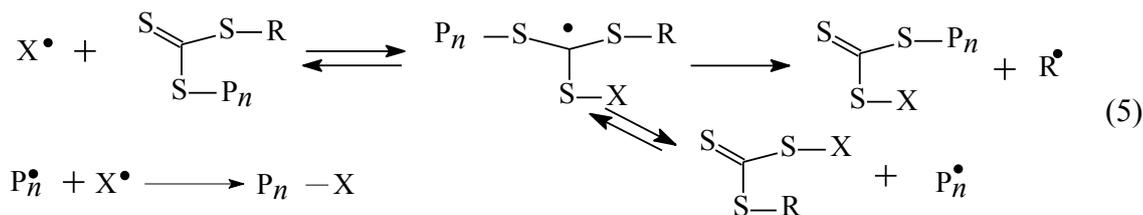
Таким образом, мы приходим к важному заключению: при использовании симметричных тритиокарбонатов характер изменения состава макромолекулы вдоль

цепи будет регулироваться, в частности, тем, по какому пути реализуется ОПЦ-процесс. Это приводит к необходимости определения местоположения тритиокарбонатного фрагмента в цепи. Наиболее простая методика, позволяющая ответить на этот вопрос, которую мы применяли в настоящей работе, заключается в нагревании полимера в инертном растворителе при 80°C в течение 24 ч со стократным мольным избытком инициатора ДАК. Суть этого эксперимента заключается в следующем: если тритиокарбонатная группа находится в центре цепи, то после прогревания полимера с ДАК его ММ должна уменьшиться (реакции 4):



$X^\bullet$  - радикал инициатора

Если она является концевой, то ММ практически не изменится (реакции 5):



Таким образом, анализируя молекулярно-массовые характеристики сополимеров до и после нагревания с ДАК, можно установить расположение тритиокарбонатной группы в цепи, а изучив конверсионное изменение состава сополимеров – представить строение макромолекул.

Рассмотрим полученные для всех исследованных систем результаты.

### 2.1. Закономерности образования сополимеров стирола и *n*-бутилакрилата в присутствии тритиокарбонатов и их свойства

В паре стирол – БА более активным мономером является стирол, поэтому в широком интервале составов мономерной смеси кинетические закономерности сополимеризации этой пары оказываются близкими к закономерностям гомополимеризации стирола. При классической радикальной сополимеризации этой пары в массе процесс при мольной доле БА ниже 80% протекает с относительно невысокой скоростью и характеризуется слабовыраженным автоускорением, при этом образуются полимеры с широким, зачастую полимодальным ММР ( $M_w/M_n > 2.0$ ); при этом, чем выше доля БА в мономерной смеси, тем шире ММР конечного продукта. В аналогичных условиях при ОПЦ-сополимеризации под действием БК гель-эффект полностью подавляется, молекулярная масса (ММ) полученных сополимеров резко понижается, а ММР становится значительно уже ( $M_w/M_n > 1.2$ ).

Исследование состава сополимеров методом ИК-спектроскопии показало, что увеличение содержания БА в исходной смеси приводит к изменению среднего состава сополимера с ростом конверсии (росту мольного содержания БА в сополимере); эти изменения происходят тем раньше и они тем заметнее, чем выше доля БА в мономерной смеси. Свойства бинарных сополимеров зависят от трех параметров: среднего состава сополимера, распределения мономерных звеньев в макромолекулах и композиционной неоднородности сополимера; последнюю можно характеризовать дисперсией состава. Расчеты зависимости критической конверсии (выше которой реализуется макрофазовое разделение) от мольной доли БА в смеси показывают, что для исследуемой системы существуют составы мономерных смесей, при которых ни при каких условиях не должно наблюдаться макрофазовое разделение. Это хорошо согласуется с полученными результатами: макрофазовое разделение в классической радикальной сополимеризации мы наблюдали для систем, в интервале составов стирола и БА от 45 : 55 до 12 : 88 мол.%, и конверсия составляла более 80%; при меньшем содержании БА в мономерной смеси реакционные смеси остаются прозрачными. Напротив, при использовании БК все реакционные смеси оставались прозрачными по окончании полимеризации; прозрачными оказываются и пленки из синтезированных сополимеров, сформированные из бензола, ацетона или толуола.

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, согласно расчетам, образуются наиболее неоднородные по составу макромолекулы) в присутствии и отсутствие БК и провели турбидиметрическое титрование полученных сополимеров (растворитель диоксан, осадитель метанол : вода = 10 : 1 об.). Кривые титрования сополимеров, полученных ОПЦ-полимеризацией, оказываются более узкими, чем для сополимеров, синтезированных на предельных конверсиях классической радикальной сополимеризацией, подтверждая высокую композиционную однородность первых.

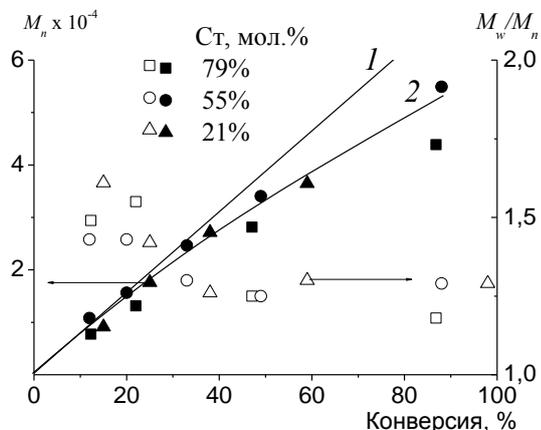
Экспериментальные значения  $M_n$  для сополимеров, синтезированных с участием БК, независимо от состава исходной мономерной смеси описываются одной зависимостью 2 (рис. 1):

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

где  $f$  – эффективность инициирования,  $k_i$  – константа скорости инициирования,  $t$  – время полимеризации,  $[M]_0$ ,  $[I]_0$ ,  $[OПЦ]_0$  – начальные концентрации мономера, инициатора и ОПЦ-агента,  $M_{\text{ОПЦ}}$  и  $M_M$  – молекулярные массы ОПЦ-агента и мономера,  $q$  – конверсия.

В выбранных условиях синтеза после ~40% конверсии наблюдается отклонение от линейной зависимости, обусловленное вкладом инициатора в образование цепей.

Данный результат представляется логичным, поскольку БК является эффективным ОПЦ-агентом в гомополимеризации обоих мономеров. Таким образом, в широком интервале составов мономерной смеси ОПЦ-сополимеризация стирола и БА под действием БК протекает в псевдоживом режиме.



**Рисунок 1.** Зависимости  $M_n$  и  $M_w/M_n$  от конверсии сополимеров, полученных при сополимеризации стирола и БА из мономерных смесей разного состава.  $[БК]_0=[ДАК]_0=10^{-2}$  моль/л,  $T=80^\circ\text{C}$ . Кривые 1 и 2 – теоретический расчет.

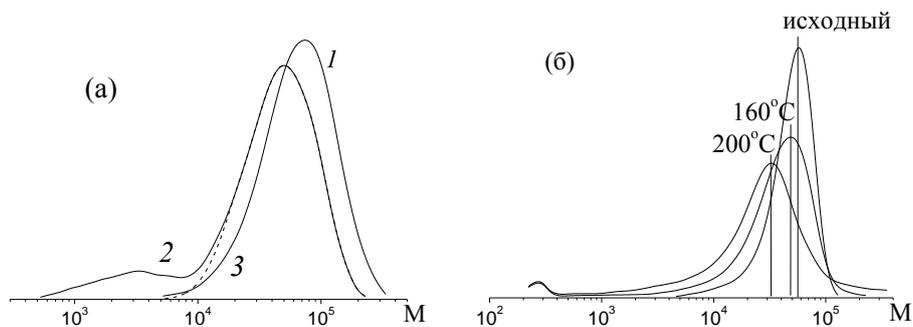
Анализ молекулярно-массовых характеристик сополимеров до и после нагревания с ДАК в инертном растворителе по описанной выше методике показал, что в образцах, выделенных на предельных конверсиях, содержащих от 9 до 32 мол.% стирола, и состав которых значительно изменяется вдоль цепи (концы макромолекул обогащены более активным мономером – стиролом, а центр цепи – менее активным БА), тритиокарбонатный фрагмент находится близко к центру макромолекулы, и ее структуру можно условно представить следующим образом (Схема 1):



● – тритиокарбонатная группа; ● – звено БА; ● – звено стирола

**Схема 1.** Условное изображение макромолекулы сополимера стирола и *n*-бутилакрилата, полученного под действием тритиокарбоната.

Практическое использование сополимеров стирола и БА определяется, в частности, температурными границами их термической стабильности. Мы синтезировали сополимеры стирола и БА из мономерной смеси, содержащей 60 мол.% стирола, как с участием БК, так и без него и изучили молекулярно-массовые характеристики до и после нагревания на воздухе при 160 и 200°C.



**Рисунок 2.** Кривые ГПХ сополимеров стирола и БА, полученных на предельных конверсиях (а) классической и (б) ОПЦ-полимеризацией из мольного соотношения

стирол : БА= 60 : 40. а, б: до (1) и после нагревания (2) и хроматограмма основной моды после нагревания (3); пояснения в тексте.

Нагревание сополимера, полученного ОПЦ-полимеризацией, приводит к понижению наиболее вероятной массы пика и появлению протяженного “хвоста” на низкомолекулярной ветви кривой (рис. 2б). Чем выше температура, тем отчетливее эти изменения. Так, после нагрева при 160 °С значение  $M_n$  уменьшилось практически вдвое, а  $M_w$  не более чем на 20%; в то время как после нагрева при 200 °С значение  $M_n$  уменьшилось в 3.5 раза, а  $M_w$  на 30%. Нагревание сополимера, полученного классической радикальной полимеризацией (рис. 2а), при 160 °С приводит к частичной деструкции образца: величина  $M_w$  сополимера уменьшилась в 1.6 раза.

Используя полученные выше результаты, мы синтезировали 21 сополимер с разным распределением мономерных звеньев (статистическое, градиентное и блочное) в цепи с мольным содержанием стирола от ~10 до ~60%.

**Таблица 1.** 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	Триблок-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

Методом ДСК были определены их температуры стеклования  $T_c$ . В статистическом и градиентном сополимере независимо от его композиционной однородности  $T_c$  повышается пропорционально содержанию стирола в образце. Для триблок-сополимеров (ПС–ПБА–ПС) при содержании стирола до 40 мол. % на кривых ДСК наблюдается только одна  $T_c$ , значение которой последовательно

повышается с ростом доли “жесткого” компонента – стирола; при дальнейшем увеличении 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.

Методом смачивания были исследованы тонкие пленки сополимеров разной микроструктуры, сформированные из толуола и ацетона. При малом содержании стирола (до 10 мол. %) 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, при переходе от статистического к градиентному сополимеру дисперсионная составляющая  $\gamma_{sv}^d$  поверхностной энергии пленки понижается, а полярной  $\gamma_{sv}^p$  – повышается. 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 сополимере, синтезированном с участием БК, природа растворителя перестает влиять на энергетические характеристики пленок, а в полученном классической радикальной полимеризацией – наоборот, значения  $\gamma_{sv}^d$  и  $\gamma_{sv}^p$  понижаются при переходе от толуола к ацетону. Таким образом, на величину поверхностной энергии пленок влияют два фактора: композиционная однородность сополимеров и распределение мономерных звеньев в цепи.

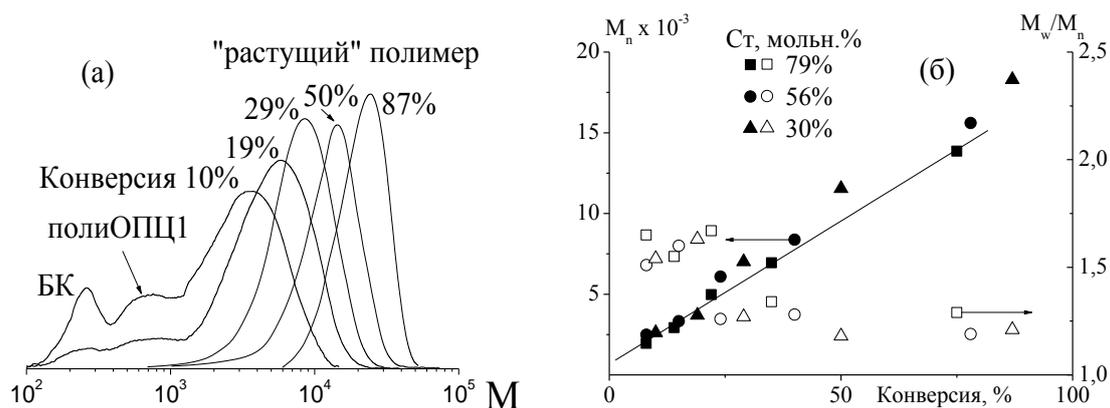
## 2.2. Амфифильные сополимеры на основе стирола и акриловой кислоты, полученные в присутствии тритиокарбонатов

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.

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

Как и для предыдущей системы, независимо от состава мономерной смеси сополимеры стирола и ТБА, образующиеся при 80°C,  $[\text{ДАК}]_0 = 10^{-3}$  моль/л и  $[\text{БК}]_0 = 10^{-2}$  моль/л на предельных конверсиях, характеризуются узким ММР. Характер конверсионного изменения ММР мы изучили на примере систем с содержанием БК  $5 \times 10^{-2}$  моль/л. 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 (аналогично ОПЦ-гомополимеризации

стирола), а при избытке ТБА – тримодальные (аналогично ОПЦ-гомополимеризации ТБА, рис. 3а), и определяется скоростью расхода БК и полиОПЦ1.



**Рисунок. 3.** 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 70 мол.% (а); зависимости  $M_n$  и  $M_w/M_n$  сополимеров стирола и ТБА, выделенных на разных конверсиях из мономерных смесей различного состава, условия те же (б).

$M_n$  (рассчитанная для моды, отвечающей основному продукту реакции) сополимеров, выделенных 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. 3б). Значения коэффициентов полидисперсности понижаются в ходе сополимеризации и составляют на предельных конверсиях 1.2 – 1.3. Таким образом, при любом составе мономерной смеси реализуется псевдоживой механизм.

Состав сополимеров определяли методом ИК-спектроскопии; как и для предыдущей системы экспериментальные и рассчитанные величины составов сополимеров удовлетворительно согласуются друг с другом. При этом с повышением мольной доли ТБА в мономерной смеси изменение состава макромолекул вдоль цепи с ростом конверсии мономеров, согласно расчету, становится все более заметным.

Мы синтезировали на предельных конверсиях три сополимера с мольным содержанием стирола в исходной смеси 10, 20 и 30 % и изучили положение тритиокарбонатного фрагмента в цепи по описанной выше методике.

Анализ молекулярно-массовых характеристик сополимеров до и после нагревания с ДАК в инертном растворителе показал, что во всех 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 (Схема 2):



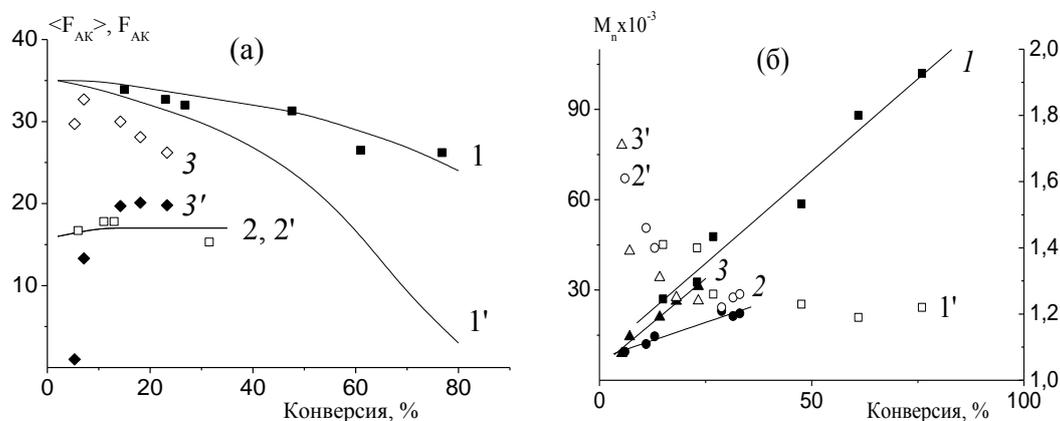
● – тритиокарбонатная группа; ○ – звено ТБА; ● – звено стирола

**Схема 2.** Условное изображение макромолекулы сополимера стирола и *трет*-бутилакрилата, полученного под действием тритиокарбоната.

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

Мы провели серию экспериментов – сополимеризацию стирола и АК в массе под действием БК, их сополимеризацию в растворе ДМФА под действием БК и сополимеризацию в растворе под действием полимерного тритиокарбоната на основе ПАК, а также изучили конверсионное изменение состава сополимеров, образующихся в разных условиях. Сополимеризация в массе в присутствии БК протекает с более высокой скоростью, чем в растворе, что, по-видимому, обусловлено различием в 1.4 раза в концентрации мономеров. При выбранной концентрации инициатора ( $10^{-3}$  моль/л) при сополимеризации в растворе предельная конверсия мономеров заметно понижается по сравнению с сополимеризацией в массе.

Экспериментально определенное содержание АК в сополимере, синтезированном под действием БК в массе и в растворе ДМФА (рис. 4а), хорошо согласуется с рассчитанным на основании литературных значений констант сополимеризации. При этом сополимер, образующийся в массе, более обогащен АК, чем сополимер, образующийся в ДМФА (кривые 1 и 2). Существенно, что в выбранных условиях рассчитанная мгновенная доля звеньев АК в сополимере, образовавшемся в массе, быстро уменьшается с ростом конверсии, мгновенное содержание диад стирол–стирол при этом возрастает, а диад стирол–АК убывает, т.е. 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.



**Рисунок 4.** Конверсионные зависимости среднего (1, 2, 3, 3') и мгновенного состава (1', 2') сополимера стирола и АК в присутствии БК в массе (1, 1'), ДМФА (2, 2') и валового состава (3) и состава “наращиваемого” сополимера (3') в присутствии ПАКК

в ДМФА (а); зависимости  $M_n$  (1–3) и  $M_w/M_n$  (1'–3') сополимеров стирола и АК, полученных в присутствии БК в массе (1, 1') и ДМФА (2, 2'), ПАКК в ДМФА (3, 3') (б).  $T=80^\circ\text{C}$ ,  $[\text{ДАК}]_0=1\times 10^{-3}$  и  $[\text{ОПЦ}]_0=6\times 10^{-3}$  моль/л, стирол : АК = 80.6 : 19.4 мол.%

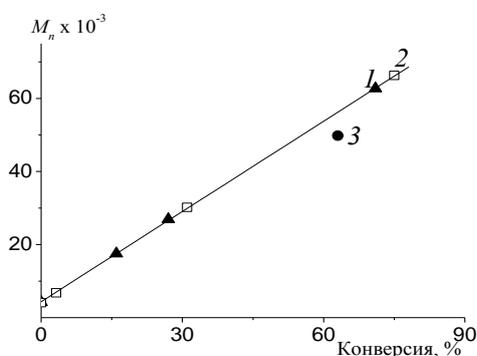
В сополимере, образовавшемся в ДМФА, согласно расчету, эти параметры не изменяются в ходе сополимеризации, т.е. независимо от механизма сополимеризации формируется композиционно-однородный сополимер. Иная ситуация характерна для сополимеризации смеси того же состава в ДМФА под действием ПАК: валовый 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'). 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. 4б).

В отличие от рассмотренного выше случая ОПЦ-сополимеризации стирола и ТБА, при сополимеризации стирола и АК распределением мономерных звеньев в цепи при заданном составе сополимера можно управлять, изменяя природу растворителя и ОПЦ-агента. При этом, реакционные смеси при ОПЦ-сополимеризации стирола и АК в массе остаются прозрачными даже при достижении предельных конверсий мономеров.

### 2.2.3. Терполимеризация стирола, *n*- и трет-бутилакрилата с участием третиокарбонатов

Основываясь на полученных выше результатах, мы провели синтез терполимеров стирола, БА и ТБА с использованием как БК, так и полимерных ОПЦ-агентов – ПСК, ПТБАК и сополимера на основе стирола и БА.

Терполимеризацию (стирол : БА : ТБА = 1 : 1 : 8 об.) проводили в массе при  $80^\circ\text{C}$ ,  $[\text{ДАК}]_0=10^{-3}$  моль/л и  $[\text{ОПЦ}]_0=10^{-2}$  моль/л. Во всех случаях после окончания полимеризации реакционные смеси оставались прозрачными, ММ терполимеров линейно возрастают с ростом конверсии (рис. 5), а значения коэффициента полидисперсности остаются низкими ( $M_w/M_n = 1.13\text{--}1.22$ ).



**Рисунок 5.** Зависимость  $M_n$  терполимеров, полученных ОПЦ-полимеризацией, от конверсии в присутствии ПТБАК (1), ПСК4 (2) и БК (3).  $[\text{ОПЦ}] = 10^{-2}$  моль/л,  $[\text{ДАК}] = 1\times 10^{-3}$  моль/л,  $80^\circ\text{C}$ .

В другом варианте синтеза сначала получали полимерный ОПЦ-агент на основе стирола и БА ( $M_n = 4900$  и  $M_w/M_n = 1.20$ ), содержащий 11 мол. % стирола. Затем его и инициатор добавляли в реакционные смеси разного состава. В первом варианте

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 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 получали триблок-сополимер с центральным блоком ПТБА и концевыми блоками градиентного сополимера стирола и БА.

Все синтезированные сополимеры на основе стирола и ТБА были подвергнуты кислотному гидролизу, что позволило получить амфифильные бинарные и тройные сополимеры стирола (БА) и АК. Эти примеры иллюстрируют возможность получения узкодисперсных амфифильных сополимеров заданной ММ с разным распределением мономерных звеньев в цепи, которое задается составом исходной мономерной смеси, природой ОПЦ-агента и конверсией мономеров.

### 2.3. Поведение амфифильных сополимеров в водных и органических средах

Мы сравнили поведение сополимеров стирола и акриловой кислоты, полученных гидролизом сополимеров стирола и ТБА, с разным распределением мономерных звеньев в цепи и разного состава (табл. 2) в водных растворах методами потенциометрического и турбидиметрического титрования, а также динамического светорассеяния.

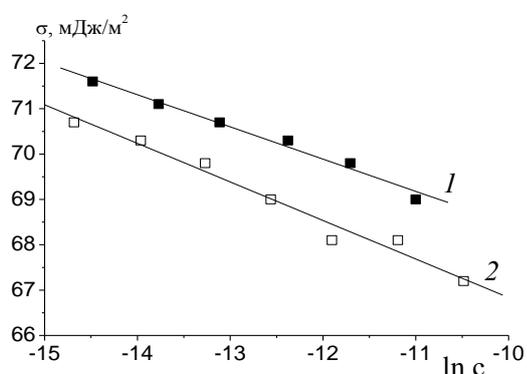
**Таблица 2.** Молекулярно-массовые характеристики и состав сополимеров стирола и *трет*-бутилакрилата.

№	Тип сополимера	Доля стирола в сополимере, мол.%		$M_n \times 10^{-3}$	$M_w/M_n$
		Теор.	Эксп.		
1	Неоднородный статистик (предельные конверсии)	10	12	56	2.11
2		20	21	53	1.64
3		30	36	44	1.70
4	Однородный статистик (начальные конверсии)	10	11	72	1.33
5		20	17	76	1.32
6		30	26	82	1.31
7	Градиент (предельные конверсии)	10	10	86	1.14
8		20	30	52	1.17
9		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

Оказалось, что все изученные сополимеры образуют устойчивые агрегаты в растворе ( $R_h \sim 100$  нм). При этом растворы сополимеров не проявляют поверхностной активности на границе раздела фаз вода – воздух, однако на границе раздела водный

раствор – органический растворитель (циклогексан) удается наблюдать поверхностную активность сополимеров, что, по-видимому, связано с тем, что макромолекулы адсорбируются на границе раздела фаз, зацепляясь за нее якорными группами – гидрофобными звеньями стирола.

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 были синтезированы блок-статистический, блок-градиентный и триблок-сополимеры, содержащие короткие градиентные блоки стирола и БА (табл. 2). В этом случае, для водных растворов блок-градиентного и блок-статистического сополимеров удалось наблюдать как агрегаты, так и индивидуальные макромолекулы, а их растворы обладали поверхностной активностью на границе раздела вода – воздух (рис. 6).



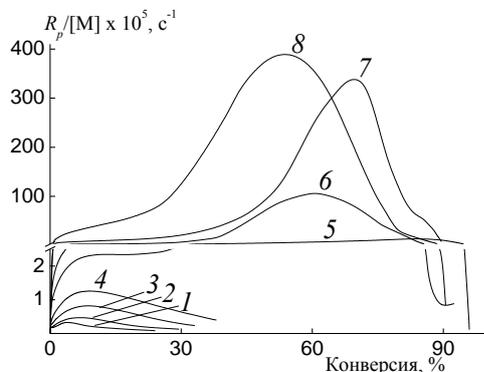
**Рисунок 6.** Зависимость поверхностного натяжения  $\sigma$  от логарифма концентрации водных растворов сополимеров стирол – АК (20°C): 1 – блок-градиентный, 2 – блок-статистический.

Мы также показали, что синтезированные терполимеры стирола, БА и акриловой кислоты способны образовывать устойчивые агрегаты ( $R_h \sim 100$  нм) в растворе ТГФ.

#### 2.4. Контролируемый синтез сополимеров винилацетата

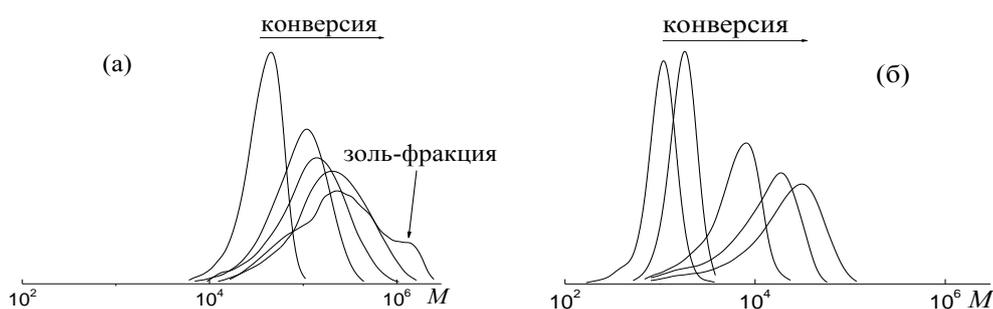
Проблема контролируемого синтеза узкодисперсного ПВА по псевдоживому механизму связана, в первую очередь, с высокой активностью его радикалов роста, что приводит к высокой устойчивости аддуктов макрорадикалов с агентами псевдоживой радикальной полимеризации (стабильными радикалами, ОПЦ-агентами и др.). В результате регенерация активных центров протекает с трудом. Кроме того, для полимеризации ВА характерна реакция передачи цепи на мономер и полимер, следствием чего является образование разветвленного и сшитого полимера. Мы показали, что дитиобензоаты полностью ингибируют полимеризацию ВА за счет образования стабильных интермедиатов и протекания реакций обрыва с их участием, а в присутствии тритиокарбонатов (БК и ТК), которые образуют менее стабильные интермедиаты, можно найти условия для синтеза узкодисперсного ПВА. Анализ кинетических данных (рис. 7) показывает, что при  $[ТК]/[ДАК] \leq 2$  полимеризация ВА при 80°C в массе протекает в условиях гель-эффекта, и образующийся в итоге ПВА нерастворим в органических растворителях и, по-видимому, является сшитым; при  $[ТК]/[ДАК] \geq 2$  гель-эффект подавляется, но скорость резко понижается вследствие усиления роли реакций обрыва на интермедиатов в кинетику процесса. 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  $\sim 2 \times 10^{-4}$  ( $k_o'$ ,  $k_o''$  и  $k_o$  – константы скорости перекрестного и квадратичного обрыва интермедиатов и квадратичного обрыва макрорадикалов, соответственно). Отсюда следует, что уже при  $[TK]_0 > 5 \times 10^{-3}$  моль/л квадратичный обрыв интермедиатов должен играть заметную роль в кинетике процесса.



**Рисунок 7.** Зависимость приведенной скорости  $R_p/[M]$  от конверсии для полимеризации ВА, инициированной ДАК, в присутствии ТК при  $80^\circ\text{C}$ ,  $[ДАК]_0=10^{-3}$  моль/л,  $[TK]_0=10^{-2}$  (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).

Оказалось, что до гель-эффекта реализуется псевдоживой механизм процесса (рис. 8а), а после его начала (34.7% конверсии) ГПХ-кривые продолжают сдвигаться в область высоких ММ; одновременно ММР ПВА 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 бензолом 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. 8б). В этих условиях с ростом конверсии ММР продукта полимеризации постепенно уширяется, однако образующийся полимер является полностью растворимым.



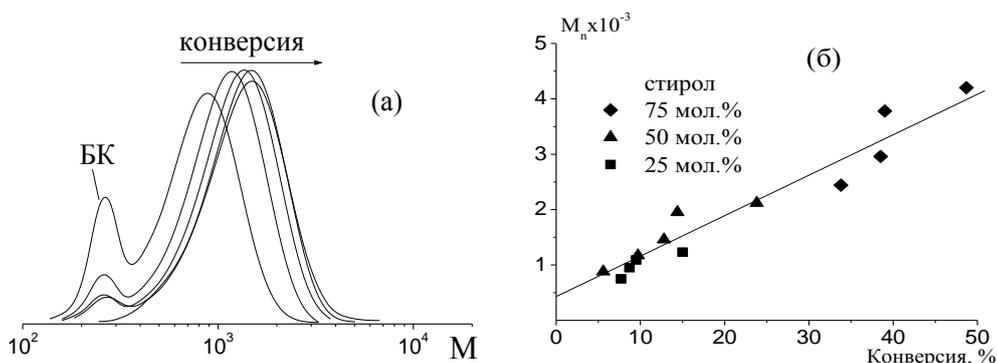
**Рисунок 8.** Нормированные к единичной площади ГПХ-кривые полимеров, образовавшихся при полимеризации ВА в массе (а) и в бензоле (б), инициированной ДАК, в присутствии ТК при  $80^\circ\text{C}$ .  $[ДАК]_0=10^{-3}$  моль/л,  $[TK]_0=2 \times 10^{-3}$  моль/л.

В целом, наши исследования показали, что для получения узкодисперсного ПВА под действием тритиокарбонатов необходимо проводить процесс 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, например, БА; в этом случае при достижении глубоких конверсий мономера можно получить относительно узкодисперсный блок-сополимер (при конверсии 54.9% его  $M_n = 64.5 \times 10^3$  и  $M_w/M_n = 1.46$ ). При этом дитиобензоаты для синтеза ПВА и блок-сополимеров использовать не рекомендуется в силу более высокой устойчивости радикальных интермедиатов и их большей склонностью к участию в реакциях обрыва по сравнению с тритиокарбонатами.

#### 2.4.1. Сополимеризация виниацетата и стирола в присутствии тритиокарбонатов

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. Вначале в качестве такого мономера был выбран стирол, который в 1000 раз активнее ВА, 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.



**Рисунок 9.** Нормированные ГПХ-кривые сополимеров, полученных при сополимеризации стирола (25%) и ВА (75%) в массе, инициированной ДАК, в присутствии БК при разных конверсиях (а), зависимости  $M_n$  сополимеров от конверсии (б);  $[BK]=10^{-1}$  моль/л,  $[ДАК]=10^{-2}$  моль/л.

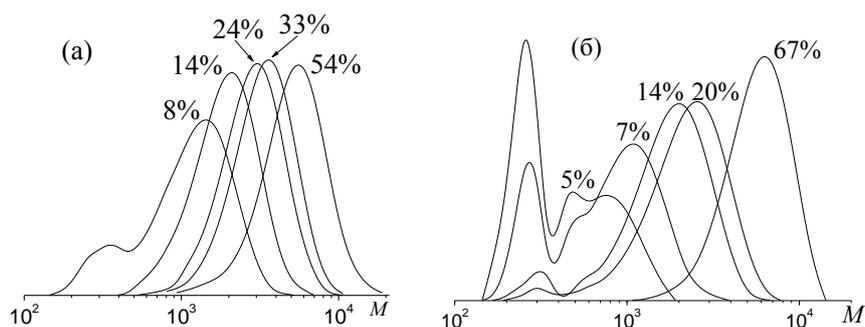
Были исследованы три системы, в которых меняли мольные соотношения мономеров (стирол:ВА = 75:25, 50:50 и 25:75); в качестве ОПЦ-агента использовали БК; во всех экспериментах  $[BK]_0=10^{-1}$  моль/л и  $[ДАК]_0=10^{-2}$ . При уменьшении доли стирола в исходной мономерной смеси общая скорость сополимеризации резко понижалась: при его содержании 25% полимеризация практически останавливалась после достижения 15% конверсии, 50% стирола – 23% конверсии, 75% стирола – 50% конверсии. Характер конверсионного изменения ММР оказался близок к ОПЦ-гомополимеризации стирола (рис. 9а). Значение  $M_n$  последовательно возрастает с конверсией, а все экспериментальные точки хорошо описываются одной теоретической зависимостью (рис. 9б); полученные сополимеры характеризуются достаточно низкими коэффициентами полидисперсности ( $M_w/M_n \sim 1.2$ ).

Таким образом, сополимеризация стирола и ВА в присутствии БК протекает по псевдоживому механизму; 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 удастся: полимеризация практически останавливается после исчерпания стирола.

#### 2.4.2. Сополимеризация винилацетата и бутилакрилатов в присутствии тритиокарбонатов

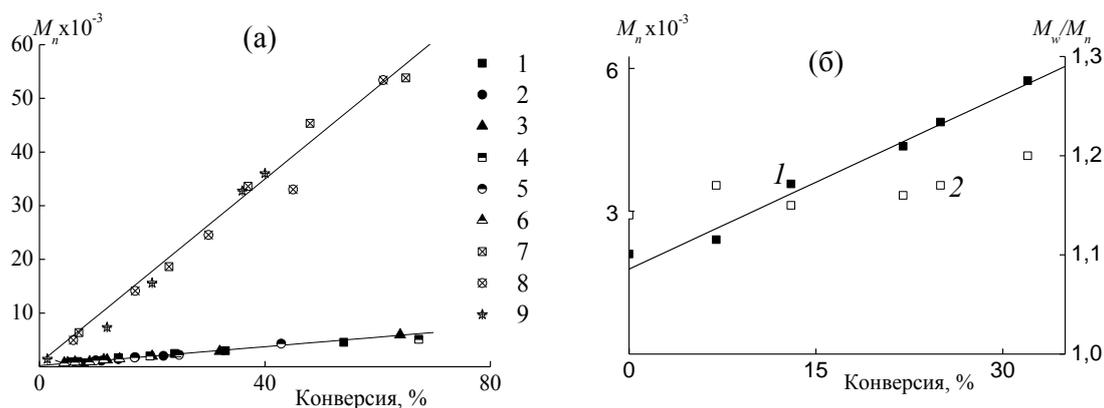
В качестве другого сомономера был выбран БА, а ОПЦ-агента – БК или ТК. Оказалось, что при избытке в исходной смеси БА процесс сополимеризации удается довести до более высоких конверсий. Увеличение содержания ВА в смеси приводит к существенному понижению скорости полимеризации и предельного выхода полимера: если при 25 об.% ВА в мономерной смеси максимальная конверсия мономеров составляет 65–70%, то при его доле 75 об.% – только 15–20%. Независимо от состава исходной мономерной смеси образцы прозрачные и растворяются в органических растворителях (ацетоне, бензоле и др.). Сополимеры, полученные в тех же условиях в отсутствие ОПЦ-агента, также прозрачные, однако они способны лишь к ограниченному набуханию в тех же органических растворителях, т.е. являются сшитыми.



**Рисунок 10.** Нормированные ГПХ-кривые сополимеров ВА и БА, полученных в присутствии ДАК и ОПЦ-агента: ТК (а), БК (б) при разных конверсиях,  $[ТК]=[БК]=10^{-1}$  моль/л,  $[ДАК]=10^{-3}$  моль/л,  $80^{\circ}\text{C}$ . Содержание ВА в смеси 50 об. %.

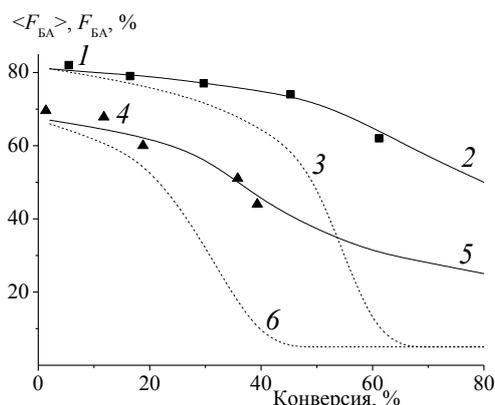
Исследованы молекулярно-массовые характеристики сополимеров, образующихся в трех системах (БА:ВА = 75:25, 50:50 и 25:75 об.%) при постоянных концентрациях ОПЦ-агента и ДАК. Вид ММР зависит от природы используемого ОПЦ-агента: в случае ТК ( $10^{-1}$  моль/л) ГПХ-кривые полимеров, синтезированных на ранних конверсиях, являются бимодальными (рис. 10а), а в случае БК ( $10^{-1}$  моль/л) – тримодальными (рис. 10б), причем мода 1 на рис. 10а и мода 2 на рис. 10б отвечают полиОПЦ1, который образуется в результате взаимодействия макрорадикала  $P_n^{\bullet}$  с ОПЦ-агентом (реакция 1). В этих системах  $M_n$  сополимера линейно возрастает с конверсией, при этом ее экспериментальные значения для образцов, полученных при одной концентрации ОПЦ-агента и разных составах мономерной смеси, ложатся на одну прямую (рис. 11а), а значения коэффициента полидисперсности низкие ( $<1.2$ ). Сополимер, выделенный из реакционной среды, при введении в новую порцию сомономера, содержащую радикальный инициатор, выполняет функцию

эффективного полиОПЦ-агента; при этом из-за значительного различия в активности мономеров образуется блок-градиентный сополимер (рис. 11б).



**Рисунок 11.** (а) Зависимости  $M_n$  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;  $80^\circ\text{C}$ . (б) Конверсионные зависимости  $M_n$  и  $M_w/M_n$  сополимеров, образующихся в присутствии полиОПЦ-агента.  $[\text{полиОПЦ}]_0=10^{-1}$  моль/л,  $[ДАК]_0=10^{-3}$  моль/л,  $T = 80^\circ\text{C}$ , объемное отношение ВА : БА = 75 : 25.

Для исследуемых систем было установлено положение тритиокарбонатной группы в макромолекуле по описанной выше методике. Анализ полученных данных позволяет сделать вывод о том, что рост цепи независимо от состава мономерной смеси идет в два конца, однако неравномерно, и тритиокарбонатная группа, хотя и не является концевой, но 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 (1–5 звеньев) является худшей уходящей группой, чем заместитель с более высокой степенью полимеризации.



**Рисунок 12.** Конверсионные зависимости среднего состава сополимера: эксперимент (1, 4) и расчет (2, 5), и теоретического мгновенного состава сополимера (3, 6); молярное соотношение ВА : БА = 60.8 : 39.2 (1–3), 82.3 : 17.7 (4–6).

Исследование состава сополимеров показывает, что БА быстро расходуется в ходе сополимеризации: чем ниже его содержание в мономерной смеси, тем раньше по

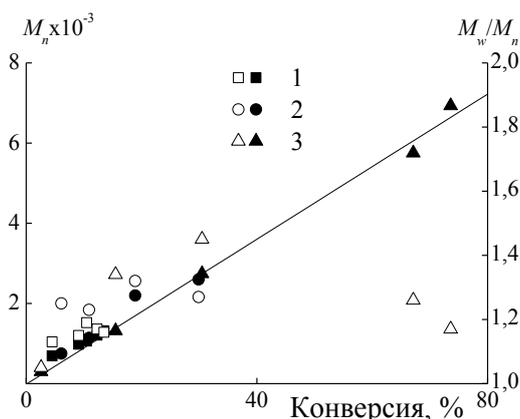
конверсии происходит его исчерпание (рис. 12). Следствием этого является образование композиционно неоднородного сополимера в условиях классического радикального процесса и композиционно однородного градиентного сополимера в условиях ОПЦ-сополимеризации.

На основании полученных результатов можно утверждать, что 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



**Схема 3.** Условное изображение макромолекулы сополимера винилацетата и *n*-бутилакрилата, полученного под действием тритиокарбоната.

Серию аналогичных экспериментов мы провели с ТБА. Закономерности образования сополимеров ВА и ТБА в присутствии низкомолекулярного (рис. 13) и полимерного тритиокарбонатов оказались полностью аналогичными, также как и градиентное строение образующихся сополимеров и асимметричное положение тритиокарбонатного фрагмента в цепи.



**Рисунок 13.** Зависимость  $M_n$  и  $M_w/M_n$  от конверсии для сополимеров, полученных в присутствии  $[\text{ДАК}] = 10^{-3}$  моль/л и  $[\text{БК}] = 10^{-1}$  моль/л при  $80^\circ\text{C}$  в массе, содержание ВА в смеси (об. %): 25 (1), 50 (2) и 75 (3).

В результате исследования щелочного гидролиза синтезированных сополимеров ВА с бутилакрилатами были найдены условия, в которых достигается практически полная степень превращения ацетатной и сложноэфирной групп. На основании этих данных были получены растворимые в воде сополимеры винилового спирта и акриловой кислоты, 2% водные растворы которых образуют агрегаты ( $R_h \sim 100$  нм), размер которых возрастает с увеличением ММ полимера и содержанием в нем БА.

## ВЫВОДЫ

1. Впервые проведено систематическое исследование закономерностей образования сополимеров (стирола–бутилакрилатов, стирола–акриловой кислоты, винилацетата–бутилакрилатов) в присутствии тритиокарбонатов и установлено, что расположение

третиокарбонатной 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 третиокарбонатов 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.

**Основные результаты диссертации изложены в следующих публикациях:**

1. Черникова Е.В., Юлусов В.В., Минеева К.О., Голубев В.Б., Гарина Е.С. Особенности псевдоживой радикальной полимеризации винилацетата в присутствии агентов обратимой передачи цепи // Высокомолек. соед. 2011. Сер. Б. Т. 53. № 8. С. 1433–1443.
2. Черникова Е.В., Юлусов В.В., Минеева К.О., Гарина Е.С., Сивцов Е.В. Контролируемый синтез сополимеров винилацетата и *n*-бутилакрилата в присутствии третиокарбонатов в качестве агентов обратимой передачи цепи // Высокомолек. соед. 2012. Сер. Б. Т. 54. № 7. С. 1166–1177.
3. Черникова Е.В., Юлусов В.В., Гарина Е.С., Костина Ю.В., Бондаренко Г.Н., Николаев А.Ю. Контролируемый синтез сополимеров стирола и *n*-бутилакрилата с различной микроструктурой цепи в присутствии дибензилтретиокарбоната // Высокомолек. соед. 2013. Сер. Б. Т. 55. № 4. С. 442–453.
4. Юлусов В.В., Гарина Е.С., Черникова Е.В., Голубев В.Б. Гомо- и сополимеризация винилацетата в присутствии агентов обратимой передачи цепи // Тезисы устных и стендовых докладов IV Всероссийской Каргинской конференции, посвященной 100-летию со дня рождения академика В.А. Каргина “Наука о полимерах 21-му веку”. 29 января–2 февраля 2007. Москва. МГУ. С. 303.
5. Юлусов В.В. Гомо- и сополимеризация винилацетата по механизму обратимой передачи цепи // Материалы Международного молодежного научного форума «Ломоносов-2010» [Электронный ресурс]. — М.: МАКС Пресс, 2010. — 1 электрон. опт. диск (CD-ROM).
6. Юлусов В.В., Черникова Е.В., Голубев В.Б., Гарина Е.С. Псевдоживая радикальная полимеризация винилацетата по механизму обратимой передачи

- цепи // Тезисы пятой всероссийской Каргинской конференции «Полимеры-2010». 21 июня – 25 июня 2010. Москва. МГУ. С. 36.
7. Минеева К.О., Юлусов В.В. Контролируемая радикальная сополимеризация винилацетата с акриловыми мономерами по механизму обратимой передачи цепи // Материалы Международного молодежного научного форума «Ломоносов-2011» [Электронный ресурс]. — М.: МАКС Пресс, 2011. — 1 электрон. опт. диск (CD-ROM).
  8. Черникова Е.В., Плуталова А.В., Филиппов А.Н., Юлусов В.В., Минеева К.О., Гарина Е.С. Контролируемый синтез статистических и градиентных сополимеров методом псевдоживой радикальной полимеризации с обратимой передачей цепи // Тезисы международной конференции «Пластмассы со специальными свойствами». 17–19 октября 2011. Санкт-Петербург. СПбГТИ(ТУ). С. 22-28.
  9. Черникова Е.В., Плуталова А.В., Вишневецкий Д.В., Юлусов В.В., Гарина Е.С. Управляемый синтез блок-сополимеров в условиях псевдоживой радикальной полимеризации с обратимой передачей цепи // Тезисы международной конференции «Пластмассы со специальными свойствами». 17-19 октября 2011. Санкт-Петербург. СПбГТИ(ТУ). С. 29-36.
  10. Chernikova E.V., Yulusov V.V., Mineeva K.O., Filippov A.N., Garina E.S. Acrylate gradient copolymers synthesized via a reversible addition-fragmentation chain transfer (RAFT) polymerization // 7th International Symposium «Molecular mobility and order in polymer systems». Book of abstracts. 2011. P-050.
  11. Юлусов В.В. Синтез градиентных сополимеров винилового ряда методом псевдоживой радикальной полимеризации по механизму обратимой передачи цепи // Материалы Международного молодежного научного форума «Ломоносов-2012» [Электронный ресурс]. — М.: МАКС Пресс, 2012. — 1 электрон. опт. диск (CD-ROM).
  12. Юлусов В.В., Борисова О.В., Баскаков А.А., Вишневецкий Д.В., Еремеев И.В. Живая радикальная полимеризация – универсальный подход к получению новых полимерных материалов // Тезисы всероссийской молодежной школы «Химия и технология полимерных и композиционных материалов». 26–28 ноября 2012. Москва. ИМЕТ РАН. С. 333.
  13. Юлусов В.В. Градиентные сополимеры винилового ряда: синтез и свойства // Материалы Международного молодежного научного форума «Ломоносов-2013» [Электронный ресурс]. — М.: МАКС Пресс, 2013. — 1 электрон. опт. диск (CD-ROM).
  14. Юлусов В.В. Сополимеры винилового ряда разной микроструктуры: синтез и свойства // Сборник тезисов докладов на II Всероссийской молодежной конференции «Успехи химической физики». 19–24 мая 2013. Секция Научные основы создания новых материалов и наноматериалов с заданными свойствами и функциями. Черногловка. ИПХФ РАН. С. 169.

## 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** – дибензилтритиокарбонат

**ТБ** – *трет*-бутилдитиобензоат

**ТК** – ди-*трет*-бутилтритиокарбонат

### **Полимерные ОПЦ-агенты**

**ПАКК** – полиакриловая кислота тритиокарбонат

**ПБАК** – поли(*n*-бутилакрилат)тритиокарбонат

**ПВАК** – поливинилацетаттритиокарбонат

**ПСК** – полистиролтритиокарбонат

**ПТБАК** – поли(*трет*-бутилакрилат)тритиокарбонат