

МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
ИМЕНИ М. В. ЛОМОНОСОВА
Химический факультет
Кафедра органической химии
Лаборатория координационных металлоорганических соединений

На правах рукописи

ШЛЯХТИН АНДРЕЙ ВЛАДИМИРОВИЧ

**ВЛИЯНИЕ СРЕДЫ НА РЕАКЦИОННУЮ СПОСОБНОСТЬ
МОНОМЕРОВ В СИНТЕЗЕ ПОЛИЛАКТИДОВ И
СОПОЛИМЕРОВ АКРИЛОНИТРИЛА**

02.00.03 - Органическая химия
02.00.06 - Высокомолекулярные соединения

ДИССЕРТАЦИЯ
на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Научные руководители:
д.х.н. Нифантьев Илья Эдуардович
д.х.н., проф. Леменовский Дмитрий Анатольевич

Москва - 2014

Оглавление

| | |
|--|-----------|
| Оглавление | 2 |
| Список использованных сокращений | 4 |
| 1. Введение | 6 |
| 2. Литературный обзор | 10 |
| 2.1. Полиакрилонитрил - свойства, применение, синтез в обычных растворителях и в среде CO ₂ | 11 |
| 2.1.1. Что такое полиакрилонитрил? | 12 |
| 2.1.2. Методы получения полиакрилонитрильных сополимеров | 13 |
| 2.1.3. Требования к полиакрильным прекурсорам для углеродного волокна | 16 |
| 2.1.4. Исследования по расширению перечня сомономеров | 20 |
| 2.1.5. Полимеризация акрилонитрила в среде CO ₂ | 21 |
| 2.2. Полилактид - свойства, применение, синтез в обычных и сверхкритических средах | 23 |
| 2.2.1. Полилактид - производство, свойства, применение | 23 |
| 2.2.2. Расчет стереоселективности полимеризации DL-лактида методом ¹³ C ЯМР | 35 |
| 2.2.3. Полимеризация лактидов на органических катализаторах | 37 |
| 2.2.4. Полимеризация лактидов в сверхкритических средах | 39 |
| 2.3. Сверхкритическое состояние вещества | 41 |
| 3. Результаты и обсуждение | 44 |
| 3.1. Исследование гомо- и сополимеризации акрилонитрила с метилакрилатом и рядом итаконатов в диметилсульфоксиде и CO ₂ | 44 |
| 3.1.1. Гомополимеризация акрилонитрила в среде CO ₂ с большой исходной долей мономера | 46 |
| 3.1.2. Соплимеризация акрилонитрила с метилакрилатом и итаконатами - производными итаконовой кислоты, в диметилсульфоксиде | 48 |
| 3.1.3. Соплимеризация акрилонитрила с метилакрилатом в CO ₂ | 51 |
| 3.1.4. Фазовое исследование исходной реакционной смеси | 53 |
| 3.1.5. Исследование растворимости мономеров в исходной реакционной смеси | 54 |
| 3.1.6. Соплимеризация акрилонитрила с метилакрилатом и итаконовыми сомономерами в CO ₂ | 56 |
| 3.1.7. ДСК-исследование полиакрилонитрильных (со)полимеров, полученных в среде CO ₂ | 62 |

| | |
|--|------------|
| 3.1.8. Сканирующая электронная микроскопия (SEM) полиакрилонитрильных (co)полимеров, полученных в CO ₂ | 64 |
| 3.1.9. Изучение полимеризации акрилонитрила в среде CO ₂ в присутствии RAFT-реагентов | 66 |
| 3.2. Изучение каталитической активности органических оснований и фосфатов редкоземельных металлов в полимеризации лактидов | 71 |
| 3.2.1. Изучение растворимости DL- и L-лактидов и полилактида в реакционной среде | 72 |
| 3.2.2. Изучение активности амидиновых оснований в полимеризации DL- и L-лактидов | 75 |
| 3.2.3. Изучение стереоселективности полимеризации DL-лактида на амидиновых основаниях | 78 |
| 3.2.4. Изучение активности гуанидиновых оснований в полимеризации DL- и L-лактидов | 79 |
| 3.2.5. Изучение стереоселективности полимеризации DL-лактида на гуанидиновых основаниях | 81 |
| 3.2.6. Полимеризация лактидов на органических фосфатах Nd, Y, La | 82 |
| 4. Положения, выносимые на защиту (выводы) | 85 |
| 5. Экспериментальная часть | 86 |
| 6. Список цитируемой литературы | 104 |

Список использованных сокращений

СК - сверхкритический

АН – акрилонитрил

ПАН – полиакрилонитрил

УВ – углеродное волокно

P_c - критическое давление

T_c - критическая температура

ρ_c - критическая плотность

МА - метилакрилат

ИК - итаконовая кислота

АК - акриловая кислота

АИБН - азо(бис)изобутиронитрил

ДСК - дифференциальная сканирующая калориметрия

ГПХ - гель-проникающая хроматография

SEM - scanning electron microscope (сканирующая электронная микроскопия)

ДМСО - диметилсульфоксид

ДМФА - диметилформамид

ДМАА - диметилацетамид

ОВС - окислительно-восстановительная система

ПАВ - поверхностно-активное вещество

M_n - среднечисловая молекулярная масса полимера

M_w - средневесовая молекулярная масса полимера

PD - polydispersity (полидисперсность)

Tf - трифлат

DMAP - 4-(dimethylamino)pyridine

PPY - 4-pyrrolidinopyridine

DBU - 1,8-diazabicyclo[5.4.0]undec-7-ene

TBD - 1,5,7-triazabicyclo[4.4.0]dec-5-ene

DP - degree of polymerization (степень полимеризации)

СКФ - сверхкритический флюид

MTBD - 5-methyl-1,5,7-triazabicyclo[4.4.0]dec-5-ene

РЗМ - редкоземельный металл

ПТФЭ - политетрафторэтилен

БТК - дибензилтретиокарбонат

[x] - концентрация вещества x

[x]₀ - начальная концентрация вещества x

1. Введение

В настоящее время растет внимание к экологическим проблемам окружающей среды ввиду увеличения выбросов, главным образом, промышленных отходов производств. Использование альтернативных (т.е. отличных от обычных органических) сред для проведения различных технологических процессов увеличивает экологическую привлекательность и экологическую безопасность процессов и является объектом изучения «зеленой химии». Наиболее широкое распространение среди альтернативных «зеленых» сред получил диоксид углерода в жидком, суб- и сверхкритическом (СК) состоянии, ввиду его низкой стоимости, негорючести, мягких параметров критической точки [1].

Сегодня использование СК сред оказывается одним из мощных методических приемов, позволяющих в различных технологических процессах (экстракция, получение полимеров, очистка веществ, микронизация лекарств, красителей) приблизиться к соблюдению требований «зеленой химии» [2]. Данные требования, а это, прежде всего, экономичность и безопасность, выходят на первое место при переходе от фундаментального исследования к масштабированию процесса. СК среды являются перспективной заменой обычных органических растворителей благодаря ряду свойств, присущих веществу, находящемуся в СК состоянии. К ним относятся высокие скорости диффузии, теплопереноса, возможность в значительной степени регулировать растворяющую способность изменением температуры и давления, а также нетоксичность большинства применяемых СК сред и простое их удаление.

Особенно актуальной является задача по внедрению «зеленых» технологий в полимерную промышленность, для которой характерно использование больших объемов органических растворителей на различных стадиях производства полимерных материалов, и объем мировой продукции которой растет на 7 % ежегодно (**рис. 1**) [3]. Применение альтернативных сред для получения, формования, импрегнации, экстракции полимерных материалов позволяет сократить расходы на регенерацию дорогостоящих растворителей, облегчить отделение полимера от реакционной среды [4].

В данной работе исследования направлены на использование СК сред в двух самостоятельных, но методически родственных процессах. Первое направление нашей работы – это систематическое исследование процессов полимеризации и сополимеризации акрилонитрила (АН). Второе направление - синтез полилактидов из лактида. Оба направления имеют богатую химическую историю.

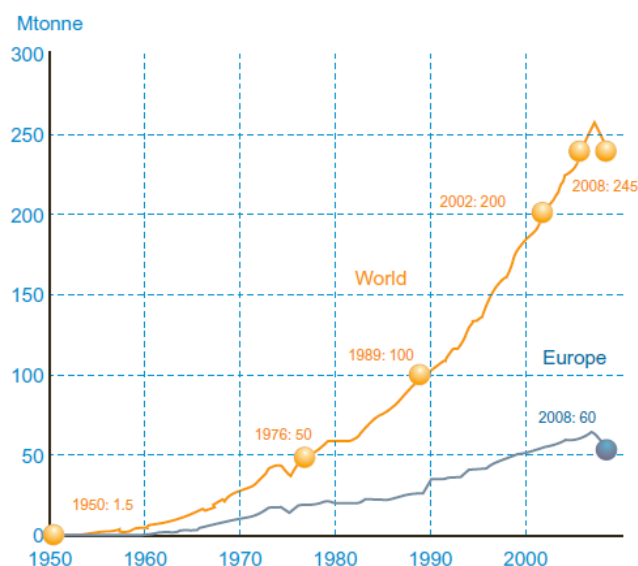


Рис. 1. Мировое производство полимеров с 1950 по 2008 г [5].

Полиакрилонитрил

Наиболее объемной областью применения полиакрилонитрила (**ПАН**) со времени начала его промышленного производства (1949 г) является создание искусственной шерсти. В 1959 году было установлено, что **ПАН**-сополимеры могут быть использованы в качестве прекурсоров для получения углеродного волокна (**УВ**), и наибольший научный интерес к ним в настоящее время проявляется со стороны специалистов, исследующих новые подходы к производству качественного **УВ** [6].

Производство **УВ** относится к технологиям двойного назначения, вследствие этого импорт **УВ**, а также и прекурсоров к нему, запрещен. Доля российского **ПАН** в мировом производстве невысока и составляла 3.5 % в 2000 г. Существующие в нашей стране в настоящее время технологии производства **ПАН** не модернизировались с 70-х годов, что привело к снижению качества и объема его производства, особенно с начала 90-х годов. В последние годы производство **УВ** и полимерных композитных материалов из них ежегодно увеличивается в нашей стране и в мире для того, чтобы удовлетворить растущий спрос со стороны различных отраслей промышленности, таких, как авиационная и аэрокосмическая, военная, атомная промышленность, также энергетика, автомобильная промышленность, производство спортивных товаров и др. Поскольку **УВ** используются в оборонной промышленности, они являются стратегически важными материалами [6].

В Российской Федерации отсутствует производство **ПАН**-сополимера и сформованного из него **ПАН**-прекурсора, позволяющего получать высокопрочные **УВ**. Таким образом, наша страна вынуждена создавать свое собственное производство высококачественных марок **УВ**. **ПАН**-сополимеры являются основными прекурсорами для получения высококачественных **УВ**

(90 % всего УВ в мире получают из ПАН-сополимеров), и во многом определяют их физические характеристики [6]. Разработка новых технологий получения ПАН-прекурсоров является важным этапом на пути создания УВ, удовлетворяющих высоким требованиям современных технологий.

Полилактид

Полилактид представляет собой биоразлагаемый алифатический полиэфир, находящий широкое применение в биомедицине, фармацевтике, в быту [7,8].

Применение полилактида в данных областях обусловлено рядом его специфических особенностей, таких как: биосовместимость с тканями человека, способность полностью разлагаться в природной среде, подходящие для практического применения механические и физические свойства [7]. Данные качества полилактида определяются стереорегулярностью его полимерной цепи [8]. Так, нестереоконтролируемая полимеризация наиболее доступного DL-лактида (рацемическая смесь D и L изомеров) приводит к аморфному продукту, не находящему практического применения. Наиболее важным с практической точки зрения является стереорегулярные полилактиды. Так, энантимерно чистый поли-L-лактид имеет температуру плавления 180 °С, высокую степень кристалличности (37 %), а т.н. стереокомплекс, образованный поли-L- и поли-D-лактидами (1:1), обладает наилучшей термостабильностью (имеет температуру плавления 207 °С) среди полилактидов [5].

Важным аспектом применения полилактидов является создание материалов для медицины (лекарственные формы, трансплантаты), необходимое требование при этом заключается в отсутствии токсичных остатков растворителей и металлов в готовом продукте. Поэтому разработка методов полимеризации, в том числе стереоконтролируемой, на не содержащих металлов органических катализаторах, а также исследования по замене органических (CH_2Cl_2) растворителей на легко удаляемые из конечного продукта СК среды являются актуальными в настоящее время задачами, и выделяются в отдельные направления исследования по полимеризации лактидов [5].

В рамках настоящей работы исследования по применению СК сред в процессах синтеза полилактидов и полиакрилонитрильных сополимеров были конкретизированы. Так, направление, связанное с синтезом сополимеров АН, развивалось нами с прицелом на их последующее превращение в УВ. Для этого в среде CO_2 исследовались процессы сополимеризации АН с рядом сомономеров (метилакрилатом (МА), итаконовой кислотой (ИК), моноэфирами ИК, акриловой кислотой (АК)). Также было изучено термохимическое поведение полученных сополимеров, их молекулярно-массовые характеристики, влияние условий

процесса полимеризации (время, температура, давление, доля мономера в системе АН – CO₂, количество инициатора) на выход полимеров и их молекулярно-массовые характеристики.

При синтезе же полилактидов в новых условиях мы стремились, во-первых, к получению полимеров, свободных от следов металлсодержащих катализаторов, а во-вторых, исследовали пути увеличения стереоселективности процесса полимеризации с целью получения полимеров с наилучшими механическими характеристиками.

2. Литературный обзор

Диссертация состоит из двух частей. Первая часть посвящена разработке нового метода синтеза сополимеров АН в среде диоксида углерода (см. схему), удовлетворяющих требованиям, предъявляемым к полиакрильным прекурсорам (ПАН-прекурсорам) для УВ.



Схема синтеза ПАН-сополимеров.

В среде CO_2 , по литературным данным (см стр. 21), был осуществлен ряд работ по гомополимеризации АН, однако работы, направленные на синтез ПАН-сополимеров, пригодных для получения УВ, в литературе отсутствуют. Поэтому первая часть литературного обзора рассматривает свойства и применение ПАН-(со)полимеров, методы синтеза ПАН-(со)полимеров в обычных растворителях, требования, предъявляемые к ним при получении УВ. Также рассмотрены работы по синтезу ПАН в среде CO_2 .

Вторая часть диссертации посвящена разработке нового метода синтеза полилактидов (см. схему), потенциально пригодных для использования в фармацевтике и медицине. В качестве среды для синтеза были изучены CHClF_2 и СК-CHF_3 . От наиболее популярного и экологически самого предпочтительного CO_2 мы отказались ввиду нерастворимости мономера в нем. Акцент в данном исследовании сделан на использовании органических, не содержащих металлов катализаторов (в роли которых выступают органические основания), позволяющих получать продукт, пригодный для использования в фармацевтике и медицине. Также исследование направлено на изучение стереорегулярности полимеризации, поскольку микроструктура полилактида оказывает существенное влияние на его физические свойства.

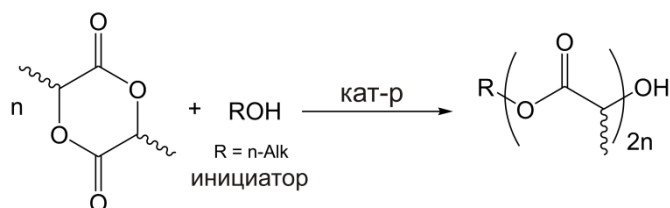


Схема синтеза полилактида из циклического эфира молочной кислоты (лактида)

Синтез полилактида в альтернативных средах стал изучаться относительно недавно, однако полимеризация выполнялась на металлосодержащих катализаторах, например, на октаноате олова (II) (см. стр 39). Тема синтеза полилактида в альтернативных средах на не содержащих металлов катализаторах, что важно для медицинской области его использования, в литературе не изучалась. Таким образом, во второй части литературного обзора

рассматриваются свойства, применение полилактида, и методы его синтеза как в обычных, так и в альтернативных средах. Также внимание уделяется стереоселективной полимеризации, поскольку микроструктура полимера определяет его механические свойства.

Настоящий обзор включает в себя информацию, которая в начале нашего исследования позволила правильно спланировать вектор работ, а сейчас позволяет правильно оценить достигнутые результаты.

2.1. Полиакрилонитрил - свойства, применение, синтез в обычных растворителях и в среде CO₂

Использование СК сред вместо органических и неорганических растворителей в процессах полимеризации является самостоятельной областью исследования и сегодня широко рассмотрено в литературе. В то же время, существует лишь ограниченное количество работ, посвященных изучению полимеризации именно **АН** (см. раздел 2.1.5). Все работы посвящены использованию в качестве альтернативной среды только CO₂, и в большинстве из них изучается гомополимеризация **АН**. Специальный акцент сделан на синтез и использование стабилизаторов в процессе полимеризации **АН** в среде CO₂, т.к. в отсутствие стабилизаторов полимер получается в виде сплошной массы, с которой далее трудно работать. В литературе отсутствуют работы, посвященные синтезу **ПАН**-сополимеров в среде CO₂, которые будут пригодными для получения из них УВ.

Впервые **ПАН** был получен в 1894 г Моро (Moreau), а в 1942 г был разработан промышленный выпуск **ПАН**-волокон, когда был найден подходящий дешевый растворитель для этого полимера - ДМФА [6, 9]. С тех пор количество применяемых растворителей для проведения полимеризации **АН** расширилось. Кроме полимеризации в растворе, используется и нерастворный метод полимеризации **АН** - полимеризация в водной эмульсии. В настоящее время **ПАН** и сополимеры на его основе в практически значимых масштабах получают полимеризацией **АН** в органических и неорганических (концентрированных водных растворах неорганических солей) растворителях, а также в водной эмульсии, эти методы используются в лаборатории и в промышленности. В России в настоящее время используется т.н. роданидная технология, - метод растворной полимеризации, заключающийся в проведении процесса в 51 % водном растворе роданида натрия NaSCN [10].

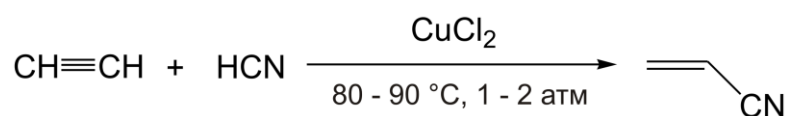
Полимеризация **АН** в среде CO₂ осуществлена сравнительно недавно (2000 г.) [11], наряду с исследованием полимеризации других акриловых мономеров (**АК**, **МА**) в среде CO₂. Применение CO₂ в качестве среды для проведения полимеризационных процессов является

большой самостоятельной областью исследования, этой теме посвящены обзорные работы [1, 4, 12 - 16].

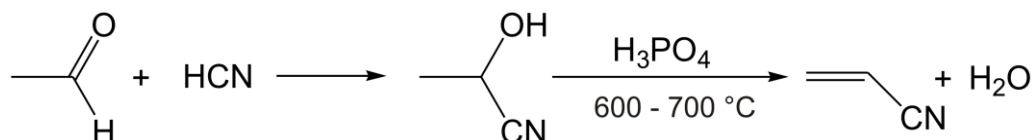
Ниже подробнее рассмотрены методы получения **ПАН**-сополимеров в растворах, в водной эмульсии, а также работы, которые были сделаны по полимеризации **АН** в среде CO_2 .

2.1.1. Что такое полиакрилонитрил?

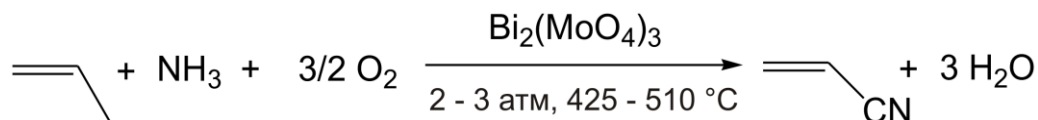
ПАН представляет собой жесткоцепной полимер, получаемый полимеризацией нитрила **АК**, разлагающийся до температуры плавления при $120\text{ }^\circ\text{C}$ [17]. Нитрил **АК** - акрилонитрил - получают в настоящее время в промышленности из пропилена, ацетилену или из ацетальдегида [9]. В ацетиленовом процессе ацетилен взаимодействует с синильной кислотой в водном растворе в присутствии CuCl_2 . Недостатком процесса является большое количество побочных реакций, в том числе гидролиз катализатора. Акрилонитрил выделяют перегонкой образующегося водного раствора [9].



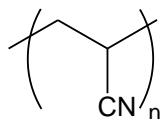
Ацетальдегидный процесс состоит из двух стадий. На первой стадии ацетальдегид реагирует с синильной кислотой с образованием нитрила молочной кислоты. На второй стадии нитрил молочной кислоты нагревается до $600\text{-}700\text{ }^\circ\text{C}$ в присутствии каталитических количеств фосфорной кислоты [9].



Наиболее распространенный на сегодняшний день способ получения **АН** - окислительный аммонолиз пропилену, который протекает при давлении 2-3 атм и $425\text{-}510\text{ }^\circ\text{C}$ в присутствии катализаторов – молибдата висмута, фосфомолибдата висмута и др. соединений Mo , Co , Bi [9].



ПАН находит широкое применение в текстильной промышленности, однако, наибольший научный интерес к нему в настоящее время обусловлен его применением в производстве **УВ**, 90 % всего **УВ** в мире получают из сополимеров на основе **ПАН** [6].



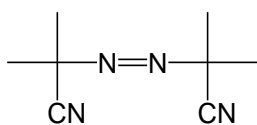
Структура ПАН.

Для получения УВ ПАН-сополимер сначала формируют путем вытяжки волокон из его раствора. Полученное ПАН-волокно называют также «белым» волокном, или ПАН-прекурсором. ПАН-прекурсор затем подвергают многостадийной, тщательно контролируемой термической обработке в инертной атмосфере, при этом полимер разлагается с образованием практически чистого углерода. Таким образом, образуется УВ, которое также называют «черным волокном». Подробнее химические процессы, происходящие при превращении «белого» волокна в «черное», рассмотрены ниже.

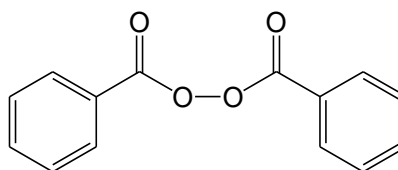
2.1.2. Методы получения полиакрилонитрильных сополимеров

ПАН, а также сополимеры на его основе, получают радикальной, анионной и каталитической полимеризацией. Анионная и каталитическая полимеризация приводят к разветвленному полимеру [18 - 20], поэтому главным методом получения ПАН и ПАН-сополимеров является радикальная полимеризация, этим методом удастся получить линейные полимеры с необходимым внедрением сомономеров [21, 22].

Эффективным методом инициирования является также электромагнитное излучение (рентгеновское и γ -лучи), электрополимеризация. Вещественными инициаторами полимеризации АН являются пероксиды, азосоединения (персульфаты, АИБН, бензоилпероксид), образующие при нагревании свободные радикалы.

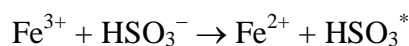
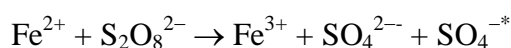


АИБН



бензоилпероксид

Также для генерирования радикалов используются окислительно-восстановительные системы (ОВС), например, $K_2S_2O_8 - NaHSO_3 - FeSO_4$. В таких системах используется окислитель ($K_2S_2O_8$), восстановитель (SO_2) и катализатор ($FeSO_4$). Радикалы в этой системе образуются вследствие следующих реакций:



АН может полимеризоваться со взрывом из-за экзотермического эффекта полимеризации. Кислород является эффективным ингибитором полимеризации **АН** [21], обычно для стабилизации **АН** в него добавляют монометилловый эфир гидрохинона в качестве ингибитора полимеризации.

Процесс радикальной (со)полимеризации **АН** проводится как в растворе (растворная полимеризация), так и в водной суспензии (суспензионная полимеризация), а также в массе (bulk - полимеризация).

Растворная полимеризация [9, 23 - 26]

Растворная полимеризация осуществляется как в апротонных органических, так и в неорганических растворителях. Для растворной полимеризации требуется, чтобы исходные мономеры и образующийся полимер растворялись в используемом растворителе.

Главным преимуществом растворной полимеризации является получение полимера в виде раствора непосредственно на стадии проведения полимеризации. Таким образом, не нужно готовить раствор для формования после проведения полимеризации. Полученный раствор после удаления непрореагировавших мономеров методом дистилляции под вакуумом, после фильтрации и удаления воздуха, сразу используют для формования волокон. Конверсия **АН** при полимеризации в растворе невысока и составляет порядка 50 %. Это объясняется тем, что применяемые растворители обладают большой константой передачи цепи на растворитель, что приводит к уменьшению скорости процесса. Выбор растворителя вследствие этого влияет и на молекулярную массу получаемого полимера. Молекулярная масса **ПАН**, получаемого растворной полимеризацией, достигает 1.2×10^6 Da (в ДМСО).

Скорость растворной полимеризации более низкая, чем суспензионной полимеризации или полимеризации в массе, из-за более низкой концентрации мономера в растворе. Кроме того, с повышением степени конверсии увеличивается полидисперсность полимера и степень разветвленности полимерных цепочек, поэтому в процессе полимеризации конверсию мономера специально ограничивают.

Метод полимеризации в растворе обладает недостатком, состоящим в невозможности варьировать в широких пределах состав раствора, который затем будет использоваться для формования волокон. В случае приготовления раствора для формования растворением уже готового **ПАН** в растворителе, возможно готовить раствор из нескольких различных по составу и молекулярно-массовым характеристикам полимеров. В случае растворной полимеризации состав раствора для формования определяется исходным составом сомономеров и условиями процесса полимеризации.

В качестве неорганических растворителей для полимеризации **АН** применяются концентрированные водные растворы солей с высокой ионной силой – $ZnCl_2$, $NaSCN$, $LiBr$, $NaClO_4$. Инициирование радикального процесса полимеризации в неорганических растворителях происходит посредством использования окислительно-восстановительных систем (ОВС), также используется термическое разложение персульфатов натрия, аммония.

Из органических растворителей на практике наибольшее распространение получили ДМФА, ДМСО, ДМАА, этиленкарбонат. В качестве инициатора полимеризации в органических растворителях используются органические пероксиды и азосоединения, генерирующие при термическом разложении свободные радикалы (бензоилпероксид, **АИБН**) [27].

Полимеризация в блоке [9, 12, 26]

ПАН устойчив к действию температур до 120 °С, и не способен к деполимеризации при нагревании, что делает возможным его получение полимеризацией **АН** в блоке.

Инициаторами полимеризации **АН** в блоке может выступать видимый свет, другие виды излучения (γ -лучи), вещественные инициаторы (**АИБН**), образующие при термической разложении свободные радикалы. Полимеризация в блоке является осадительной, т.к. образующийся полимер не растворим в своем мономере и практически сразу после начала процесса образует вторую фазу. После образования частиц полимера реакция продолжается как в жидкой фазе, так и на поверхности образовавшихся частиц. Реакция полимеризации **АН** обладает значительным экзотермическим эффектом, и поскольку в рассматриваемом случае она протекает без растворителя, возникает проблема теплопереноса и отвода теплоты. Данные обстоятельства приводит к тому, что реакцию в массе становится сложно контролировать, и этот процесс не применяется в промышленности, тем не менее, осуществление контролируемого процесса возможно в лабораторных условиях.

Эмульсионная полимеризация [9, 17, 23, 25]

Еще одним распространенным методом получения **ПАН**-(со)полимеров является эмульсионная (со)полимеризация в водной среде. Инициирование полимеризации проводят с помощью окислительно-восстановительных систем (ОВС).

Эмульсионная полимеризация – гетерофазный процесс, протекающий на поверхности образующихся полимерных частиц. Поэтому в систему добавляются эмульгаторы – специальные вещества, стабилизирующие частицы полимера, например, частично гидролизованный поливинилацетат.

АН частично растворим в воде, поэтому процесс начинается гомогенно. Образующиеся частицы **ПАН** не растворимы в воде и образуют вторую фазу. Далее процесс идет, в основном, гетерогенно на поверхности частиц. Полимеризация на поверхности частиц протекает быстрее, чем в растворе, поэтому реакция является самоускоряющейся, что приводит к высокой степени конверсии **АН**, выход полимера составляет 70 % в пересчете на мономер.

Эмульсионная полимеризация в водной среде позволяет получить **ПАН**-(со)полимеры с более высокой молекулярной массой, чем при получении сополимеров методом растворной полимеризации. Среднечисловая молекулярная масса полимера, полученного этим способом, достигает 3×10^6 Da [28].

Использование в качестве среды воды позволяет существенно расширить ряд используемых сомономеров, прежде всего, за счет растворимых в воде. Однако данный способ получения сополимеров **АН** включает в себя такие дополнительные стадии, как выделение полимера, отмывка полимера от неорганических примесей и его сушка от воды. Энергозатратной является также и регенерация воды. Все это затрудняет применение эмульсионной полимеризации для синтеза **ПАН**-сополимеров.

2.1.3. Требования к **ПАН**-прекурсорах для **УВ**

Для получения **УВ** используются различные материалы: целлюлозные волокна, каменноугольный пек, акриловые полимеры, полифенолы, полиацетилен. Требования, предъявляемые к этим материалам, заключаются в высоком исходном содержании углерода в них, и в высоком выходе углерода в процессе получения **УВ** (карбонизации) [24]. Как уже было отмечено, **ПАН**-сополимеры являются основными материалами, применяемыми для производства **УВ** [6]. Волокна на основе **ПАН**-сополимеров, используемые для производства **УВ**, называются **ПАН**-прекурсорами.

Главной особенностью **ПАН**-прекурсоров, обеспечивающей его широкое применение для получения **УВ** среди прочих прекурсоров, является наличие в углеродной цепи полимера нитрильных групп, благодаря им при термоциклизации полимерной цепочки образуются графитоподобные структуры [29]. Содержание углерода в **ПАН** составляет 67.9 %, что позволяет достичь при производстве высокопрочных углеродных волокон из **ПАН**-прекурсоров выхода углерода 40 % [24].

Гомо**ПАН** не используется в качестве **ПАН**-прекурсора для **УВ** из-за резкого экзотермического эффекта, возникающего при термообработке на начальной стадии превращения **ПАН**-прекурсора в **УВ**. Это приводит к разрушению структуры «белого» волокна, уменьшению прочности конечного **УВ**. Для сглаживания пика тепловыделения в процессе

термообработки, в **ПАН**-сополимер вводят кислотные сомомеры, например, **ИК**, **АК**, метакриловую кислоту [17].

Производственный процесс получения углеродного волокна из **ПАН**-прекурсора сложный, его разделяют на несколько стадий: предварительное окисление (200 °С - 280 °С), карбонизация (500 °С - 1300 °С), графитизация (1300 °С - 2900 °С). На стадии окисления (также называемой стабилизацией), которую проводят в атмосфере воздуха, происходит циклизация нитрильных групп и частичное окисление **ПАН**-прекурсора, при этом выделяется большое количество теплоты. Также выделяются летучие продукты деструкции **ПАН**: вода, CO₂, HCN. На этой стадии структура полимера кардинально меняется, возрастает его термическая и химическая устойчивость, что необходимо для плавного протекания следующей стадии - карбонизации.

На стадии карбонизации при температурах 500 °С - 1300 °С происходит дегидрирование полимера с образованием полиароматических структур, а также удаление азота и внедрившегося кислорода в виде HCN, NH₃, CO, CO₂, H₂O.

На стадии графитизации, проводимой при температуре до 2900 °С, происходит дальнейшее удаление азота из волокна и улучшение ориентации графитовых кристаллитов в волокне. Конечное УВ, тем не менее, содержит небольшое количество азота (до 1 %) [23, 25, 30 - 32].

На **рис. 2** представлены схемы окисления, карбонизации и графитизации **ПАН**-прекурсора [30 - 32].

Существует ряд требований к **ПАН**-прекурсорам, используемым для получения УВ, по составу и молекулярно-массовым характеристикам.

Требования по мономерному составу полиакрилонитрильного прекурсора

Как уже было сказано выше, гомо**ПАН** не используется для получения УВ из-за резкого пика тепловыделения на стадии стабилизации [17]. Обычно промышленный **ПАН**-прекурсор состоит из 95 - 99% **АН** и 0.8 - 1.2% **ИК** либо **АК**, которые вводят для сглаживания экзотермического пика при термоциклизации, приводящей, в конечном итоге, к **УВ**. Также в **ПАН**-прекурсор вводят метилакрилат (**МА**), либо другие сомомеры (метилметакрилат и др.) в количестве 1 - 4 % для внутренней пластификации, с целью улучшения процесса вытяжки нити [17, 23 - 25].

Изменение профиля тепловыделения при переходе от гомо**ПАН** к **ПАН**-сополимеру объясняется следующим образом. Термоциклизация гомо**ПАНа** проходит по радикальному

механизму. При введении в полимер кислотных или основных мономеров (**АК**, акриламид) циклизация, как считают, инициируется заряженными группами сомономеров, механизм циклизации становится ионным и начинается при более низкой температуре (**рис. 3**) [23, 33, 34].

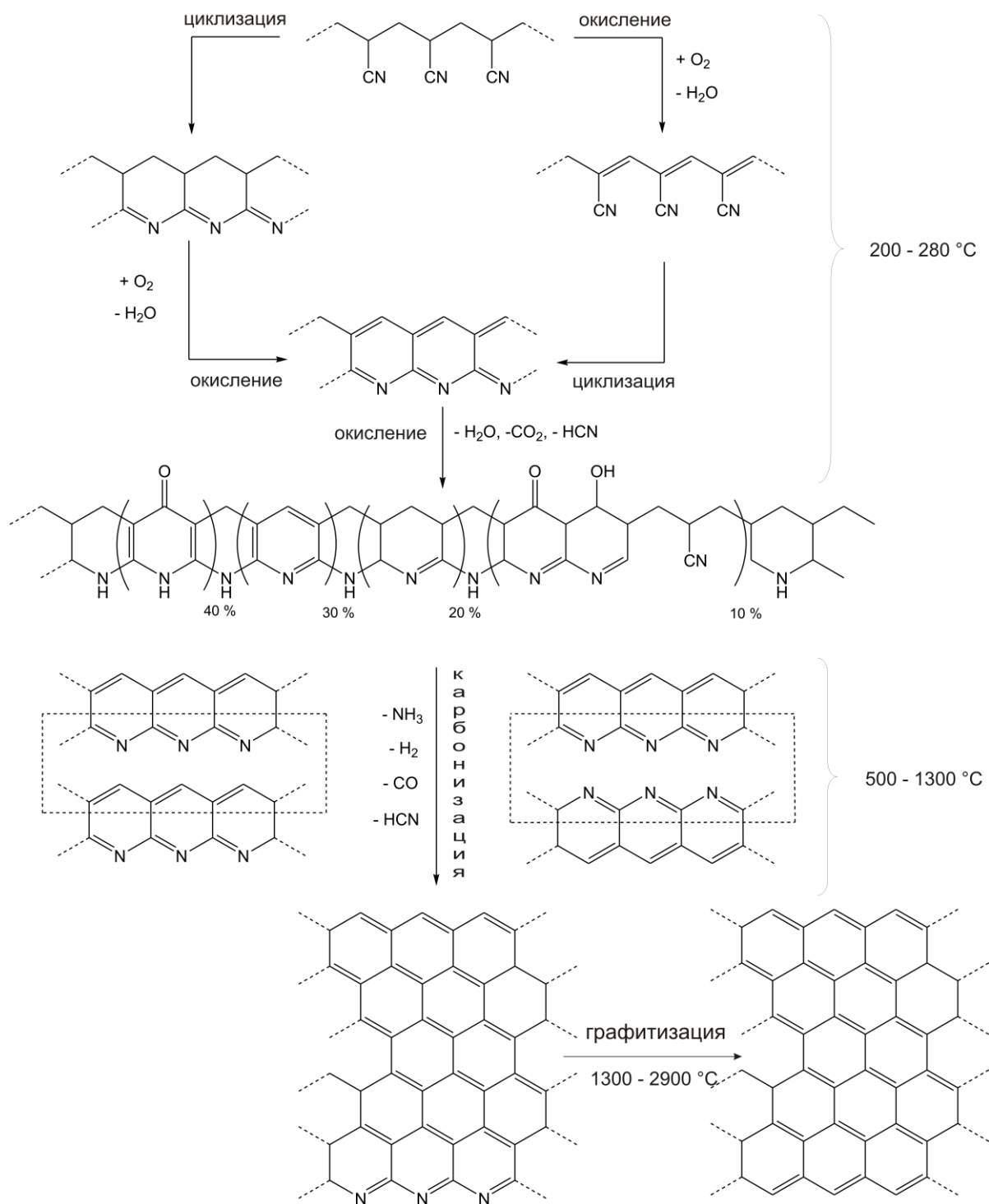


Рис. 2. Схема механизма окисления (стабилизации) и карбонизации при получении УВ из ПАН-прекурсора.

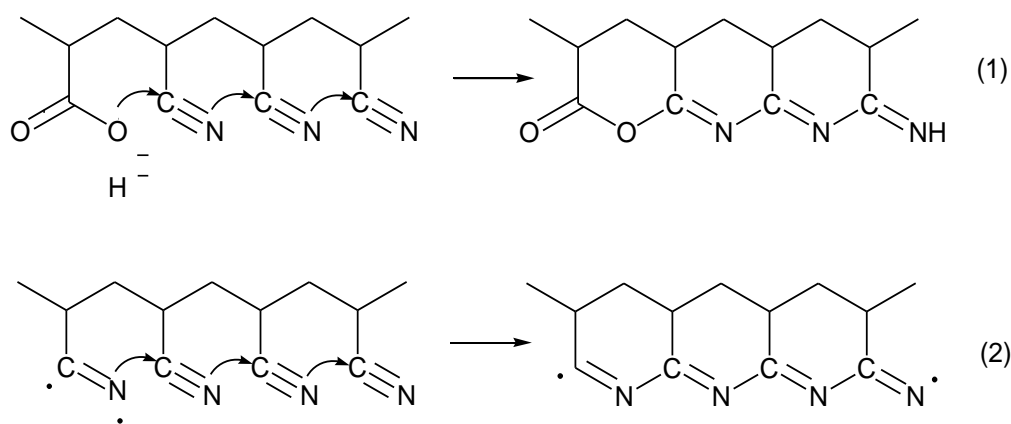


Рис. 3. Схемы циклизации нитрильных групп **ПАН** по ионному (1) и радикальному (2) механизму.

За ходом термоциклизации наблюдают с помощью метода дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК), поскольку процесс сопровождается выделением теплоты. На **рис. 4** показана термограмма гомополимера **ПАН** и тройного сополимера **АН/МА/ИК**, полученная на дифференциальном сканирующем калориметре [23]. Из термограммы видно, что гомополимер **ПАН** (пик А на **рис. 4**) имеет интенсивный и узкий экзотермический пик, в то время как наличие в структуре сополимера звеньев **ИК** расширяет этот пик, что обеспечивает начало процесса окисления при более низкой температуре (пик В на **рис. 4**).

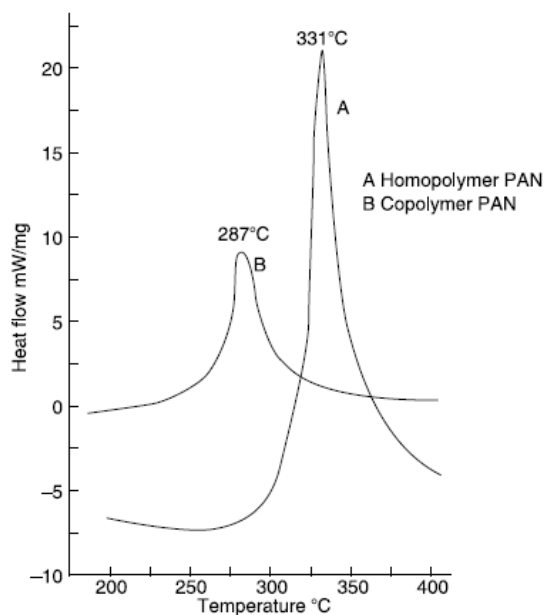


Рис. 4. Термограмма ДСК [23].

Требования по молекулярно-массовому распределению полиакрилонитрильного прекурсора

Одной из важных характеристик полимерных материалов является молекулярно-массовое распределение. Общепринятая позиция по оптимальному молекулярно-массовому распределению **ПАН**-сополимеров для УВ отсутствует. Еще 10 лет назад было

общепризнанным, что оптимальная среднечисловая молекулярная масса **ПАН**-прекурсора должна составлять 40 - 70 kDa, а полидисперсность полимера находится в интервале 1.5 - 3.0 [26]. При соблюдении этих требований, как считалось, полимер качественнее всего формируется, а получающийся **ПАН**-прекурсор лучше всего превращается в искомое **УВ**.

В литературе имеются сведения об использовании в качестве **ПАН**-прекурсоров полимеров с молекулярной массой от 90000 - 140000 до 200000 Da. Цай и сотр. [35 - 37] исследовали влияние молекулярного веса и равномерности сшивок **ПАН** волокна на свойства получаемого **УВ**. Авторы сообщают о получении из таких прекурсоров углеродных волокон с высокими прочностными свойствами. Однако если молекулярная масса полимера слишком велика, то раствор для формования волокон будет иметь высокую вязкость, что приведет к технологическим проблемам и экономическим затратам при фильтровании и формовании волокна из раствора. Поэтому увеличение молекулярной массы приводит к снижению концентрации полимера в растворе, что увеличивает расход растворителя для формования **ПАН**-волокна.

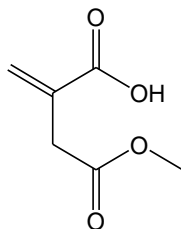
Буквально несколько лет назад специалисты фирмы Тогау – мирового лидера по производству **УВ** – показали, что подходящим молекулярно-массовым профилем для производства **УВ** является уширенный бимодальный профиль с полидисперсностью выше 6 [38]. Для того, чтобы получить такой полимер, химики из Тогау разработали специальный оригинальный двухстадийный метод. На первой стадии получают высокомолекулярный **ПАН** растворной полимеризацией, на второй стадии в уже готовый раствор, не выделяя полимер, добавляют рассчитанные количества мономера, инициатора, и проводят полимеризацию, получая низкомолекулярную фракцию полимера. Уширение молекулярно-массового распределения позволило специалистам фирмы Тогау оптимизировать вязкость раствора **ПАН**-сополимера, что привело к упрощению вытяжки нити **ПАН**-прекурсора в процессе формования.

Таким образом, влияние величины молекулярно-массового распределения на характеристики получаемого **УВ** в настоящее время однозначно не определена.

2.1.4. Исследования по расширению перечня сомономеров для **ПАН-прекурсора**

Как уже было сказано выше, гомополимер **ПАН** не используется в качестве прекурсора для получения **УВ**. Небольшое количество (1-5%) сомономеров вводится в **ПАН**-прекурсор для оптимизации его механических и термохимических свойств. Несмотря на то, что в большинстве промышленных процессов в качестве сомономеров используются лишь **МА**, **ИК** и акриловые кислоты, до сих пор ведутся работы по поиску новых сомономеров.

Совсем недавно группа несколько китайских химиков осуществила растворную сополимеризацию **АН** в ДМСО с применением достаточно простого, но, тем не менее, принципиально нового сомономера – метилового эфира **ИК**. Использование этого сомономера вместо **ИК** позволило несколько улучшить механические свойства **ПАН**-прекурсора, видимо, за счет влияния на реологические свойства полимера [39 - 42].



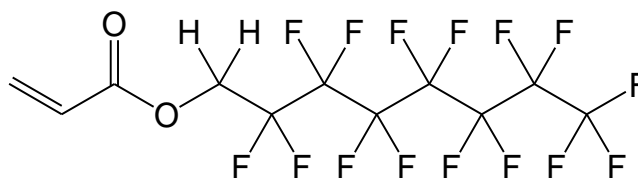
Структура метилового эфира **ИК**.

Мы считаем, что идею китайских коллег можно развить глубже и использовать целый класс моноэфиров и моноамидов **ИК**. Эти соединения являются достаточно доступными и поэтому могут быть использованы для исследования природы заместителя в карбоксильной группе итаконата на свойства **ПАН**-прекурсора.

2.1.5. Полимеризация акрилонитрила в среде CO_2

В среде CO_2 были исследованы процессы полимеризации большого числа различных мономеров; получение некоторых полимеров освоено в промышленных масштабах, в частности, получение ПТФЭ в CO_2 осуществляется фирмой DuPont [16].

CO_2 в жидком или сверхкритическом состоянии является плохим растворителем для подавляющего числа полимеров, в том числе фторсодержащих, поэтому полимеризация в CO_2 обычно происходит гетерогенно [2, 4, 43]. Гомогенная полимеризация в CO_2 характерна для некоторых фторсодержащих и кремнийсодержащих полимеров, имеющих сильногидрофобные фрагменты, такие, как CF_3 -, $(\text{CH}_3)_3\text{Si}$ -, например, для 1,1-дигидроперфтороакрилата [2].



Структура 1,1-дигидроперфтороакрилата

Гетерогенные процессы полимеризации в среде CO_2 следует разделять на:

- осадительные - растворимый в среде мономер, но не растворимый полимер, который в ходе полимеризации образует вторую фазу,

- эмульсионные - не растворимый в среде мономер и не растворимый полимер, в систему добавляют эмульгаторы для образования мицелл мономера в среде CO_2 , примером является полимеризация акриламида в присутствии фторсодержащих эмульгаторов,
- дисперсионные - растворимый в среде мономер, но не растворимый полимер, в систему добавляются ПАВы (стабилизаторы), предотвращающие агрегацию образующихся полимерных частиц, примером является полимеризация метилметакрилата с добавлением гомо- и сополимеров фторакрилатов,
- суспензионные - не растворимый в среде мономер и не растворимый полимер, в систему добавляют стабилизаторы, отличие от эмульсионного процесса состоит в образовании крупных капель мономера, а не мицелл. Примером является полимеризация **АК** в CO_2 [15, 16].

Полимеризация **АН** в среде CO_2 может проводиться как осадительная или как дисперсионная.

Первые публикации, посвященные исследованию полимеризации **АН** в среде CO_2 , появились в печати около 15-ти лет назад, когда DeSimone с соавторами осуществили полимеризацию **АН** в среде CO_2 и показали, что полимер образуется в виде сплошной массы [4]. При этом было показано, что узкодисперсные частицы **ПАН** субмикронного размера могут быть получены полимеризацией **АН** в присутствии стабилизаторов, например, полистирол – поли(1,1-дигидроперфторооктилакрилат) (**PS – b - PFOA**), который представляет собой блок-сополимер, содержащий CO_2 -фильный и липофильный блоки [4]. В последующих работах было изучено влияние концентрации инициатора, концентрации мономера и давления на выход, молекулярно-массовые характеристики гомополимера [44 - 46]. С умеренными выходами были получены сополимеры **АН** с винилацетатом [47], **МА**, 2-хлорстиролом [48]. В работе [45] был исследован процесс формования гомополимера **ПАН**, полученного в CO_2 , в работе [49] исследована его поверхностная энергия, и сделан вывод о том, что поверхностная энергия **ПАН**, полученного в сверхкритических условиях в CO_2 , возрастает с уменьшением молекулярной массы, что противоположно для большинства полимеров, полученных в обычных условиях. В работе [50] было показано, что распределение изо- и синдио-диад в **ПАН**, полученном в СК- CO_2 , подчиняется статистике Бернулли, и стереорегулярность **ПАН** полностью случайна, по сравнению с **ПАН**, полученным в водной фазе, что может быть следствием неполярности CO_2 .

В работе [44] было найдено, что существенный прорыв в эффективности осуществления гомополимеризации **АН** в CO_2 может быть осуществлен за счет увеличения объемной доли **АН**

в смеси АН – CO₂ до 25 об. % и более. Это позволило увеличить выход гомополимера в расчете на объем реактора и существенно улучшить его морфологию.

Таким образом, в литературе довольно хорошо представлена тема полимеризации АН в среде CO₂, с преимущественной ориентацией на синтез гомоПАН. При этом работы, посвященные именно синтезу ПАН-прекурсоров, то есть, сополимеров, способных эффективно превращаться в УВ (содержащих необходимый набор сомономеров), в литературе отсутствуют.

2.2. Полилактид - свойства, применение, синтез в обычных и сверхкритических средах

Работы по исследованию процессов полимеризации лактида в СК средах появились относительно недавно, причем в качестве среды вначале исследовался CO₂. Полимеризация лактида в CO₂ обладает рядом преимуществ по сравнению с полимеризацией в обычных средах: улучшается экологичность, понижается температура проведения процесса, CO₂ легко удаляется, образующийся полимер набухает в CO₂ и образует пористый материал при его удалении. В то же время, недостатком этого процесса является нерастворимость исходного лактида в CO₂ и, как следствие, гетерофазность процесса. Поэтому были предложены другие растворители с легко достигаемыми критическими параметрами: CHF₃ (T_c 25.9 °C, P_c 48.4 бар), CH₂F₂ (T_c 78.4 °C, P_c 53.8 бар), CHClF₂ (T_c 96.2 °C, P_c 49.9 бар). Растворимость мономера в данных средах высокая, а растворимость полимера зависит как от природы среды, так и от температуры и давления в системе. Наиболее удобной из изученных сред для полимеризации лактида является CHClF₂, который хорошо растворяет как исходный мономер (лактид), так и полимер, при невысоких температурах и давлениях. В данных средах были изучены процессы полимеризации L- и DL-лактидов на распространенных катализаторах полимеризации дилактидов: 2-этилгексаноате олова (II) (SnOct₂), мет. Zn. Однако изучение полимеризации лактидов в перечисленных средах на органических (не содержащих металлов) катализаторах в литературе не встречается. Именно проведение процесса в нетоксичных для человека летучих средах, которые легко удаляются после его завершения, а также на органических, не содержащих металлов, катализаторах может экономически эффективно обеспечить получение продукта, удовлетворяющего требованиям медицины и фармакологии.

2.2.1. Полилактид - производство, свойства, применение

Полилактид – полиэфир молочной (2-гидроксипропионовой) кислоты. Данный полимер относится к классу биоразлагаемых (наряду с поливинилацетатом, поликапролактоном, другими алифатическими и ароматическими полиэфирами), производство которых непрерывно

растет в последние годы (рис. 5), с целью заместить по мере возможности устойчивые к воздействию окружающей среды полимерные материалы [5].

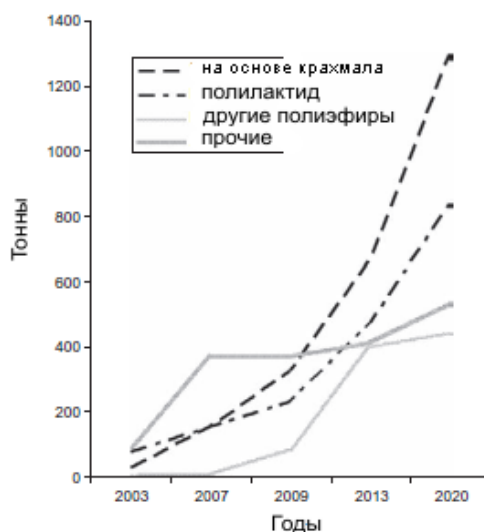
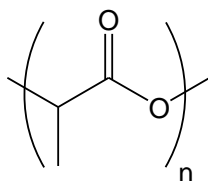


Рис. 5. Мировое производство биоразлагаемых полимеров с 2003 по 2020 годы (прогноз).

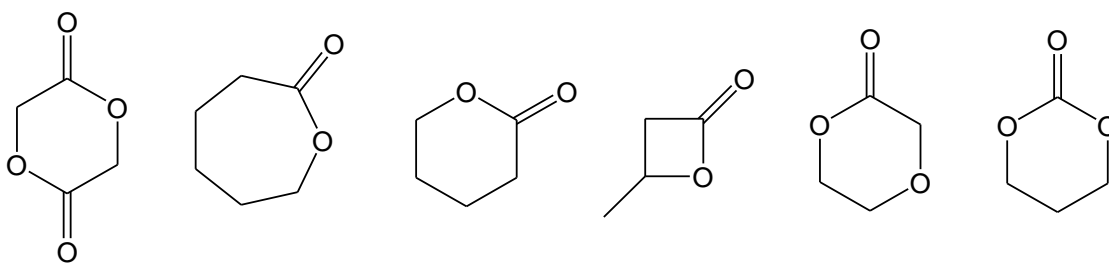
Кроме того, полилактид может быть получен из полностью возобновляемых природных материалов. Благодаря наличию в своем составе сложноэфирной группы, полилактид способен постепенно гидролизироваться в относительно мягких условиях. При гидролизе полилактида образуется молочная кислота, поэтому считается, что использование материалов на основе полилактида не наносит ущерб биосфере; полимер быстро разлагается в природной среде под действием бактерий (в течение двух месяцев), образуя в конечном итоге H_2O и CO_2 [5, 7, 51].



Структура полилактида.

Полилактид является заменой полимеров, полученных из нефтепродуктов, таких, как полиэтилентерефталат, кроме этого, он дешев, нетоксичен и биосовместим с тканями человека. Он применяется в быту (пищевая упаковка, одноразовая посуда, пакеты, различная тара), а также в биомедицине [5, 51 - 53].

Важное применение находят полилактиды, в состав которых включены другие сомомеры: гликолид, лактоны, карбонаты, так как введение этих сомономеров в полилактид позволяет варьировать в широких пределах механические свойства полимера и его способность к биоразложению, что важно для медицинского применения.

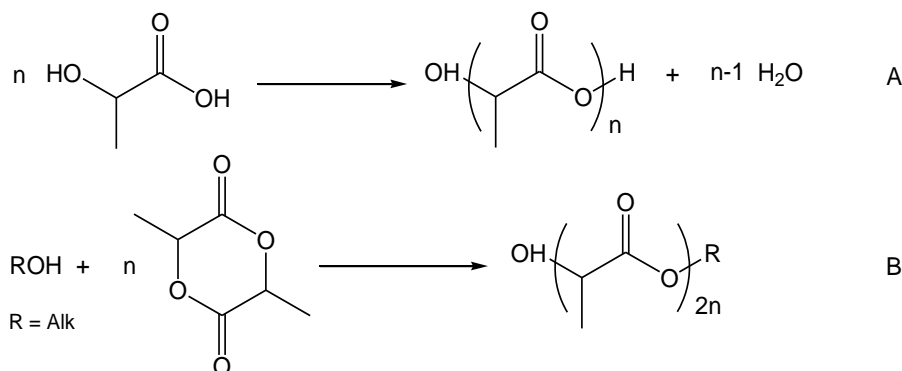


гликолид ε-капролактон δ-валеролактон β-бутиролактон 1,4-диоксанон-2 триметилен-карбонат

Типичные сомомеры в составе полилактида.

Эти сополимеры находят применение для создания хирургических шовных материалов, штифтов, лекарственных форм пролонгированного действия [5, 8, 53 - 56].

Поскольку полилактид принадлежит к классу алифатических полиэфиров α-гидроксикислот, существуют два основных пути его получения: поликонденсация молочной кислоты (в этом случае продукт также называется полимолочной кислотой) и полимеризация циклических эфиров молочной кислоты с раскрытием цикла (см. схемы). Полимеризация с раскрытием цикла циклических эфиров проводится в присутствии инициаторов, в роли которых выступают спирты [51, 57].



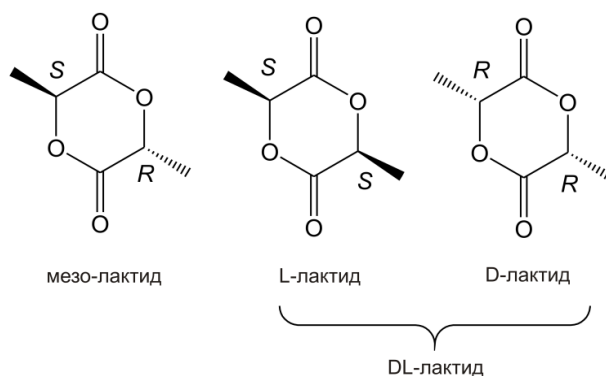
Схемы синтеза полилактида поликонденсацией молочной кислоты (А) и полимеризацией с раскрытием цикла лактида - циклического эфира молочной кислоты (В).

Саму молочную кислоту получают как химическим путем, исходя из ацетальдегида и синильной кислоты, так и ферментативным путем из углеводного сырья (целлюлоза, крахмал) [5].

Реакцией поликонденсации молочной кислоты не может быть получен полимер с высокой молекулярной массой ввиду ее обратимости. Для смещения равновесия и получения высокомолекулярного продукта ($M_w > 3 \times 10^5$ Da) в этом случае используется отгонка (в промышленности) или химическое связывание образующейся в процессе воды [5].

Другим способом промышленного получения полилактида является полимеризация с раскрытием цикла дилактида (также называемого просто лактидом) - циклического диэфира молочной кислоты [51, 53, 57, 58].

Поскольку молекула молочной кислоты содержит хиральный атом углерода, существуют три стереоизомера циклического димера молочной кислоты, или лактида: L-лактид, D-лактид и мезо-лактид. Рацемическая смесь L- и D-лактидов обозначается как DL-лактид (см. схему).



Стереоизомеры лактида.

Процесс промышленного синтеза высокомолекулярного полилактида из углеводсодержащего сырья состоит из нескольких стадий (**рис. 6**). Вначале исходное сырье (зерно, кукуруза, картофель, сахарная свекла) подвергают ферментативному разложению, основным продуктом которого является L (+) или D (–) - молочная кислота, что определяется применяемым ферментом, большинство природных ферментов образуют L-изомер. После очистки молочной кислоты и последующей олигомеризации при нагревании с отгонкой воды образуются олигомеры молочной кислоты. Данные олигомеры под действием карбоксилатов или алкоколятов олова в вакууме при нагревании (200 °С) циклизируются с образованием димеров молочной кислоты. На стадии олигомеризации и циклизации происходит частичная рацемизация молочной кислоты, когда из одного энантиомера образуется энантиомер противоположной конфигурации. Это приводит к получению, например, из L-молочной кислоты, не только L-лактида, но и мезо-лактида и D-лактида. Многократная перекристаллизация или дистилляция позволяет отделить примеси и отделить изомеры лактида, например, мезо-лактид, от L-лактида, и получить нужный энантиомер с чистотой 99.9 % [53, 54, 57, 58].

Последняя стадия получения полилактида из лактида - полимеризация с раскрытием цикла (**рис. 6**). Процесс протекает в присутствии катализаторов. Как правило, используют карбоксилаты или алкоколяты олова (II). Наиболее распространенным катализатором

полимеризации лактида является 2-этилгексаноат олова (II), который обладает такими преимуществами по сравнению с другими катализаторами, как растворимость в расплавленном мономере и в органических растворителях, высокая активность, стабильность при хранении [53].

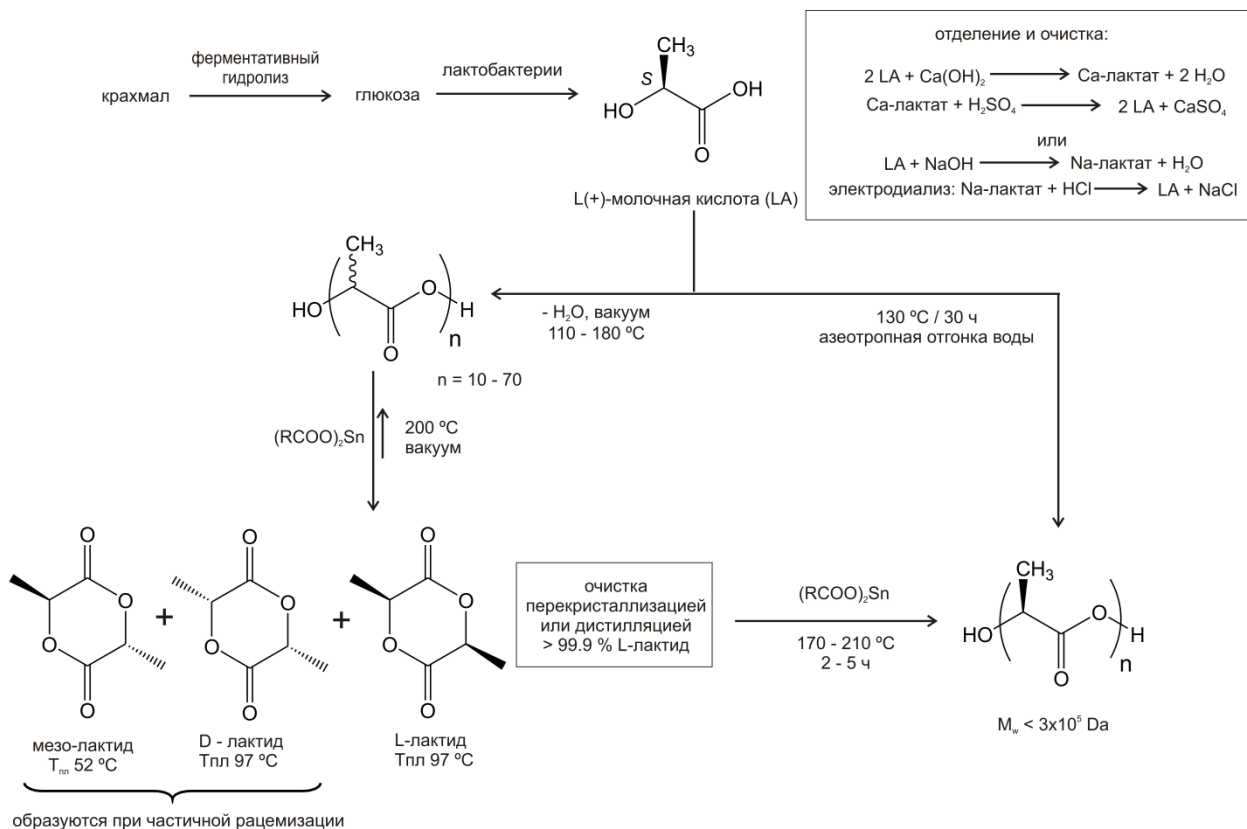
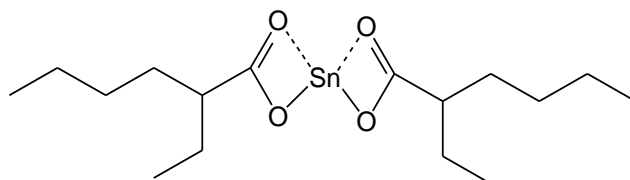


Рис. 6. Схема получения полилактида из растительного сыра.



Структура 2-этилгексаноата олова (II) (октаноата олова) - распространенного катализатора полимеризации лактида.

Механизм процесса в присутствии 2-этилгексаноата олова (II) реализуется по т.н. механизму координации - внедрения, который представлен на **рис. 7** [51].

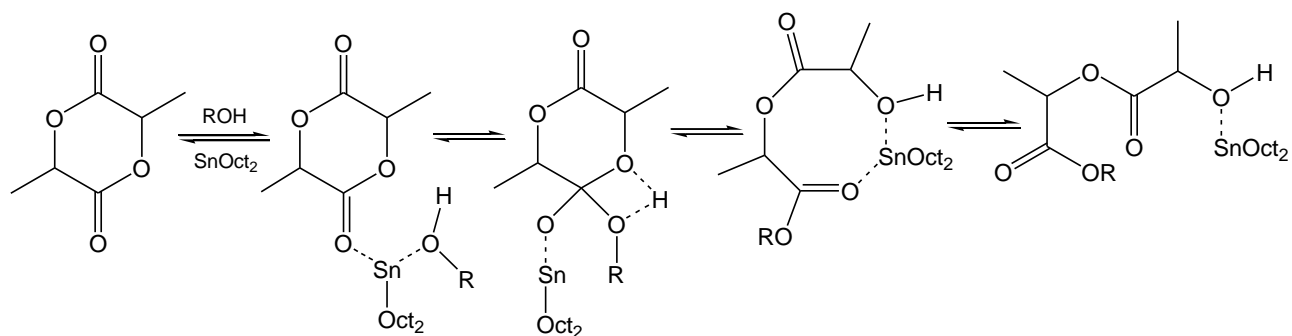


Рис. 7. Рост цепи полилактида по механизму координации – внедрения, R – растущая полимерная цепь или Alk.

2-Этилгексаноат олова (II) является широко применяемым в промышленности катализатором полимеризации лактида, поскольку проявляет высокую активность в этом процессе и позволяет получить полимер с высокой молекулярной массой (до $M_w = 300$ kDa) [57]. В то же время, 2-этилгексаноат олова (II) требует проведения процесса при высокой температуре и без растворителя (процесс протекает в расплаве при 140 - 180 °C), что приводит к ухудшению контролируемости процесса и невозможности его применения для получения полимеров с определенной архитектурой, линейных узкодисперсных полимеров и др.

Помимо 2-этилгексаноата олова (II), каталитическую активность в процессе полимеризации лактида проявляет множество веществ разнообразных классов: соли других металлов (лактат Zn), металлы (Zn), оксиды металлов (CdO, MgO), алкоholes (i-PrO)₃Al, кислоты Льюиса (AlCl₃), алкилирующие агенты (TfOMe), протонные кислоты (TfOH), основания (t-BuLi) и др. Таким образом, в качестве катализаторов полимеризации лактида проявляют активность самые разнообразные классы органических и неорганических веществ [5, 7, 51, 58, 59].

В промышленности, как уже сказано, наиболее распространенным катализатором полимеризации лактида является 2-этилгексаноат олова (II). В то же время, продолжают активно изучаться и полимеризация на других классах веществ, в том числе на несодержащих металлов органических веществах (TfOH, TfOMe). В общем случае, полимеризация лактида протекает не только по механизму координации - внедрения, но также и по катионному или по анионному механизмам.

Катионная полимеризация лактида [57, 60].

Катионная полимеризация лактида, а также других циклических эфиров, протекает в присутствии алкилирующих агентов (TfOMe), ацилирующих агентов (CH₃CO⁺SbF₆⁻) [61], кислот Льюиса (AlCl₃), протонных кислот (TfOH). Наилучшие результаты среди данных катализаторов были получены на метилтрифлате TfOMe и трифторметансульфонокислоте TfOH. Полимеризация осуществлялась в растворе, при высоких температурах (50 - 100 °C). Было

показано, что реакция в присутствии TfOMe и TfOH протекает без эпимеризации мономера, из L-лактида получается 100 % оптически активный поли-L-лактид. Для TfOMe был предложен двухстадийный механизм полимеризации. На первой стадии происходит активация мономера при метилировании метилтрифлатом, после чего происходит раскрытие цикла лактида при SN2 атаке трифлат-аниона с обращением конфигурации мономера (рис. 8). На второй стадии происходит нуклеофильная атака мономера на активированную цепь с повторным обращением конфигурации (рис. 8). Исследования зависимости вязкости полученных растворов полимера от исходного соотношения мономер - инициатор показывают, что процесс протекает по «неживому» механизму, т.е. отсутствует линейная зависимость между молекулярной массой и степенью конверсии мономера.

Полимеризация в присутствии TfOH протекает с добавлением спирта или воды в качестве инициатора. Реакция протекает в CH₂Cl₂ при комнатной температуре, с высокой конверсией мономера за несколько часов, полимеризация носит «живой характер» (линейная зависимость молекулярной массы от степени конверсии мономера). Механизм полимеризации заключается в активации кислотой мономера, далее спирт или вода нуклеофильно атакуют мономер с раскрытием цикла (рис. 9). Важно, что катионной полимеризацией в присутствии TfOH или TfOMe не были получены полилактиды с M_n более 50000 Da.

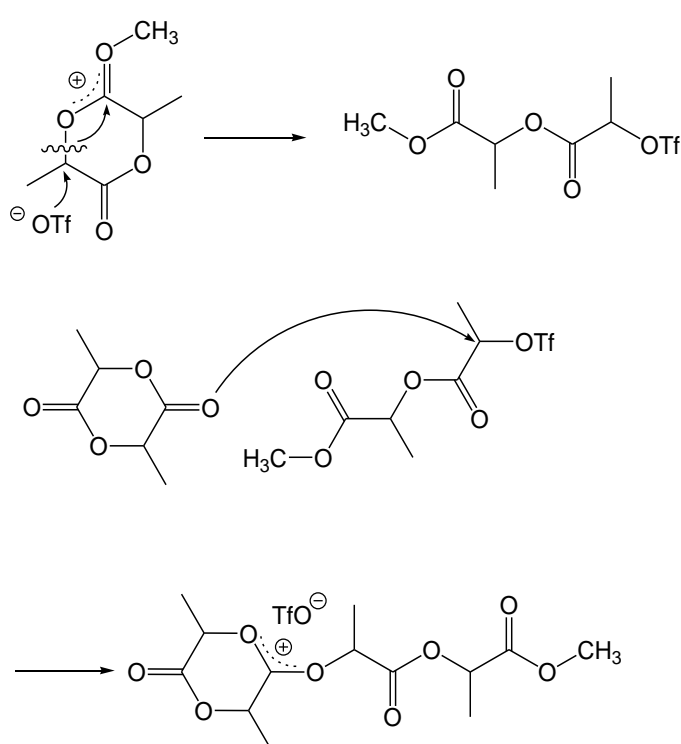


Рис. 8. Катионная полимеризация лактида в присутствии TfOMe.

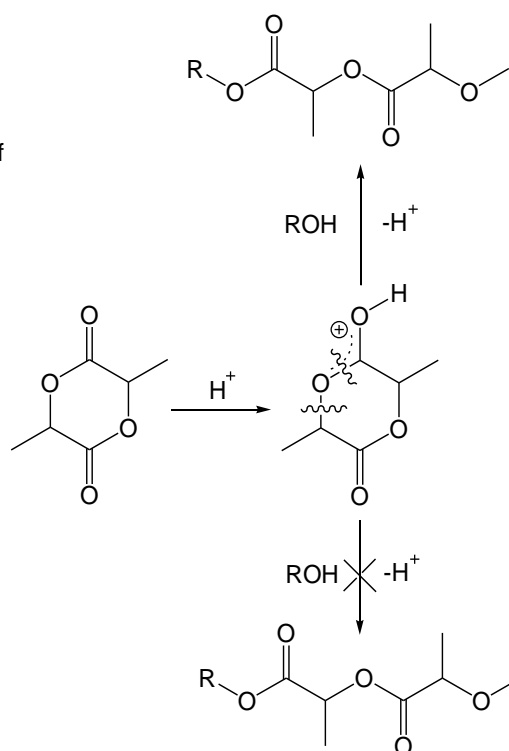


Рис. 9. Катионная полимеризация лактида, инициированная спиртом, в присутствии кислоты Бренстеда.

Анионная полимеризация лактида [57, 60, 62].

Анионная полимеризация лактида протекает в присутствии сильных нуклеофилов и (или) оснований, таких, как *t*-BuOK, *n*-BuLi, MeONa, *n*-Bu₂Mg. Несмотря на довольно высокую оптимальную температуру анионной полимеризации (~ 50 °C), эпимеризация мономера практически при этом не протекает, поэтому анионной полимеризацией могут быть получены оптически чистые полилактиды. Интересно, что в присутствии *t*-BuOLi из DL-лактида получается гетеротактический полимер, и стереоселективность достигает 94 % при 20 °C, т.е. протекает стереоселективная полимеризация. Механизм анионной полимеризации заключается в нуклеофильной атаке мономера катализатором с раскрытием цикла и ростом цепи (**рис. 10**). Молекулярная масса полилактида, получаемого анионной полимеризацией, также невысока (40000 Da).

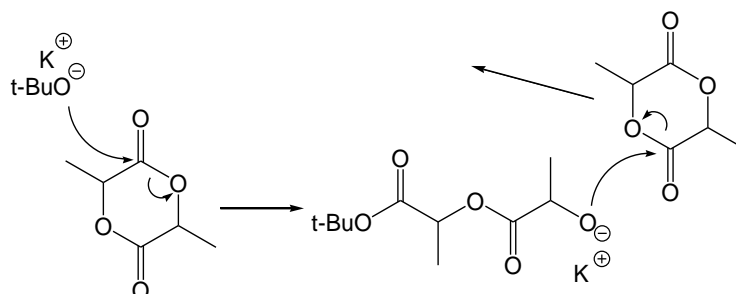


Рис. 10. Полимеризация лактида по анионному механизму.

Полимеризация лактида на *N*-гетероциклических карбенах [60].

Высокая каталитическая активность *N*-гетероциклических карбенов в реакциях переэтерификации дало толчок к исследованию их активности в реакциях полимеризации циклических эфиров с раскрытием цикла, которые по сути являются реакциями переэтерификации. В 2001 г было показано, что карбен IMes (**рис. 11**) катализирует полимеризацию циклических эфиров с образованием полиэфиров с расчетной молекулярной массой и узким молекулярно-массовым распределением.

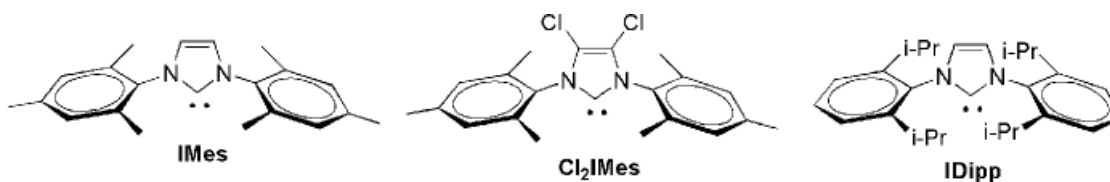


Рис. 11. Примеры *N*-гетероциклических карбенов имидазольного ряда с различными заместителями, катализирующие полимеризацию лактида. Полную библиотеку гетероциклических карбенов, активных в полимеризации лактида, см. в обзоре [60].

Кроме того, для карбенов характерна высокая скорость полимеризации циклических эфиров (лактонов), в частности, лактида. Так, карбен IMes (**рис. 11**) катализирует полимеризацию лактида за несколько секунд при комнатной температуре при соотношении мономер : катализатор 200 : 1. Такая скорость полимеризации характерна для наиболее активных металлокомплексных катализаторов. Другое преимущество N-гетероциклических карбенов по сравнению с другими классами катализаторов полимеризации лактонов - возможность регулировать нуклеофильность и основность посредством электронных и стерических эффектов (**рис. 11**). Для катализа полимеризации лактонов на N-гетероциклических карбенах был предложен механизм активации мономера посредством нуклеофильной атаки карбена (**рис. 12**).

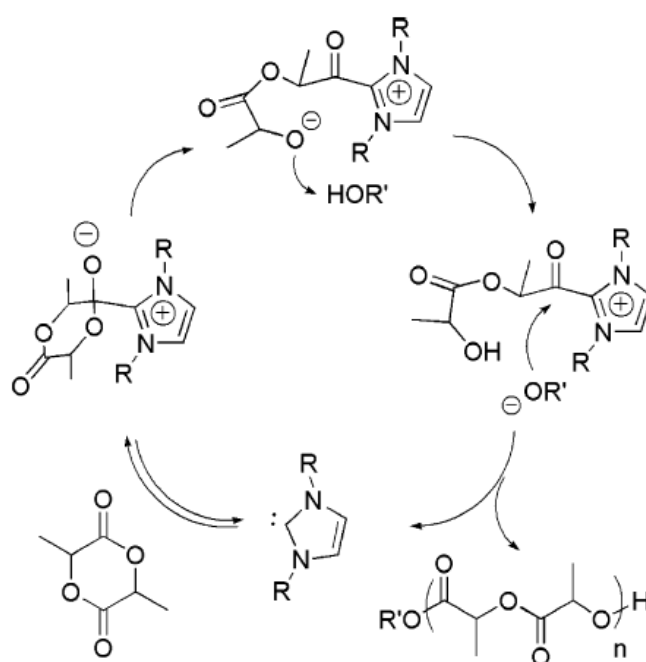


Рис. 12. Механизм активации мономера в полимеризации лактида в присутствии карбена [60].

Полимеризация лактида на металлокомплексных соединениях.

Среди катализаторов полимеризации лактида, в отдельную область исследования сгруппировались координационные комплексы различных металлов. Это обусловлено тем, что на комплексах металлов удалось обеспечить высокую степень контроля процесса полимеризации, что означает получение полимеров с определенной архитектурой, получение линейных узкодисперсных полимеров, проведение стереоконтролируемой полимеризации, блок-сополимеризации.

Механизм полимеризации лактида (и других циклических эфиров) в присутствии комплексных соединений металлов ML_n (coordination-insertion mechanism, M - металл, L -

лиганд) приведен на **рис. 13**. В качестве инициаторов полимеризации используются спирты [62, 63].

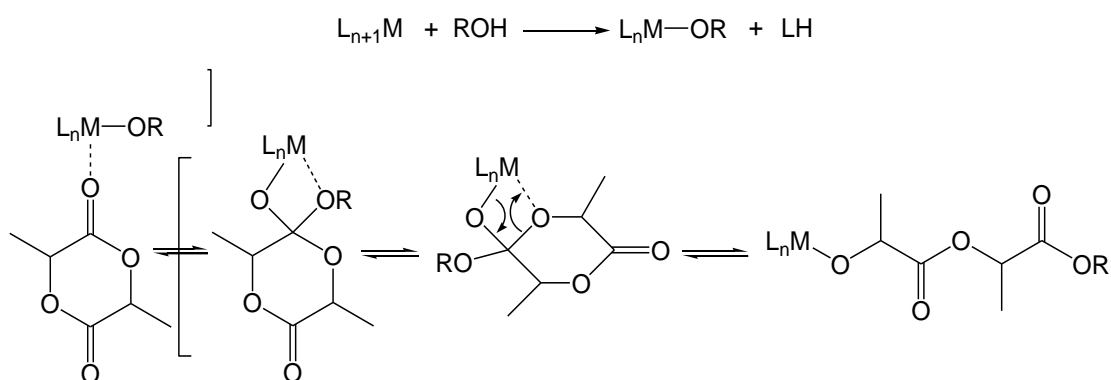


Рис. 13. Механизм координации - внедрения полимеризации лактида в присутствии металлокомплекса L_nM .

К настоящему времени контролируемой полимеризации циклических эфиров, в том числе лактидов, на координационных комплексах металлов посвящено огромное число работ, и эта тема продолжает активно исследоваться. В качестве примеров металлокомплексов, на которых были получены наиболее значимые результаты, как с точки зрения стереоконтроля процесса и активности катализаторов, так и с точки зрения количества опубликованных в литературе работ, можно привести хиральный Al-саленовый комплекс (R)-(SalBinap)-AlOiPr **A** (первый найденный катализатор стереоселективной полимеризации лактида), β -дииминат-Zn-алкоксид **B**, хиральный трис-пиразолилборатный комплекс **C**, Al – саленовый комплекс **D** [7, 8, 55, 62 - 66] (**рис. 14**).

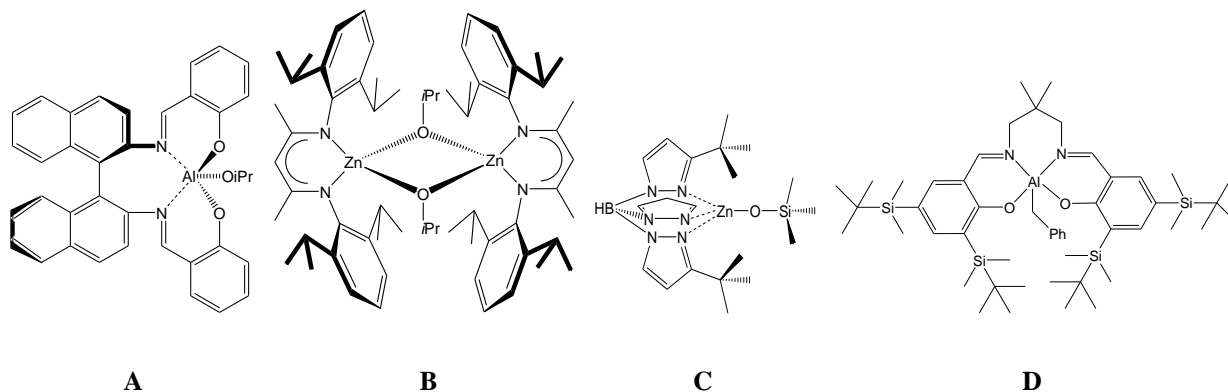


Рис. 14. Структура некоторых активных металлокомплексных катализаторов стереоселективной полимеризации лактида [7, 8, 55, 62 - 66].

Металлокомплексы **A** - **D**, осуществляя полимеризацию по механизму координации - внедрения, проявляют очень высокую активность в растворной полимеризации лактида (дают практически количественные конверсии при комнатной температуре за несколько минут).

Также приведенные соединения **A - D** проявляют высокую стереоселективность в полимеризации рацемического- или мезо-лактидов [7, 8, 55, 62 - 66].

Стереоселективность процесса полимеризации характеризуется процентом образованных в этом процессе изотактических (изоселективность, P_i) или синдиотактических (синдиоселективность, P_s) диад от общего числа образованных диад в макромолекуле (**рис. 15**). Изотактической диадой (*iso*-) в макромолекуле полилактида называется последовательность из двух мономерных звеньев, имеющих одинаковую конфигурацию: (*RR*) или (*SS*). Соответственно, синдиотактической (*syndio*-) диадой называется последовательность из двух мономерных звеньев, имеющих разную конфигурацию (*RS*) или (*SR*). Таким образом, обозначение (*RS*) и *s* для диады равнозначны. Аналогично последовательность из трех звеньев (*RRS*) можно обозначить как *is* (**рис. 15**).

Соотношения между исходными формами лактидов и получаемых из них тактических полилактидов в стереоселективных процессах полимеризации представлены на **рис. 16**.

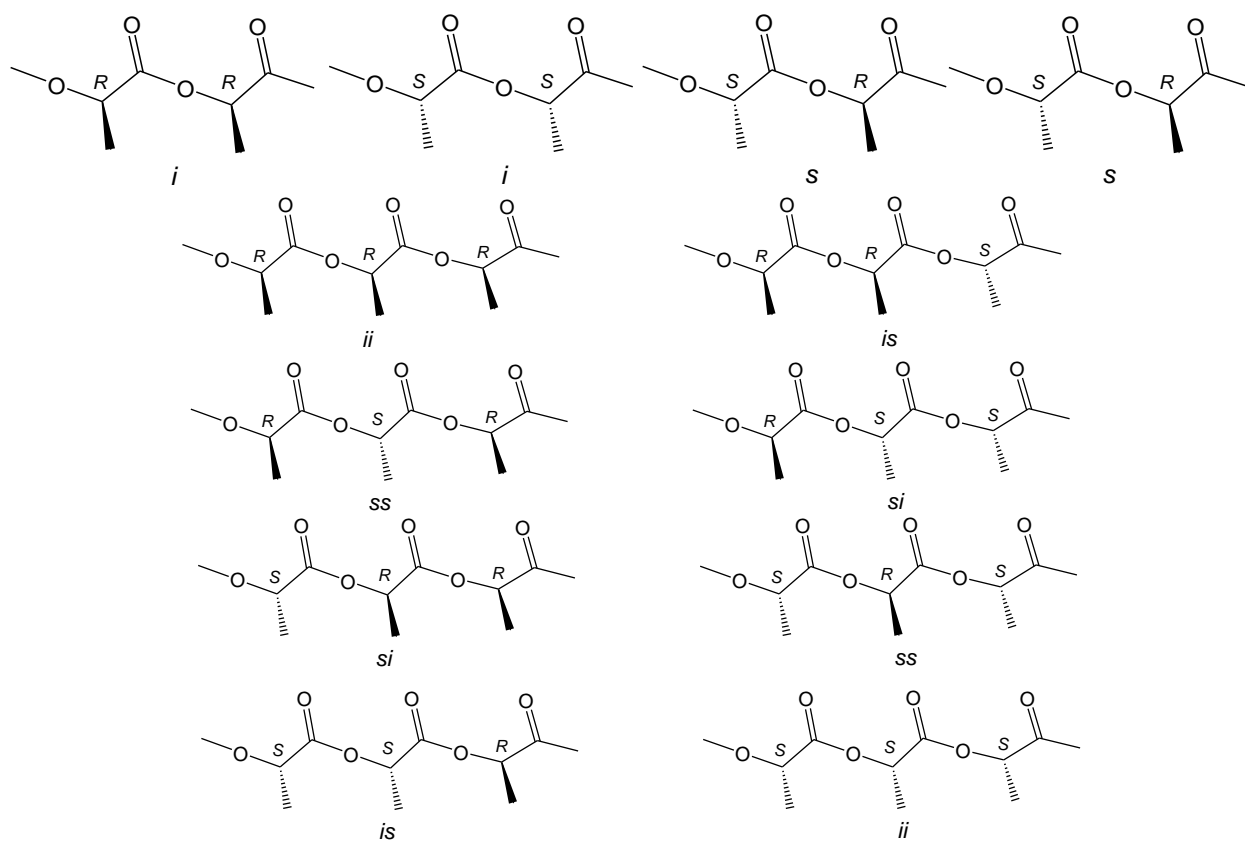


Рис. 15. Диады и триады в полимерной цепочке полилактида.

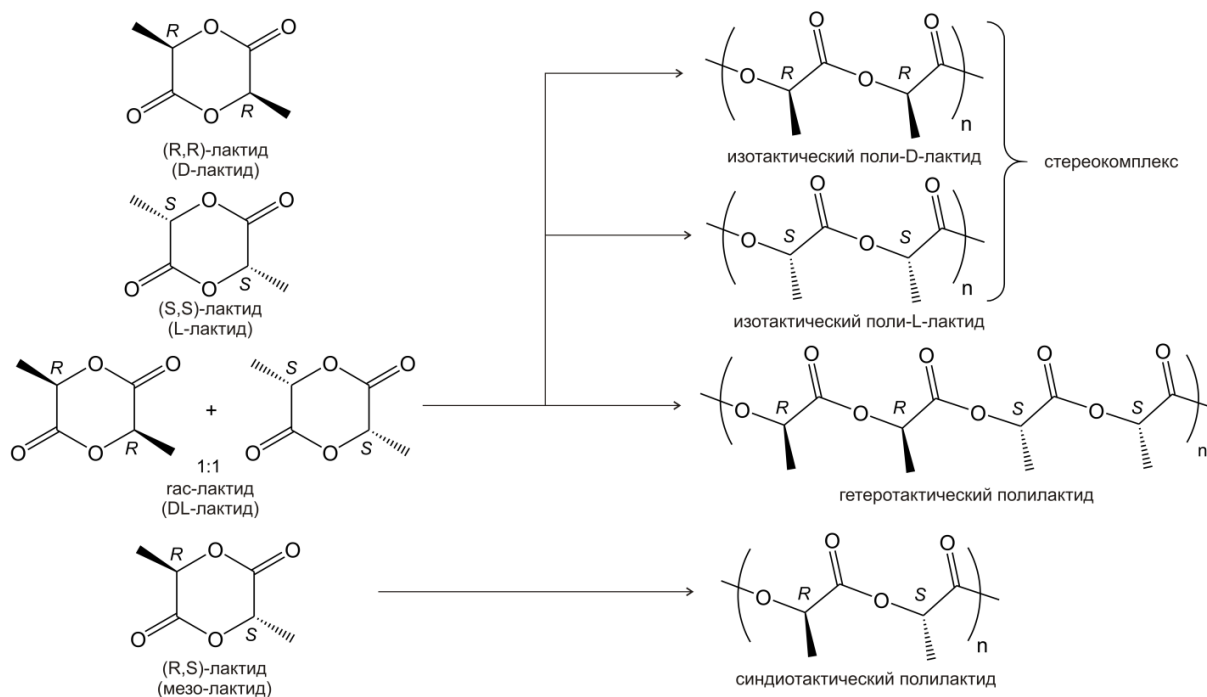


Рис. 16. Соотношение стереохимии лактидов и микроструктуры полимеров.

Так, стереоселективность полимеризации DL-лактида, проводимой на алюминиевом комплексе **D**, достигает 98 % [67]. Отметим, что процесс стереоселективной полимеризации DL-лактида осуществляется в том числе и на ахиральных комплексах (например, на комплексе **D**).

Стереохимическое строение получаемых полилактидов имеет определяющее влияние на его физические свойства, такие, как температура плавления, скорость кристаллизации, степень кристалличности. На рис. 17 приведены экспериментальные температуры плавления сополимера L-лактида с мезо-лактидом в зависимости от содержания мезо-формы в сополимере [5].

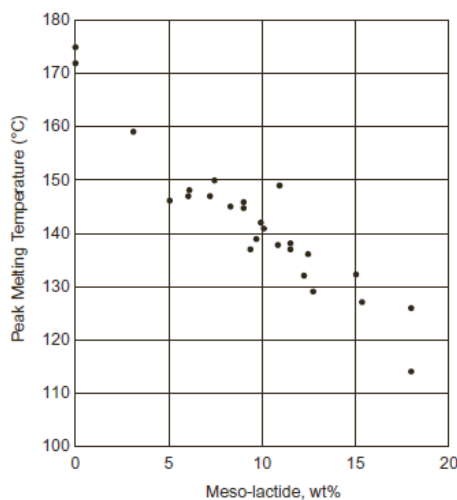


Рис. 17. Температуры плавления сополимеров L-лактида с мезо-лактидом.

Так, энантимерно чистый поли-L-лактид имеет температуру плавления (207 °С), высокую степень кристалличности (37 %) по сравнению с нестереорегулярным полилактидом, и температуру стеклования 58 °С. Стереоконкомплекс полилактида (эквимольный комплекс поли-L- и поли-D-лактида), который может быть получен стереоселективной полимеризацией DL-лактида (**рис. 16**), имеет еще более высокую температуру плавления (230 °С) [8, 51]. Введение в поли-L-лактид примесей других стереоизомеров, например, мезо-лактида, уменьшает температуру плавления, степень кристалличности и скорость кристаллизации полимера. Поли-L-лактид с содержанием мезо-лактида более 15 мол. % является аморфным. То же самое характерно и для поли-D-лактида [8, 51, 68].

2.2.2. Расчет стереоселективности полимеризации DL-лактида из спектров ¹³С ЯМР

Одним из методов расчета стереоселективности реакции полимеризации лактида является анализ спектра ¹³С ЯМР полученного полилактида. Для этого определяют степень тактичности полученного полилактида с помощью анализа интенсивностей пиков различных n-ад в спектре ¹³С ЯМР (**рис. 18**).

Рассмотрим подробнее определение стереоселективности процесса полимеризации DL-лактида с помощью анализа спектра ¹³С ЯМР полученного полимера.

Если принять за P_i вероятность образования новой i-диады в процессе роста цепи ($0 \leq P_i \leq 1$), то количественные соотношения различных n-ад можно представить как функции P_i , применяя законы статистики (**таблица 1**). При $P_i > 0.5$ процесс полимеризации будет изотактическим, при $P_i < 0.5$ – синдиотактическим [69 - 71].

Таблица 1. Вероятность образования n-ад в полимеризации DL-лактида как функция P_i [69].

| | | | | | | |
|-----------|--------------------|-------------------------|-----------------------|-----------------------|------------------|-----------------|
| Диады | i | s | | | | |
| Отношение | $(P_i + 1)/2$ | $(1 - P_i)/2$ | | | | |
| Триады | ii | is | si | | | |
| Отношение | P_i | $(1 - P_i)/2$ | $(1 - P_i)/2$ | | | |
| Тетрады | iii | isi | iis | sii | sis | |
| Отношение | $P_i(P_i + 1)/2$ | $(1 - P_i)/2$ | $P_i(1 - P_i)/2$ | $P_i(1 - P_i)/2$ | $(1 - P_i)^2/2$ | |
| Пентады | iiii | iisi | iiis | siii | isii | isis sisi |
| Отношение | P_i^2 | $P_i(1 - P_i)/2$ | $P_i(1 - P_i)/2$ | $P_i(1 - P_i)/2$ | $P_i(1 - P_i)/2$ | $(1 - P_i)^2/2$ |
| Гексады | iiii | isiii iisii isiii | iiis iisii siii | iisis siii sisi | isis | sisii |
| Отношение | $P_i^2(1 + P_i)/2$ | $P_i(1 - P_i)/2$ | $P_i^2(1 - P_i)/2$ | $P_i(1 - P_i)^2/2$ | $(1 - P_i)^2/2$ | $(1 - P_i)^2/2$ |

Для анализа тактичности полилактида в карбонильной области спектра ^{13}C ЯМР идентифицируют три пика (А, В, С), принадлежащие наборам различных n-ад (**рис. 18**). Отметим, что чем выше разрешение спектра, тем выше уровень n-ад, на основании которых можно проводить анализ. Пики А, В и С можно идентифицировать даже при не очень хорошем разрешении спектра. Отнесение пиков А, В и С карбонильной области на уровне гексад следующее:

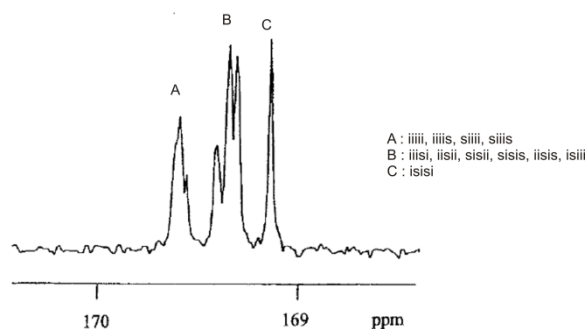


Рис. 18. Карбонильная область спектра ^{13}C ЯМР полилактида, отнесение пиков А, В и С [69].

На основании данных **таблицы 1** производится расчет зависимости интенсивностей этих пиков от значения P_i , а также соотношение интенсивностей этих пиков от значения P_i . Результаты расчета отношения интенсивностей, представляющих собой функции P_i , представлены на графике (**рис. 19**) [69].

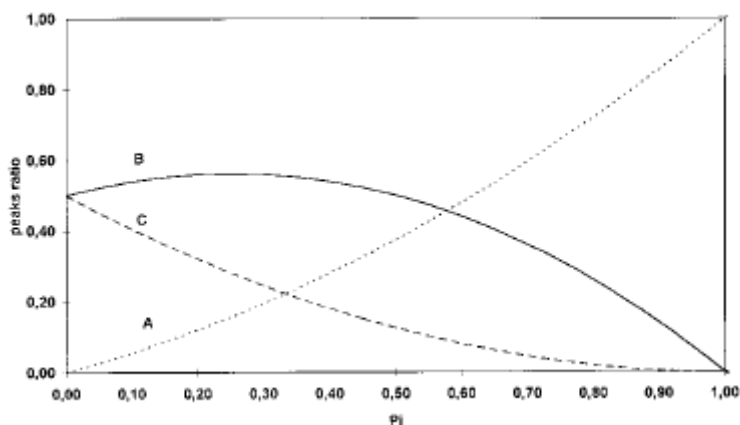


Рис. 19. Зависимость отношения интенсивностей пиков А, В и С в спектре ^{13}C ЯМР полилактида (**рис. 18**) от изоселективности полимеризации DL-лактида P_i .

Далее, из спектра ЯМР находят соотношение интенсивностей пиков А, В и С (**рис. 18**), и, используя зависимости на **рис. 19**, находят значение стереоселективности полимеризации P_i .

Приведенный расчет действителен только для полимеризации DL-лактида, который уже содержит 50 % i-диад, в отсутствие реакций эпимеризации мономера (**рис. 20**) и

переэтерификации полимера (**рис. 21**), поскольку данные реакции ведут к изменению соотношения п-ад в полимере посредством процессов, не связанных с вероятностью P_i . Для мезо-лактида вероятности образования п-ад в **таблице 1** будут другими [69 - 71].

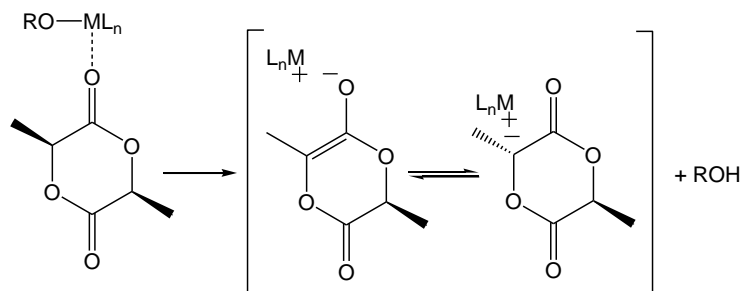


Рис. 20. Эпимеризация лактида под действием металлокомплексов, L – лиганд, М – металл, R – алкил [66].

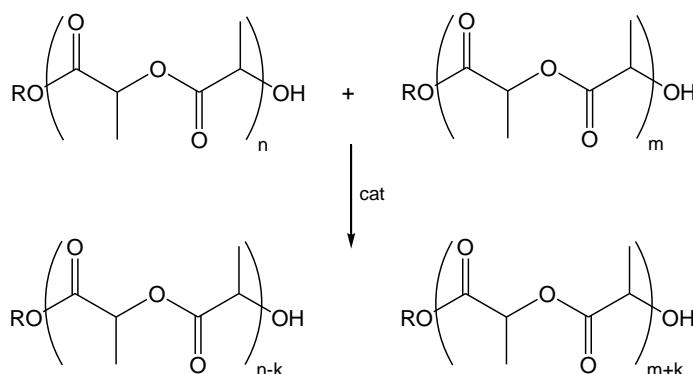


Рис. 21. Переэтерификация полилактида, cat – катализатор [66].

2.2.3. Полимеризация лактидов на органических катализаторах

Идея применения для полимеризации лактидов органических (не содержащих металлов) катализаторов получила широкое распространение в последние десять лет [60, 72]. Ввиду использования полилактидов в фармацевтике и медицине готовые продукты не должны содержать даже следов токсичных металлов и остатков органических растворителей. Поэтому тема использования катализаторов, не содержащих в своем составе металлов, активно исследуется в настоящее время. Опубликованные в литературе работы по этой теме имеют своими главными целям поиск органических веществ, катализирующих процесс полимеризации лактида, сопоставимых по активности, а иногда и по стереоселективности, с лучшими найденными для этой цели металлокомплексами [73 - 75].

Органические катализаторы полимеризации циклических эфиров делят на следующие классы (**рис. 22**): тиомочевины (пример **A**, **рис. 22**), третичные фосфины, амины (**DMAP**, **PPY**, **рис. 22**), амидиновые и гуанидиновые основания (**DBU**, **TBD**, **рис. 22**), N-гетероциклические

карбены (пример **B**, рис. 22), фосфазеновые основания (пример **C**, рис. 22), кислоты Бренстеда (TfOH) [60, 72, 76, 77].

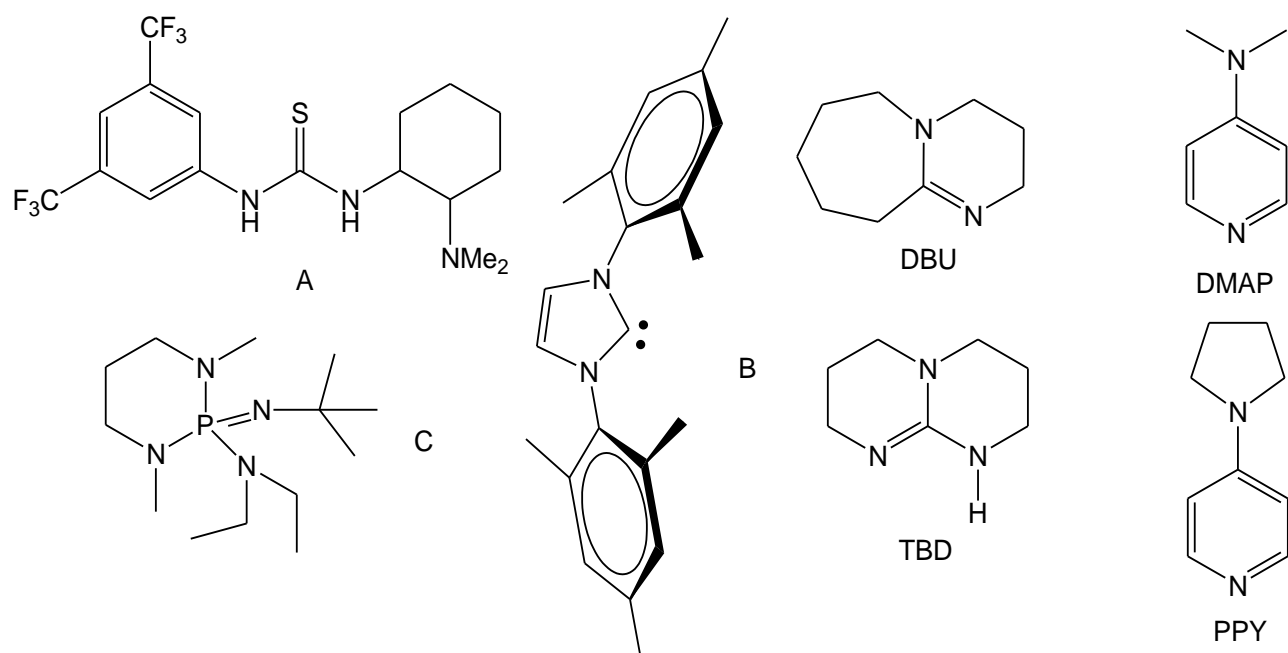


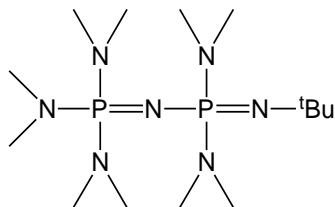
Рис. 22. Структуры некоторых органических катализаторов полимеризации лактида.

Исторически первыми органическими катализаторами, использованными для полимеризации лактида, были органические кислоты и алкилирующие агенты, такие, как TfOH, TfOMe, предложенные Kricheldorf в 1980-х годах [78, 79]. Позже были исследованы в качестве катализаторов амины **DMAP** и **PPY**. Перечисленные катализаторы обладают невысокой активностью (например, для **DMAP**/инициатор = 1/1, 60 ч степень полимеризации DP = 29 при 35 °C) [80].

Впоследствии были найдены более активные катализаторы, активность некоторых из них (фосфазены, N-гетероциклические карбены, **TBD**) оказалась сопоставима с наиболее активными металлокомплексными катализаторами [73 - 75]. Например, **TBD** количественно полимеризует лактид при соотношении мономер/инициатор/катализатор = 1000/10/1 при 25 °C за 20 с в CH₂Cl₂ [73]. Другой интересный пример - бифункциональные тиомочевины, имеющие в своем составе третичную аминную группу (**A**, рис. 22). Соединение **A** обладает не такой высокой активностью, как N-гетероциклические карбены или **TBD**, но обеспечивает превосходный контроль за процессом (получается полимер с узким молекулярно-массовым распределением (PD), PD = 1.05 для степени полимеризации DP = 215), катализатор остается активным в течение как минимум 48 часов [81 - 83].

На некоторых органических катализаторах (фосфазенах, N-гетероциклических карбенах) была продемонстрирована стереоконтролируемая полимеризация. Так, на ахиральном

димерном 1-трет-бутил-2,2,4,4,4-пентакис(диметиламино)-2λ, 5λ5-катенади(фосфазене) (P2-*t*-Bu) была продемонстрирована стереоселективность $P_i=0.95$ при $-75\text{ }^\circ\text{C}$, при этом из исходного DL-лактида был получен стереокомплекс поли-L-лактида и поли-D-лактида с температурой плавления $201\text{ }^\circ\text{C}$ [75].



Структура P2-*t*-Bu.

2.2.4. Полимеризация лактидов в сверхкритических средах

В литературе полимеризация лактидов в СК средах исследована ограниченно, причем работы делятся на те, которые посвящены полимеризации лактида в среде CO_2 , и те, в которых изучается полимеризация в другой среде - CHClF_2 .

Поскольку наиболее распространенной в практическом применении сверхкритической средой является CO_2 , серия работ по полимеризации лактида была проведена именно в этой среде [84 - 88]. В качестве катализатора полимеризации в данных работах использовался 2-этилгексаноат олова (II). Ввиду нерастворимости мономера и полимера в CO_2 , в данных работах исследовалось применение различных стабилизаторов в процессе полимеризации: блок-сополимеры на основе полидиметилсилоксана [84], политетрафторэтиленоксида [88], в присутствии которых были получены полимеры L- и DL-лактидов в виде отдельных частиц (рис. 23). Для этого в систему вводилось довольно большое количество стабилизатора - 10 вес. % по отношению к мономеру.

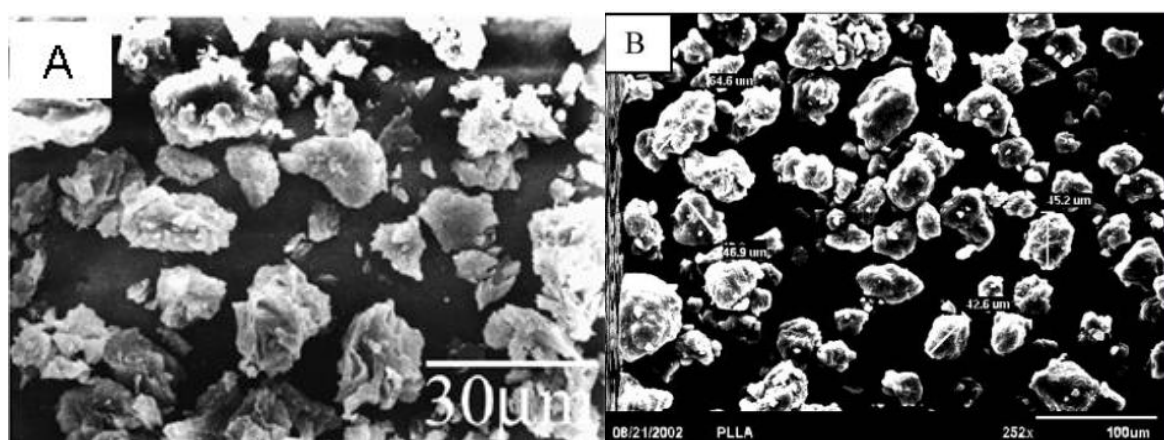


Рис. 23. SEM-изображения отдельных частиц поли-L-лактида, полученного в СК CO_2 в присутствии стабилизаторов на основе полидиметилсилоксана (А) [83] и политетрафторэтиленоксида (В) [87].

В работе [85] было показано, что CO_2 позволяет проводить полимеризацию DL-лактида в массе при более низкой температуре (при $80\text{ }^\circ\text{C}$), чем обычная bulk-полимеризация, т.к. CO_2 понижает температуру плавления DL-дилактида. В этой же работе в качестве катализатора был использован **DBU**, и сделан акцент на возможность биологического применения получаемого продукта.

Поскольку как исходный мономер, так и полилактид не растворяются в CO_2 , для полимеризации в качестве среды предлагались другие альтернативные растворители, в частности, галогенпроизводные углеводородов [89 - 93].

Газообразные при нормальных условиях галогенпроизводные углеводородов, такие, как CH_2F_2 , CHF_3 , CHClF_2 , сжижаются при невысоких, достижимых на практике давлениях, критические параметры этих веществ также легко достижимы, и данные вещества легкодоступны, т.к. используются на практике в качестве хладонов. В работах [94 - 96] была исследована растворимость поли-DL- и поли-L-лактидов в этих средах. Наиболее оптимальной средой, как показано в данных работах, является CHClF_2 , поскольку в нем полилактид обладает наилучшей растворимостью при невысоких температурах и давлениях. Так, растворимость поли-DL-лактида с молекулярной массой M_w 30 kDa в CHClF_2 при температуре $67\text{ }^\circ\text{C}$ и давлении 32.6 бар составляет 15 масс. %. Такая же растворимость поли-DL-лактида с той же молекулярной массой в CHF_3 достигается при $71\text{ }^\circ\text{C}$ и 730 бар [96]. На **рис. 24** представлены изотермы растворимости поли-DL-лактида с молекулярной массой M_w 30 kDa в CHClF_2 (A) и CHF_3 (B) в координатах давление - концентрация полимера [96].

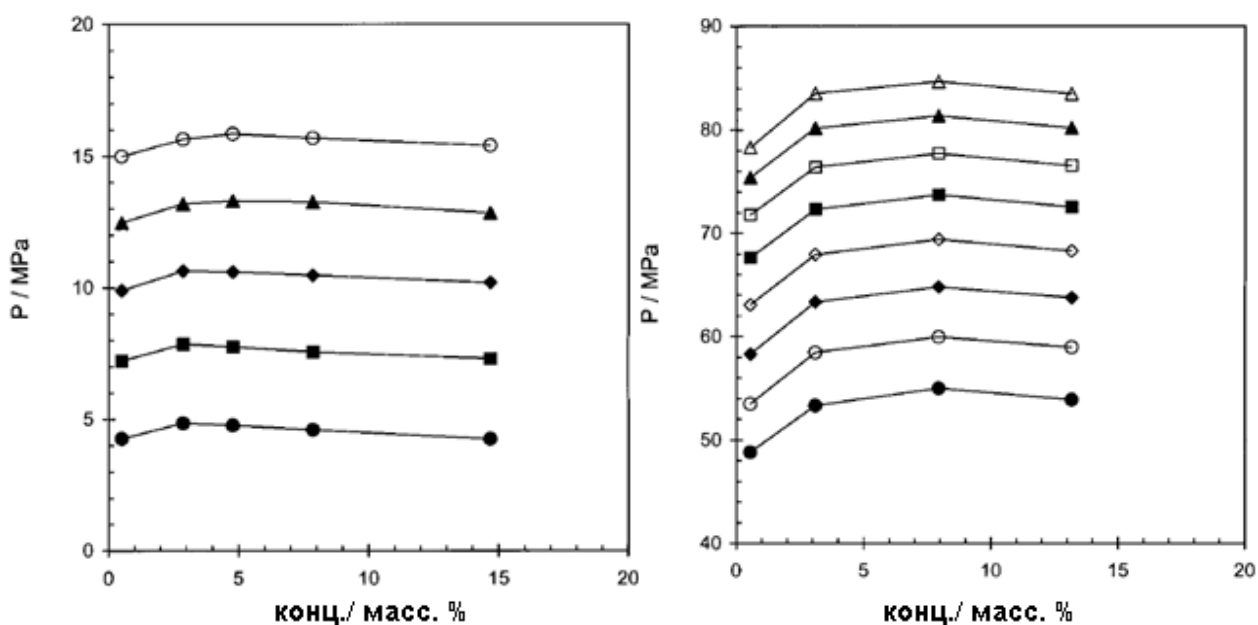


Рис. 24. Изотермы растворимости поли-DL-лактида с M_w 30 kDa в CHClF_2 (A, ● – 343.15 K, ■ – 353.15 K, ◆ – 363.15 K, ▲ – 373.15 K, ○ – 383.15 K) и в CHF_3 (B, ● – 303.15 K, ○ – 313.15 K, ◆ – 323.15 K, ◇ – 333.15 K, ■ – 343.15 K, □ – 353.15 K, ▲ – 363.15 K, Δ – 373.15 K) [96].

В работах по полимеризации и сополимеризации лактидов в среде CHClF_2 получены полимеры с высокой молекулярной массой ($M_n = 170 \text{ kDa}$), высокой конверсией мономера (70 - 80 %). В качестве катализатора полимеризации в этих работах использовался также 2-этилгексаноат олова (II) [89 - 93].

В настоящее время, учитывая требования по отсутствию токсичных металлов и остатков органических растворителей в полимерах, используемых в медицине, качественный прорыв в синтезе полилактидов может быть осуществлен при использовании органических (то есть, не содержащих металлов в своем составе) катализаторов полимеризации, проводимой в сверхкритических средах.

2.3. Сверхкритическое состояние вещества

Согласно определению, сверхкритическим состоянием вещества (а также элемента, смеси веществ) называется его состояние при температуре выше критической (T_c) и при давлении выше критического (P_c). Вещество, находящееся в сверхкритическом состоянии, также называют сверхкритическим флюидом. На фазовой P, T - диаграмме сверхкритическое состояние соответствует области правее и выше критической точки, ограничивающей линию сосуществования газа и жидкости (рис. 25). T_c , P_c , критическая плотность ρ_c (плотность вещества в критической точке) являются индивидуальными характеристиками вещества.

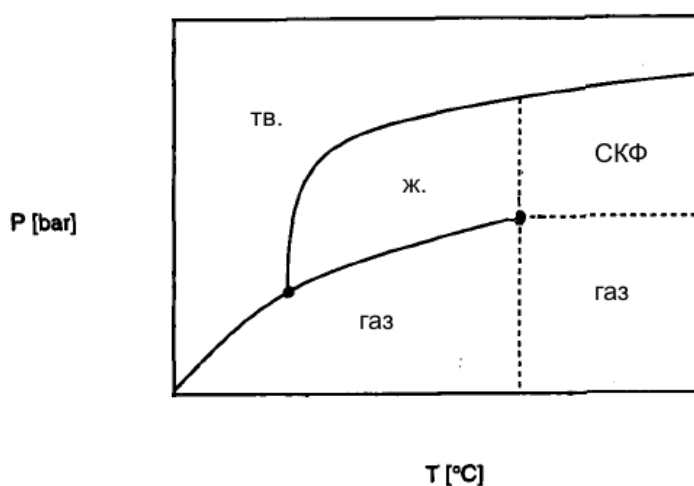


Рис. 25. Фазовая диаграмма однокомпонентной системы. Ось ординат представлена в логарифмическом масштабе. Отмечены тройная точка и критическая точка. Сверхкритическая область ограничена сверху областью твердого состояния при высоких давлениях, на практике обычно не применяемых (например, порядка 10^4 бар для CO_2) [2].

Переход из двухфазного состояния жидкость - газ в область сверхкритического состояния можно наблюдать визуально. При нагревании однокомпонентной системы в закрытой ячейке постоянного объема при переходе через T_c при наличии достаточного количества жидкости

наблюдается исчезновение мениска. В качестве примера на **рис. 26** приведены фотографии оптической ячейки с CHF_3 при 22 °C (А), при 26 °C (В) и при 30 °C (С). При 22 °C ($T < T_c$) наблюдается мениск, разделяющий две фазы - жидкий CHF_3 и газообразный CHF_3 (А). При 26 °C ($T = T_c$) наблюдается размытие мениска между двумя фазами (В). При 30 °C ($T > T_c$) наблюдается полное исчезновение границы раздела фаз и гомогенное заполнение ячейки (С).



Рис. 26. Нагревание CHF_3 в закрытой ячейке постоянного объема. Т 22 °C (А), Т 26 °C (В) и Т 30 °C (С).

Свойства вещества в сверхкритическом состоянии являются промежуточными между свойствами газа и жидкости. В **таблице 2** приведены порядки величин плотности, вязкости, коэффициентов диффузии для газа, жидкости и сверхкритического флюида (СКФ) [2].

Таблица 2. Сравнение физических свойств газов, жидкостей и СКФ [2].

| Свойство | Газ | СКФ | Жидкость |
|--|-----------|-----------|--------------------|
| Плотность (г/см^3) | 10^{-3} | 0.3 | 1 |
| Вязкость ($\text{Па}\cdot\text{с}$) | 10^{-5} | 10^{-4} | 10^{-3} |
| Коеф-т диффузии ($\text{см}^2/\text{с}$) | 0.1 | 10^{-3} | 5×10^{-6} |

Поскольку в настоящей работе исследуются химические реакции в CO_2 , CHF_3 , CHClF_2 , в **таблице 3** приведены критические параметры этих, а также некоторых других распространенных сверхкритических сред [16, 97].

Таблица 3. Критические параметры распространенных СКФ [16, 97].

| СКФ | $T_c, ^\circ\text{C}$ | $P_c, \text{бар}$ | $\rho_c, \text{г/см}^3$ |
|---------------------------|-----------------------|-------------------|-------------------------|
| CO_2 | 31.0 | 73.8 | 0.464 |
| CHF_3 | 25.9 | 48.4 | 0.525 |
| CHClF_2 | 96.2 | 49.9 | 0.524 |
| H_2O | 374.1 | 220.5 | 0.322 |
| NH_3 | 132.5 | 112.8 | 0.235 |
| CH_3OH | 239.4 | 81.0 | 0.272 |
| C_2H_4 | 9.2 | 50.4 | 0.218 |
| C_2H_6 | 32.2 | 48.8 | 0.203 |
| $(\text{CH}_3)_2\text{O}$ | 126.8 | 52.4 | 0.242 |

Физические свойства вещества в сверхкритическом состоянии меняются в широких пределах. Такие свойства, как плотность ρ , диэлектрическая проницаемость ϵ , а также зависящая от них растворяющая способность сверхкритического флюида зависят от температуры и давления, которые могут быть заданы внешним воздействием на систему. Это находит практическое применение, например, в процессах экстракции с помощью СКФ. Для примера на **рис. 27** представлена зависимость плотности ρ CO_2 от давления P при различных температурах, на **рис. 28** - зависимость диэлектрической проницаемости ϵ для CO_2 , CHF_3 и H_2O от приведенной плотности ($\rho/\rho_{\text{кр}}$) [2].

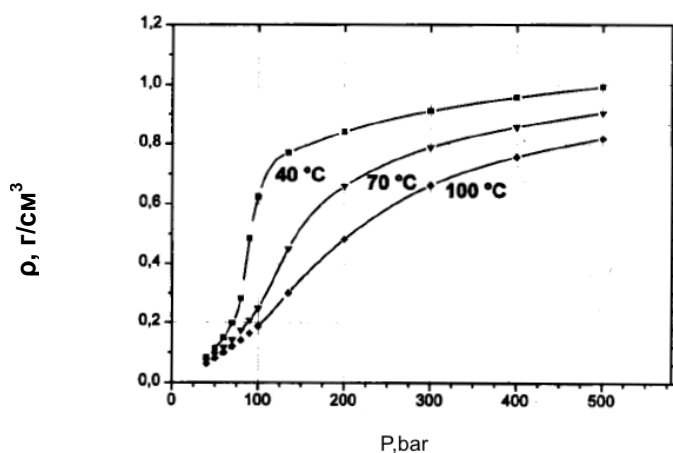


Рис. 27. Зависимость плотности ρ от давления P для CO_2 при различных температурах выше T_c [2].

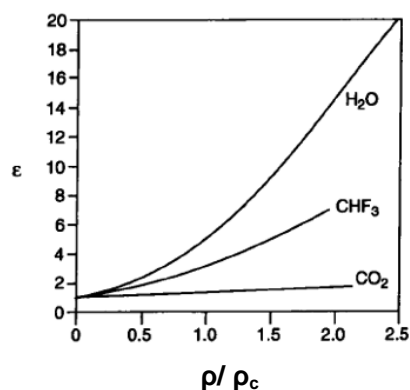


Рис. 28. Зависимость диэлектрической проницаемости ϵ для CO_2 (40 °C), CHF_3 (30 °C) и H_2O (400 °C) от приведенной критической плотности ($\rho/\rho_{\text{кр}}$) [2].

3. Результаты и обсуждение

Настоящая работа состоит из двух взаимосвязанных частей. В первой части работы исследуются процессы тройной сополимеризации **АН** в среде CO_2 , с различными сомономерами, с целью получения тройных сополимеров **АН**, пригодных по молекулярно-массовым характеристикам, термохимическому поведению, для получения УВ.

Вторая часть данной работы посвящена изучению полимеризации лактида в обычных и альтернативных средах (CHF_3 , CHClF_2). Исследуются органические, не содержащие металлов катализаторы полимеризации лактида, стереоселективность процесса на данных катализаторах в различных средах.

3.1. Исследование гомо- и сополимеризации **АН** с **МА** и рядом итаконатов в ДМСО и CO_2

Целью первой части настоящей работы явилось исследование синтеза двойных и тройных сополимеров на основе **АН** в среде CO_2 , удовлетворяющих требованиям для **ПАН**-прекурсоров для УВ по молекулярно-массовому распределению и термохимическому поведению.

ПАН-сополимер в настоящее время получают радикальной полимеризацией, так как каталитическая и анионная полимеризация не позволяют получить линейный полимер [21, 22]. Типичный подход к получению **ПАН**-прекурсора – растворная сополимеризация **АН** с сомономерами, проводимая в органических растворителях (диметилсульфоксиде (ДМСО), диметилформамиде (ДМФА)), либо в водных растворах ZnCl_2 , NaSCN [9, 23 - 26].

В настоящее время, с возрастанием внимания к «зеленым» технологиям, в промышленности растет внимание к альтернативным средам для проведения полимеризационных процессов, среди которых использование CO_2 занимает доминирующее положение. Очевидно, что использование CO_2 позволяет не применять дорогие растворители, удалять непрореагировавшие мономеры после реакции. CO_2 легко регенерировать, он нетоксичен и пожаробезопасен [1, 4, 12 - 16].

При этом работы, посвященные именно синтезу **ПАН**-сополимеров для прекурсоров УВ в среде CO_2 , то есть, тройных сополимеров, способных эффективно превращаться в УВ (содержащих необходимый набор сомономеров), в литературе отсутствуют.

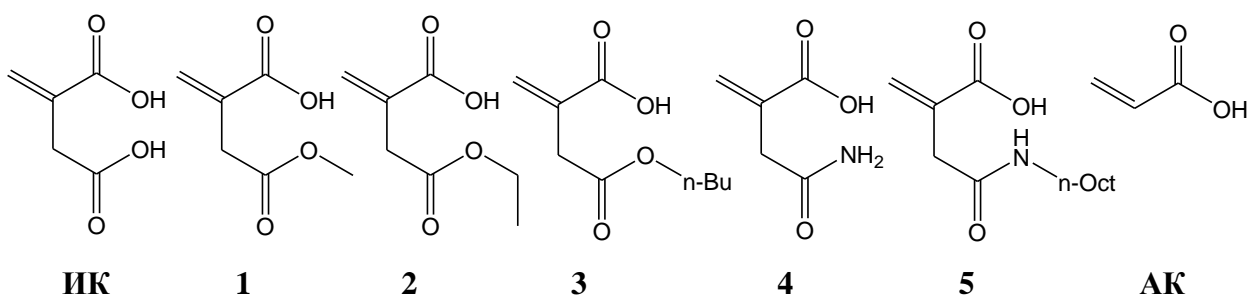
Ранее гомополимеризация **АН** в CO_2 была описана в ряде работ [44 - 50]. В работе [44] было найдено, что существенный прорыв в эффективности осуществления гомополимеризации **АН** в CO_2 может быть осуществлен за счет увеличения объемной доли **АН** в смеси **АН** – CO_2 до 25 об. % и более. Это позволило увеличить выход гомополимера в расчете на объем реактора и

существенно улучшить морфологию продукта. При этом систематического исследования этого процесса проведено не было. В рамках настоящей работы нами выполнено систематическое исследование процесса радикальной полимеризации **АН** в CO_2 с большой долей мономера в системе с варьированием различных условий процесса.

На первом этапе настоящей работы было проведено исследование гомополимеризации **АН**. В экспериментах по гомополимеризации **АН** были подобраны оптимальные условия по загрузке мономера, количеству инициатора, температуре, времени реакции, с целью достижения хороших выходов полимеров с удовлетворительными для **ПАН**-прекурсора молекулярно-массовыми характеристиками (оптимальными считаются M_n 30 - 70 kDa, PD 1.5 - 3.0 [23]). При этом, подобно Okubo [44], мы загружали в ячейку более 25 об. % мономеров и показали, что это позволяет достичь прекрасных выходов полимеров.

На втором этапе, после подбора условий, были получены двойные и тройные сополимеры, были изучены морфология полученных полимерных частиц, состав полимеров, их молекулярно-массовые характеристики и термическое поведение в интервале температур 20 – 300 °C, определена энергия активации реакции циклизации по методу Киссинджера (Kissinger method) [98] и по методу Озавы (Ozawa method) [99]. В качестве сомономеров при получении тройных сополимеров **АН** были изучены не только **ИК** и **АК**, но и ряд монопроизводных **ИК 1 - 5**. Ранее соединение **1**, наряду с некоторыми бипроизводными **ИК** (метиловым эфиром 3-аминокарбонилбутен-3-овой кислоты, метиловым эфиром 3-карбамоилбутен-3-овой кислоты, см. стр. 49), уже исследовалось для целей синтеза **ПАН**-прекурсора в ДМСО [39 - 43], и было показано, что полученные полимеры по своим характеристикам (прочности, термохимическому поведению) не уступают полимерам с **ИК**.

На третьем этапе настоящей работы было проведено исследование RAFT-полимеризации **АН** в среде CO_2 . RAFT-полимеризация (*reversible addition-fragmentation chain transfer*) – вид контролируемой радикальной полимеризации, которую начали широко исследовать в последние десять лет. Данный метод позволяет проводить контролируемую полимеризацию, в частности, получать узкодисперсные полимеры, при добавлении в систему специальных реагентов в небольших количествах, т.н. обратимых переносчиков цепи (RAFT-реагентов) [100 - 104].



3.1.1. Гомополимеризация акрилонитрила в среде CO₂ с большой исходной долей мономера

Мы начали свое исследование с определения оптимальных параметров осуществления гомополимеризации **АН** в CO₂ с большой долей **АН** в системе, с целью подбора условий для достижения максимального выхода при удовлетворительных молекулярно-массовых характеристиках полимера. Процесс проводился с большой долей мономера в системе (от 25 об. %), при этом были проварьированы в широких пределах следующие параметры:

- температура от 65 до 80 °С,
- загрузка мономера от 20 до 40 мл (что соответствует 25-50 % об.% в ячейке объемом 80 мл),
- количество **АИБН** 40÷300 мг (что соответствует соотношению **АН/АИБН** ~ 80÷600),
- время реакции варьировалось от 4 до 14 часов.

Результаты представлены в **таблице 4**.

Таблица 4. Гомополимеризация **АН**. Объем реактора 80 мл.

| № | объем | масса | T, °C | t, ч | выход, % | M _n ×10 ³ (ГПХ) | PD (ГПХ) |
|----|-------|-------|-------|------|----------|---------------------------------------|----------|
| 1 | 30 | 150 | 65 | 10 | 78.0 | 53.1 | 3.11 |
| 2 | 30 | 150 | 72 | 10 | 82.1 | 35.1 | 3.41 |
| 3 | 30 | 150 | 80 | 10 | 81.1 | 33.2 | 3.08 |
| 4 | 30 | 150 | 65 | 4 | 42.2 | 74.8 | 3.30 |
| 5 | 30 | 150 | 65 | 6 | 74.8 | 59.1 | 3.32 |
| 6 | 30 | 150 | 65 | 14 | 80.9 | 47.9 | 3.23 |
| 7 | 20 | 100 | 65 | 10 | 64.0 | 54.4 | 2.58 |
| 8 | 40 | 200 | 65 | 10 | 81.8 | 55.7 | 4.93 |
| 9 | 30 | 40 | 65 | 10 | 73.6 | 118.1 | 4.36 |
| 10 | 30 | 80 | 65 | 10 | 74.1 | 75.3 | 3.58 |
| 11 | 30 | 300 | 65 | 10 | 80.2 | 45.2 | 3.13 |

По результатам экспериментов можно сделать следующие выводы:

1. а) Оказалось, что полимеризация **АН** может быть осуществлена с большим выходом (~ 80 %),
б) продукт при этом получается в виде плотного мелкодисперсного порошка. Изучение продукта под электронным микроскопом (SEM) показало, что он состоит из отдельных частиц с диаметром порядка 1 мкм (см. далее стр. 64).
в) Непрореагировавший мономер удаляется из продукта вместе с CO₂, таким образом, облегчается очистка полимера от мономера.
2. Наши результаты, в целом, воспроизводят описанные в литературе данные для экспериментов с небольшими нагрузками **АН** в системе **АН** – CO₂:
а) увеличение концентрации мономера в системе ведет к росту конверсии и молекулярной массы (сравнение **таблица 4**, №№ 1, 7, 8).
б) увеличение концентрации инициатора ведет к росту конверсии и уменьшению молекулярной массы полимера [44 - 46] (сравнение **таблица 4**, №№ 9, 10, 1, 12).
3. Оказалось, что с ростом концентрации мономера в системе возрастает полидисперсность (сравнение **таблица 4**, №№ 7, 1, 8). Увеличение полидисперсности с ростом концентрации мономера мы связываем с тем, что образование плотного порошка полимера в ходе процесса, начиная с определенного времени, приводит к прекращению перемешивания реакционной смеси. В начале процесса смесь гомогенна и хорошо перемешивается. При большей концентрации мономера плотность продукта больше, перемешивание при этом прекращается на более ранней стадии, поскольку большая концентрация **АН** способствует более ранней коагуляции полимерных частиц. Это приводит к увеличению неоднородности процесса по температуре и концентрации, а следовательно, и к возрастанию полидисперсности.
4. Гомополимеризация **АН** – процесс экзотермический. Поскольку мы используем *высокую* объемную концентрацию мономера, то существенной проблемой является способность контроля температуры. В некоторых наших предварительных экспериментах нам не удавалось достаточно четко поддерживать постоянную температуру в реакционной смеси, особенно в тех случаях, когда она задавалась выше 70 °С. Помимо этого, выбор температуры влияет на конверсию и молекулярно-массовые характеристики полиакрилонитрила. Так, при увеличении температуры от 65 °С до 80 °С незначительно растет конверсия, что обусловлено увеличением скорости реакции полимеризации. Также с увеличением температуры процесса падает молекулярная масса полимера, поскольку возрастает скорость реакций обрыва цепи путем рекомбинации и диспропорционирования [105]. На полидисперсность изменение температуры существенного влияния не оказывает (сравнение **таблица 4**, №№ 1, 2, 3).

5. Полученные данные показывают, что молекулярный вес полимера по мере протекания реакции проходит через максимум (сравнение **таблица 4**, №№ 4, 5, 1, 6). Такая ситуация, как известно из литературы, характерна для экзотермических и самоускоряющихся реакций полимеризации, каковой является полимеризации **АН** [46].

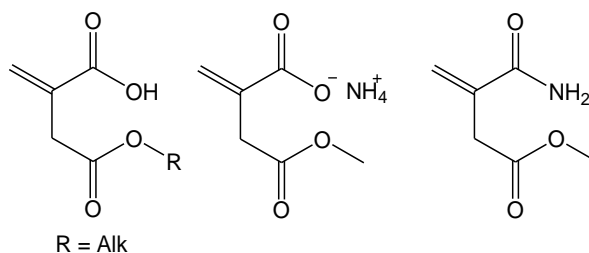
Таким образом, мы установили, что наиболее оптимальными параметрами для дальнейших экспериментов являются:

- температура 65 °С (увеличение температуры приводит к снижению молекулярной массы при незначительном увеличении выхода),
- загрузка мономеров 30 мл (т.е. 37.5 об. %, увеличение загрузки от 20 до 30 мл не приводит к сильному увеличению полидисперсности, увеличивая выход в расчете на реакционный объем),
- время реакции 10 ч (увеличение времени до 14 ч не дает значительного увеличения выхода),
- загрузка **АИБН** 300 мг (увеличение количества инициатора увеличивает выход, снижает полидисперсность).

В дальнейшем мы использовали данные условия для проведения экспериментов по синтезу двойных и тройных сополимеров **АН**.

3.1.2. Сополимеризация АН с МА и итаконатами - производными ИК, в ДМСО

В последние несколько лет появились работы по использованию различных производных **ИК** в качестве сомономеров вместо самой **ИК** (см. структуры), причем по способности к термоциклизации полученные **ПАН**-сополимеры качественно не уступают сополимерам с **ИК** [39- 42]. В качестве новых сомономеров были предложены метиловый эфир **ИК**, метиловый эфир 3-аминокарбонилбутен-3-овой кислоты, метиловый эфир 3-карбамоилбутен-3-овой кислоты.



| | | |
|---------------------------------|--|--|
| монометиловый эфир ИК | метиловый эфир 3- аминокарбонилбутен- 3-овой кислоты | метиловый эфир 3- карбамоилбутен-3- овой кислоты |
|---------------------------------|--|--|

В настоящей работе мы провели свое собственное сравнительное исследование ряда монопроизводных **ИК**, еще не применявшихся ранее в качестве сомономеров в сополимеризации с **АН** (моноамида **ИК** (**4**), *n*-октиламида **ИК** (**5**)), в ДМСО. Сополимеры были получены методом растворной полимеризации (ДМСО), обеспечивающим наилучший контроль процесса. При этом в литературе не проводилось систематическое сопоставление параметров термоциклизации сополимеров с **ИК** с сополимерами на основе моноэфиров и моноамидов **ИК**, полученных в одинаковых условиях. Термохимическое поведение **ПАН**-сополимера является важной характеристикой, определяющей возможность его применения в качестве прекурсора УВ. Благодаря наличию двух карбоксильных групп в **ИК**, можно варьировать в широких пределах структуру ее производных при сохранении кислотного фрагмента.

В настоящей работе было проведено сравнение термического поведения гомо**ПАН** и сополимеров **АН** с **МА** и **ИК**, а также с монопроизводными **ИК**: монометиловым эфиром **ИК** (**1**), моноамидом **ИК** (**4**), моно-*n*-октиламидом **ИК** (**5**). Все сополимеры были получены в одинаковых условиях методом растворной полимеризации в ДМСО (**таблица 5**).

Молекулярно-массовые характеристики полученных полимеров были определены методом гель-проникающей хроматографии (ГПХ), а состав – методом ¹H ЯМР (**таблица 5**). Видно, что сомомеры внедряются приблизительно в одинаковой степени, причем внедрение **ИК** снижает выход сополимера и приводит к незначительному увеличению полидисперсности.

Таблица 5. Составы и молекулярно-массовые характеристики полимеров, полученных в ДМСО. Условия полимеризации: 3 мл АН, 9.3 мл ДМСО, 7.5 мг АИБН.

| № п.п. | сомономер | Исходный состав реакционной смеси, мол. % | | | состав мономерный, мол. % | | выход, % | $M_n \times 10^3$ | PD |
|--------|----------------|---|----|-----------|---------------------------|-----------|----------|-------------------|------|
| | | АН | МА | сомономер | АН | сомономер | | | |
| 1 | – (гомоПАН) | 100 | – | – | – | – | 71 | 47.8 | 2.38 |
| 2 | ИК | 97 | 2 | 1 | 1.7 | 1.2 | 57 | 42.6 | 2.34 |
| 3 | 1 | 97 | 2 | 1 | 1.7 | 0.9 | 69 | 41.8 | 2.19 |
| 4 | 4 | 97 | 2 | 1 | 1.6 | 1.2 | 79 | 46.3 | 2.10 |
| 5 | 5 | 97 | 2 | 1 | 1.6 | 0.9 | 70 | 46.1 | 2.20 |

Влияние итаконовых сомономеров на термическое поведение сополимеров было исследовано методом ДСК. На **рис. 29** представлен ДСК-профиль гомоПАН, на **рис. 30** - ДСК-профили сополимеров АН с МА и ИК, и ее производными **1**, **4** и **5**, полученных в среде ДМСО. Сравнительные характеристики ДСК-профилей приведены в **таблице 6**.

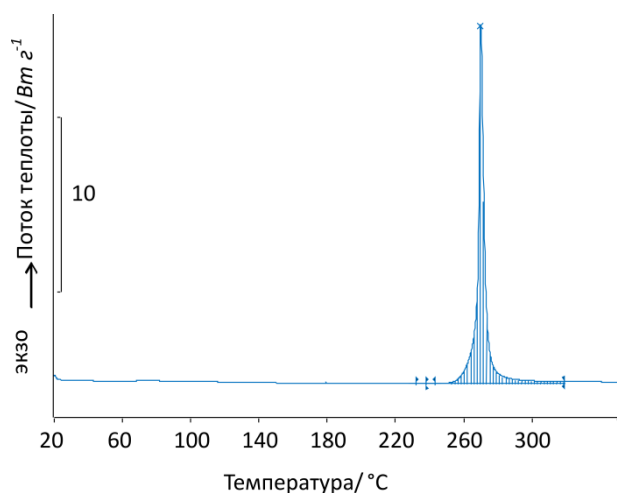


Рис. 29. ДСК-профиль гомоПАН (таблица 5, № 1).

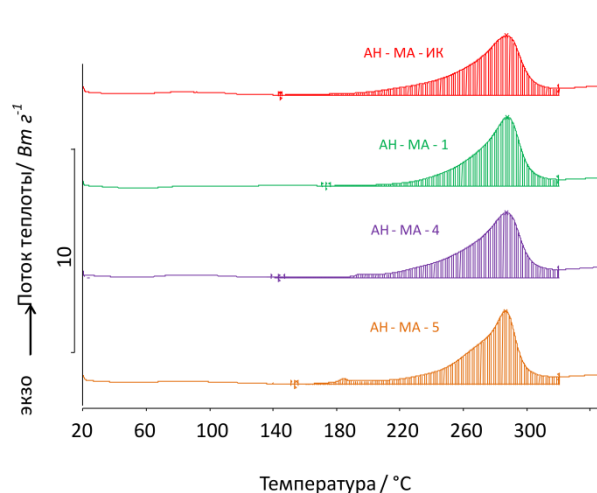


Рис. 30. ДСК-профили тройных сополимеров АН с МА и ИК, АН с МА и **1**, АН с МА и **4**, АН с МА и **5** (таблица 5, №№ 2, 3, 4, 5).

Таблица 6. Характеристики профилей ДСК гомоПАН, сополимеров АН с МА и ИК, и ее производными **1, 4 и 5**

| № п.п. | сомономер | начало эффекта, °С | температура пика, °С | окончание эффекта, °С |
|--------|----------------|--------------------|----------------------|-----------------------|
| 1 | – (гомоПАН) | 269 | 273 | 274 |
| 2 | ИК | 144 | 287 | 304 |
| 3 | 1 | 143 | 287 | 304 |
| 4 | 4 | 153 | 286 | 299 |
| 5 | 5 | 173 | 288 | 303 |

Из литературы известно, что ДСК-профили как гомоПАНа, так и сополимера АН с МА представляют собой достаточно узкие пики, а введение ИК или АК в сополимер приводит к уширению ДСК-профиля [17, 23]. Из **рис. 29** и **30** видно, что введение ИК и ее производных **1, 4** и **5** приводит к уширению пика тепловыделения, причем данные сомономеры дают одинаковый эффект (**рис. 30**). Уширение пика тепловыделения при термообработке обусловлено тем, что ИК и ее производные **1, 4** и **5** уменьшают энергию активации процесса циклизации нитрильных групп, а механизм реакции циклизации меняется с радикального на ионный [23, 33, 34, 106], это приводит к тому, что реакция начинается при более низкой температуре и протекает более плавно. Моноамид **4** инициирует ионный процесс циклизации за счет наличия как карбоксильной, так и амидной группы [39].

Таким образом, на основании полученных данных ДСК можно заключить, что введение в ПАН-сополимер ИК и ее монопроизводных **1, 4** и **5**, содержащих карбоксильную группу, ведет к уширению экзотермического пика, причем данные сомономеры оказывают сопоставимое влияние на термическое поведение сополимеров.

3.1.3. Сополимеризация АН с МА в CO₂

Мы исследовали двойную сополимеризацию АН с 2% МА в CO₂, см. **таблицу 7**, № 1. Оказалось, что МА охотно сополимеризуется с АН, а его доля в получающемся сополимере оказывается лишь немного ниже, чем его доля в исходной реакционной смеси. Существенно, что внедрение МА не замедляет процесс, поэтому контроль температуры при сополимеризации АН с МА также требует точности, как и в случае гомополимеризации АН.

Таблица 7. Сополимеризация АН с МА и итаконатами, 65 °С, 29 мл АН, 10 часов, АИБН 300 мг, объем реактора 80 мл.

| № п.п. | сомономер | исходный состав, | | | выход, % | состав продукта (ЯМР) | | M _n ×10 ³ (ГПХ) | PD (ГПХ) |
|--------|------------------|------------------|----|-----------|----------|-----------------------|-----------|--|-------------|
| | | АН | МА | сомономер | | МА | сомономер | | |
| 1 | — | 98 | 2 | — | 80.1 | 1.9 | — | 33.8 | 3.11 |
| 2 | ИК | 97 | 2 | 1 | 81.0 | 1.8 | 0.8 | 37.3 | 3.13 |
| 3 | ИК (изм.) | 97 | 2 | 1 | 78.3 | 1.8 | 1.2 | 31.5 | 3.02 |
| 4 | 1 | 97 | 2 | 1 | 73.0 | 1.7 | 1.3 | 34.8 | 2.85 |
| 5 | 2 | 97 | 2 | 1 | 83.9 | 1.8 | 1.2 | 32.3 | 2.88 |
| 6 | 3 | 97 | 2 | 1 | 74.3 | 1.8 | 1.2 | 33.5 | 3.18 |
| 7 | 4 | 97 | 2 | 1 | 74.7 | 1.6 | 0.8 | 36.6 | 3.00 |
| 8 | 5 | 97 | 2 | 1 | 72.3 | 1.8 | 1.2 | 35.2 | 3.65 |
| 9 | АК | 97 | 2 | 1 | 80.2 | 1.9 | 1.1 | 43.0 | 3.36 |

Внедрение сомономеров в ПАН определяется с помощью анализа инфракрасных спектров и спектров ¹Н ЯМР. ИК-анализ полученных сополимеров описан ниже (см. стр. 61). В литературе наиболее употребительным является метод ИК-спектроскопии, однако данный метод требует калибровки, т.е. наличия образцов ПАН-сополимеров известного состава. Метод ЯМР ¹Н проще в применении, т.к. он является прямым методом. Поэтому в настоящей работе для количественного определения состава ПАН-сополимеров использовался метод ¹Н ЯМР.

На **рис. 31** приведен спектр ¹Н ЯМР гомоПАН (**таблица 4**, № 11), на **рис. 32** – спектр ¹Н ЯМР двойного сополимера АН с МА (**таблица 7**, № 1).

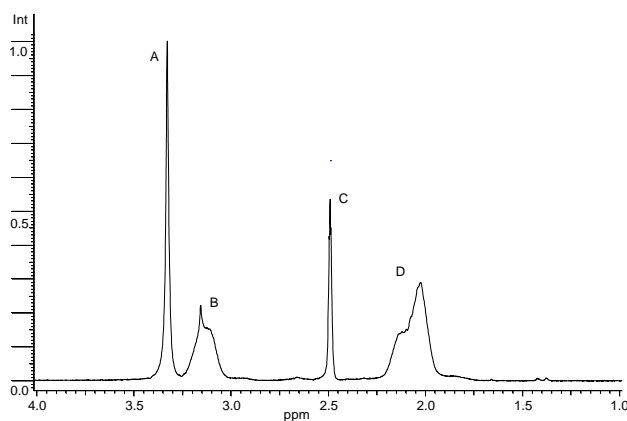


Рис. 31. Спектр ЯМР ¹Н гомоПАН, (**таблица 4**, № 11). А – H₂O, В – -(CH₂-CH(CN))-, С – CD₃S(O)CHD₂ (из растворителя), D – -(CH₂-CH(CN))-.

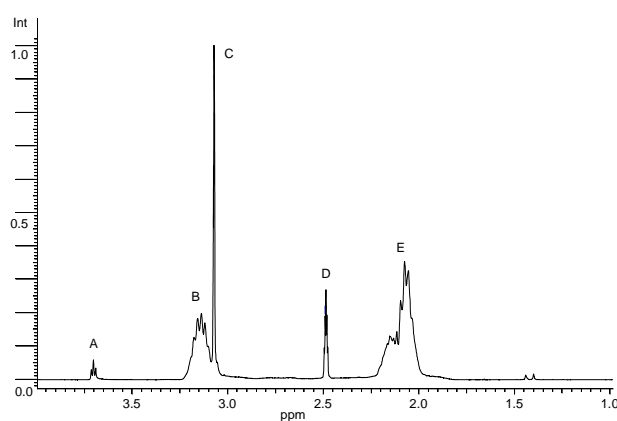


Рис. 32. Спектр ЯМР ¹Н сополимера АН с МА (**таблица 7**, № 1). А – CH₃OC(O)-, В – -(CH₂-CH(X))-, С – H₂O, D – CD₃S(O)CHD₂ (из растворителя), E – -(CH₂-CH(X))-, X = CN, C(O)OCH₃.

Из сравнения этих двух спектров видно, что в спектре ЯМР ^1H двойного сополимера появляется сигнал метильной группы **МА** (по которому производится интегрирование). Определение содержания **МА** в сополимере производится по отношению интегральных интенсивностей сигнала **МА** (пик А, **рис. 32**) и сигнала метиленовых протонов основной цепи сополимера (пик Е, **рис. 32**).

3.1.4. Фазовое исследование исходной реакционной смеси

О проведении процесса в сверхкритической среде говорят в том случае, если изучаемая система, представляющая собой раствор компонентов в СКФ и состоящая в основном из СКФ, находится при температуре и давлении выше T_c и P_c данного СКФ. Измерения давления, проведенные в настоящей работе непосредственно в реакционной ячейке в условиях начала процесса гомополимеризации **АН** (30 мл **АН** в 80-ти мл реакторе, $65\text{ }^\circ\text{C}$), показали значение 370 ± 10 бар. Таким образом, значения температуры и давления в системе выше T_c и P_c CO_2 ($31.0\text{ }^\circ\text{C}$, 73.8 бар). Однако T_c и P_c системы зависят от ее состава и отличаются от T_c и P_c чистого растворителя. Для растворов с небольшими концентрациями растворенного компонента изменение критических параметров небольшие, и можно принять, что система находится также в СК состоянии. Но доля **АН** в системе **АН** - CO_2 в условиях экспериментов, проведенных в настоящей работе, велика, и уменьшается по мере протекания полимеризации. Поэтому фазовое состояние этой системы мы рассмотрим здесь подробнее.

Основываясь на литературных данных о фазовом состоянии системе **АН** - CO_2 при различных температурах и давлениях, а также исходя из определения СКФ-состояния двухкомпонентных систем, следует сделать следующие заключения.

Двухкомпонентные системы разделяются на шесть больших классов согласно типам их P - T - x - фазовых диаграмм. Данное разделение основано на поведении критической линии двухкомпонентной системы на трехмерных P - T - x - диаграммах или ее проекциях на различные плоскости. На основании литературных данных [2, 107] следует заключить, что система **АН** - CO_2 относится ко второму классу двухкомпонентных систем. Второй класс двухкомпонентных систем, как и первый класс, характеризуются непрерывной критической линией в трехмерной P - T - x - диаграмме в области всех составов, критическая линия ограничивается чистыми компонентами. Проекция P - T - x - диаграммы на плоскость P - T для системы второго класса приведена на **рис. 24** [2].

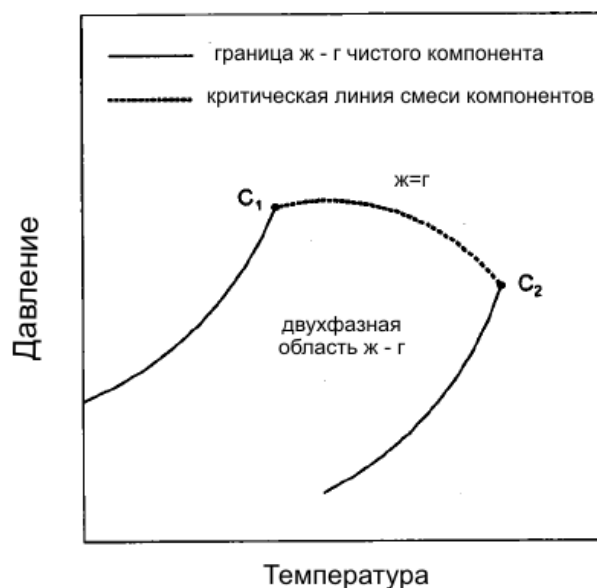


Рис. 33. Проекция P–T–x - фазовой диаграммы бинарной системы II класса на плоскость P–T [2].

Таким образом, для каждого фиксированного состава двухкомпонентной системы второго типа существует своя критическая точка, вместе эти точки образуют непрерывную критическую линию, которая ограничена критическими точками чистых компонентов. Для системы **АН** - CO_2 P_c и T_c будут плавно изменяться с изменением состава от 73.8 бар и 31.0 °C (100 % CO_2 , точка C_1 на общей диаграмме на **рис. 33**) до 46.0 бар и 263 °C (100 % **АН**, точка C_2 на общей диаграмме на **рис. 33**) [107].

Фазовая диаграмма системы **АН** – CO_2 была исследована экспериментально в работе [107] с помощью ячейки переменного объема. Для большинства экспериментов полимеризации **АН**, описанных в настоящей работе, мольное содержание **АН** в смеси **АН** – CO_2 составляет величину порядка 30% (определено взвешиванием ячейки до и после заполнения CO_2). Из фазовых диаграмм для системы **АН** – CO_2 , приведенных в [107], следует, что система данного состава при температуре, при которой проводилась полимеризация (65 - 80 °C), не находится в СК состоянии, поскольку уже для состава 17 мол. % **АН** T_c смеси составляет 105 °C, а при увеличении содержания **АН** в смеси **АН** – CO_2 стремится к T_c чистого **АН** (263 °C).

3.1.5. Исследование растворимости мономеров в исходной реакционной смеси

Растворимость итаконовых сомономеров в исходной реакционной смеси является неочевидной, особенно, учитывая тот факт, что все исследованные в настоящей работе производные **ИК** являются кристаллическими веществами при комнатной температуре. Гомогенность исходных реакционных смесей изучалась в оптической ячейке высокого

давления. Для визуализации процесса растворения в оптическую ячейку (внутренний объем 5.0 мл) поместили исходные смеси сомономеров: АН/МА/ИК(1,2,3,4,5, АК) = 97/2/1 мол. % (1.8 мл АН, что соответствует 29 мл АН в реакционной ячейке объемом 80 мл), после чего заполнили ячейку CO₂ до давления 80 бар. На Рис. 34а – 34с показаны фотографии заполнения углекислым газом ячейки с составом АН/МА/ИК = 97/2/1 мол. %. Хорошо видно, что ИК заметно растворяется при наполнении ячейки CO₂ при комнатной температуре (сравнение рис. 34а и 34б), причем дальнейшее нагревание смеси до 65 °С не приводит к полному растворению ИК (рис. 34с). Метилитаконат 1, этилитаконат 2, н-бутилитаконат 3, АК, напротив, полностью растворимы в реакционной смеси уже при комнатной температуре (рис. 35а, б, с, d). Амиды итаконовой кислоты 4 и 5, как показано на рис. 36а, 36б также, как и ИК, нерастворимы в исходной реакционной смеси даже при 65 °С. Неполное растворение мономеров ИК, 4 и 5 может способствовать понижению их реакционной способности в процессе сополимеризации с АН в CO₂ и ограничивать внедрение этих сомономеров в сополимер.



Рис. 34а. Заполнение ячейки с магнитным якорем с составом АН/МА/ИК диоксидом углерода.

Рис. 34б. Состав АН/МА/ИК/CO₂ при 25 °С.

Состав Рис. 34с. Состав АН/МА/ИК/CO₂ при 65 °С в ячейке с вращающимся якорем.



Рис. 35а. Состав АН/МА/1/CO₂ при 25 °С.

Рис. 35б. Состав АН/МА/2/CO₂ при 25 °С.

Рис. 35с. Состав АН/МА/3/CO₂ при 25 °С.



Рис. 35d. Состав АН/МА/АК/СО₂ при 25 °С.

Рис. 36а. Состав АН/МА/4/СО₂ при 65 °С.

Рис. 36б. Состав АН/МА/5/СО₂ при 65 °С.

3.1.6. Сополимеризация АН с МА и итаконовыми сомономерами в СО₂

На следующем этапе в среде СО₂ были исследован процесс синтеза тройных сополимеров АН с МА и АК, ИК, рядом производных ИК (монометилитаконат (1), моноэтилитаконат (2), моно-н-бутилитаконат (3), моноамид ИК (4), моно-н-октиламид ИК (5)), (Таблица 7). Данные сомомеры содержат кислотные и основные группы, и должны сглаживать пик тепловыделения сополимеров, по сравнению с пиком гомоПАН. ДСК-исследование тройных сополимеров АН с МА и ИК, 1, 4 и 5 подтверждают эту гипотезу. Мы также рассчитывали на проявление поверхностно-активных свойств соединений 3 и 5 в процессе гетерогенной сополимеризации АН в среде СО₂, что могло бы оказать влияние на молекулярно-массовые характеристики и морфологию получаемых в гетерогенном процессе сополимеров.

Количественный анализ внедрения сомономеров 1 - 5, т.е. состав сополимеров, проводился методом ¹Н ЯМР. Непосредственное определение содержания ИК и АК в сополимере из спектра ¹Н ЯМР невозможно, т.к. протоны карбоксильных групп дают широкие сигналы, а пик метиленовой группы ИК накладывается на пик воды в спектре в DMSO-d₆, на это накладывается общее уширение сигналов в спектре из-за вязкости полимерных растворов. Поэтому для определения внедрения ИК сополимер обрабатывали диазометаном СН₂N₂. При обработке сополимера диазометаном происходит метилирование карбоксильных групп кислоты, при этом сигналы этих групп появляются в спектре ¹Н ЯМР. Ниже приведена схема реакции, протекающей при обработке сополимера СН₂N₂ (рис. 37).

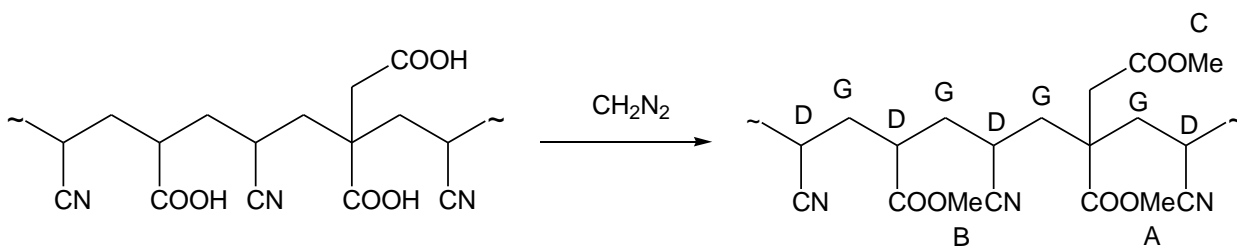


Рис. 37. Метилирование карбоксильных групп сополимера АН с ИК диазометаном.

Спектры ^1H ЯМР сополимера АН с МА и ИК до и после обработки диазометаном представлены на рис. 38 и 39, соответственно.

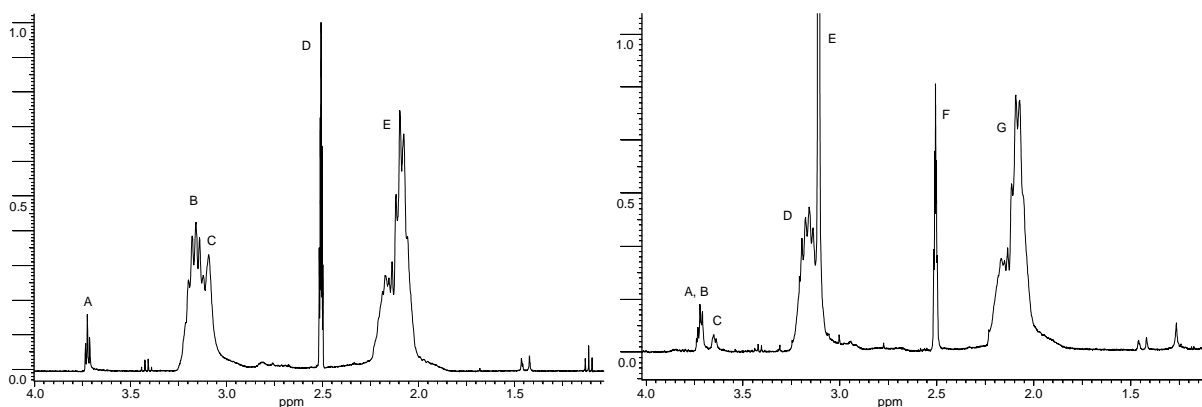


Рис. 38. Спектр ^1H ЯМР сополимера АН с МА и ИК (таблица 7, № 3) А – $\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})-$, В – $-(\text{CH}_2-\text{CH}(\text{X}))-$, С – H_2O , D – $\text{CD}_3\text{S}(\text{O})\text{CHD}_2$ (из растворителя), E – $-(\text{CH}_2-\text{CH}(\text{X}))-$, X = CN, $\text{CD}_3\text{S}(\text{O})\text{CHD}_2$ (из растворителя).
 Рис. 39. Спектр ^1H ЯМР сополимера АН с МА и ИК (таблица 7, № 3) после обработки диазометаном. Отнесение пиков см на рис. 37, E – H_2O , F – $\text{C}(\text{O})\text{OCH}_3$.

АК, также как и ИК, не может быть определена в сополимере, из-за широкого сигнала карбоксильной группы в спектре ^1H ЯМР. Определение содержания АК в сополимере проводилось аналогично определению содержания ИК, посредством обработки диазометаном.

Ниже представлены спектры сополимера АН с МА и АК до обработки CH_2N_2 (рис. 40) и после обработки (рис. 41). Определение содержания АК в сополимере рассчитывалось по разнице интегральных интенсивностей пиков при 3.7 ppm (метильная группа) до и после обработки CH_2N_2 .

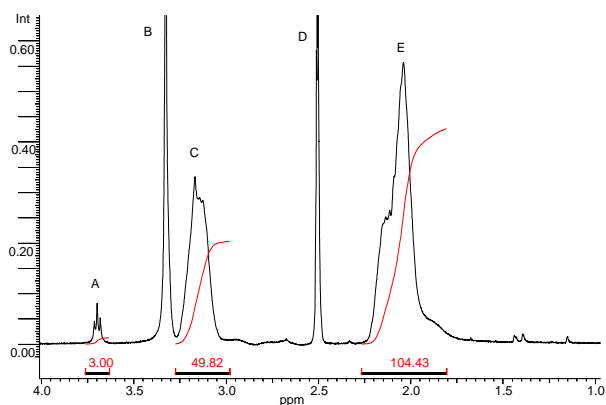


Рис. 40. Спектр ^1H ЯМР сополимера АН с МА и АК (таблица 7, № 9) А – $\text{CH}_3\text{OC(O)-}$, В – H_2O , С – $-(\text{CH}_2-\text{CH}(\text{X}))-$, D – $\text{CD}_3\text{S(O)CHD}_2$ (из растворителя), E – $-(\text{CH}_2-\text{CH}(\text{X}))-$, X = CN, C(O)OCH_3 , C(O)OH .

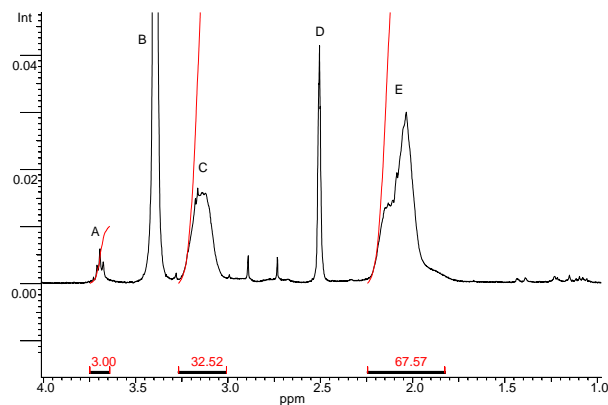


Рис. 41. Спектр ^1H ЯМР сополимера АН с МА и АК (таблица 7, №9) после обработки диазометаном. А – $\text{CH}_3\text{OC(O)-}$, В – H_2O , С – $-(\text{CH}_2-\text{CH}(\text{X}))-$, D – $\text{CD}_3\text{S(O)CHD}_2$ (из растворителя), E – $-(\text{CH}_2-\text{CH}(\text{X}))-$, X = CN, C(O)OCH_3 .

Определение содержания остальных итаконовых сомономеров осуществлялось интегрированием сигналов протонов эфирных группах для моноэфиров **1**, **2**, **3**, сигналов протонов амидной группы **4** и сигналов н-октиламидной группы **5**.

Ниже представлены спектры ^1H ЯМР тройных сополимеров АН - МА – **1** (рис. 42), АН – МА – **2** (рис. 43), АН – МА – **3** (рис. 44), АН – МА – **5** (рис. 45), АН – МА – **4** (рис. 46).

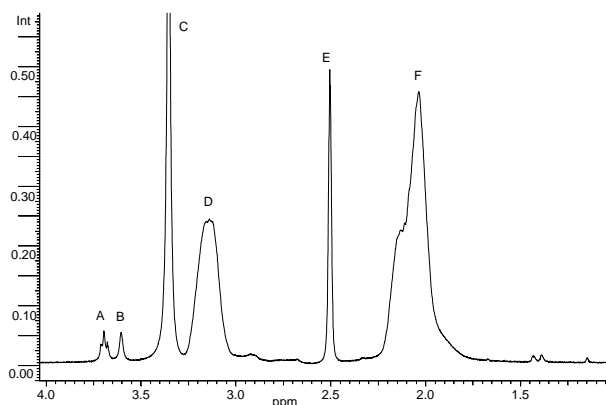


Рис. 42. Спектр ^1H ЯМР сополимера АН с МА и **1** (таблица 7, № 4) А – $\text{CH}_3\text{OC(O)-}$, В – $\text{CH}_3\text{OC(O)CH}_2-$, С – H_2O , D – $-(\text{CH}_2-\text{CH})_n-$, E – $\text{CD}_3\text{S(O)CHD}_2$ (из растворителя), F – $-(\text{CH}_2-\text{CH})_n-$.

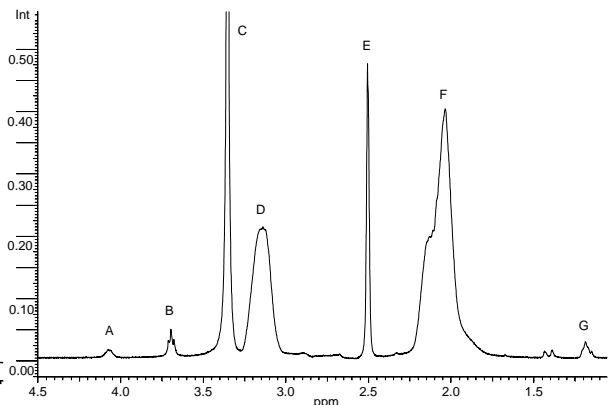


Рис. 43. Спектр ^1H ЯМР сополимера АН с МА и **2** (таблица 7, № 5) А – $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OC(O)CH}_2-$, В – $\text{CH}_3\text{OC(O)CH}_2-$, С – H_2O , D – $-(\text{CH}_2-\text{CH})_n-$, E – $\text{CD}_3\text{S(O)CHD}_2$ (из растворителя), F – $-(\text{CH}_2-\text{CH})_n-$, G – $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OC(O)CH}_2-$.

Определение внедрения **1** в сополимер производилось по отношению интегральных интенсивностей сигнала метильной группы **1** (пик В, рис. 42) и сигнала метиленовых протонов основной цепи сополимера (пик F, рис. 42).

Определение внедрения **2** в сополимер производилось по отношению интегральных интенсивностей сигнала этильной группы **2** (пик А, **рис. 43**) и сигнала метиленовых протонов основной цепи сополимера (пик F, **рис. 43**).

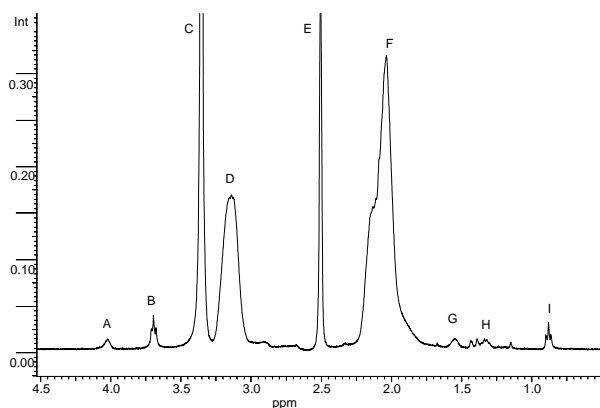


Рис. 44. Спектр ^1H ЯМР сополимера АН с МА и **3** (таблица 7, № 6) А – $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OC(O)CH}_2-$, В – $\text{CH}_3\text{OC(O)-}$, С – H_2O , D – $-(\text{CH}_2-\text{CH})_n-$, E – $\text{CD}_3\text{S(O)CHD}_2$ (из растворителя), F – $-(\text{CH}_2-\text{CH})_n-$, G – $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OC(O)CH}_2-$, H – $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OC(O)CH}_2-$, I – $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OC(O)CH}_2-$.

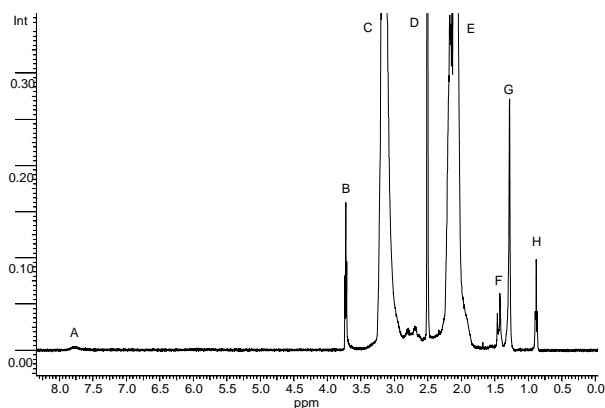


Рис. 45. Спектр ^1H ЯМР сополимера АН с МА и **5** (таблица 7, № 8) А – $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{NHC(O)-}$, В – $\text{CH}_3\text{OC(O)-}$, С – $-(\text{CH}_2-\text{CH})_n-$, D – $\text{CD}_3\text{S(O)CHD}_2$ (из растворителя), E – $-(\text{CH}_2-\text{CH})_n-$, F – $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NHC(O)-}$, G – $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NHC(O)-}$, H – $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{NHC(O)-}$.

Определение внедрения **3** в сополимер производилось по отношению интегральных интенсивностей сигнала н-бутильной группы **3** (пик А, **рис. 44**) и сигнала метиленовых протонов основной цепи сополимера (пик F, **рис. 44**).

Определение внедрения **5** в сополимер производилось по отношению интегральных интенсивностей сигнала н-октиламидной группы **5** (пик H, **рис. 45**) и сигнала метиленовых протонов основной цепи сополимера (пик E, **рис. 45**).

Спектры ^1H ЯМР сополимера АН с МА и амидом ИК (таблица 7, № 7) были зарегистрированы при комнатной температуре (**рис. 46а**) и при $65\text{ }^\circ\text{C}$ (**рис. 46б**). В спектре, зарегистрированном при $65\text{ }^\circ\text{C}$, сигналы амидных протонов уширены настолько, что их становится невозможно интегрировать корректно, вместе с тем, повышение температуры регистрации спектра улучшает разрешение других пиков. Определение содержания амида ИК было произведено на основании спектра, полученного при комнатной температуре.

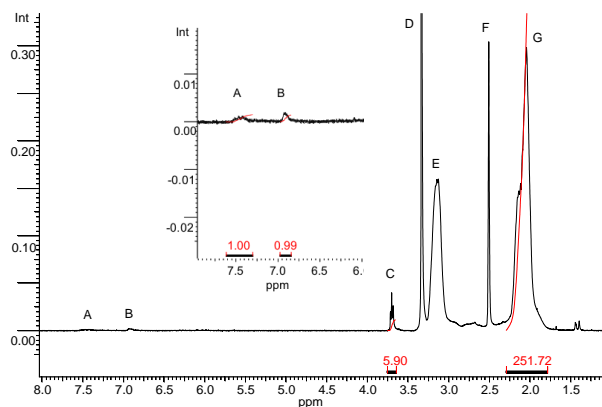


Рис. 46а. Спектр ^1H ЯМР сополимера АН с МА и **4**, зарегистрированный при комнатной температуре (таблица 7, № 7). А, В – $-\text{C}(\text{O})\text{NH}_2$, С – $-\text{CH}_2\text{OC}(\text{O})-$, D – $-\text{H}_2\text{O}$, E – $-(\text{CH}_2-\text{CH})_n-$, F – $\text{CD}_3\text{S}(\text{O})\text{CHD}_2$ (из растворителя), G – $-(\text{CH}_2-\text{CH})_n-$.

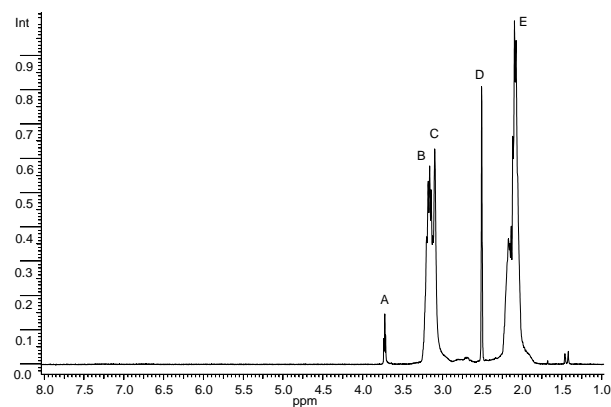


Рис. 46б. Спектр ^1H ЯМР сополимера АН с МА и **4**, зарегистрированный при 65 °С (таблица 7, № 7). А – $-\text{CH}_2\text{OC}(\text{O})-$, В – $-(\text{CH}_2-\text{CH})_n-$, С – $-\text{H}_2\text{O}$, D – $\text{CD}_3\text{S}(\text{O})\text{CHD}_2$ (из растворителя), E – $-(\text{CH}_2-\text{CH})_n-$.

ГомоПАН, а также тройные сополимеры АН с МА и ИК, АК и **1**, были исследованы методом ИК-спектроскопии. Спектры сополимеров приведены на рис. 47. Отнесение сигналов производилось на основании литературных данных по ИК-спектрам ПАН-сополимеров [34, 106, 108 – 114]. Как видно из ИК-спектров гомо- и сополимеров, хорошо идентифицируется карбонильная группа сложных эфиров (пик С, рис. 47). Гомополимер не содержит пика карбоксильной группы, и в этом состоит главное отличие ИК-спектров тройных сополимеров от спектра гомополимера.

Проведя сравнение ИК-спектров, можно заключить, что чувствительность метода по отношению к нитрильной группе в сополимере гораздо меньше, чем к карбоксильной. Это следует из того, что пики нитрильной (D) и карбоксильной (C) групп имеют практически одинаковую интенсивность, хотя их содержание в сополимере отличается в десятки раз. Таким образом, для количественного анализа содержания сомономеров в сополимере требуется предварительная калибровка спектров.

Помимо сигнала карбоксильной группы (пик С), в спектре идентифицируются пики: А – деформационные колебания $-\text{CH}_2-$ полимерной цепи, В – валентные колебания двойной связи $\text{C}=\text{C}$, сопряженной с нитрильной группой $\text{C}\equiv\text{N}$, что свидетельствует о частичном процессе дегидрирования полимера, D – валентные колебания нитрильной группы $\text{C}\equiv\text{N}$, E – валентные колебания $-\text{CH}_2-$ полимерной цепи.

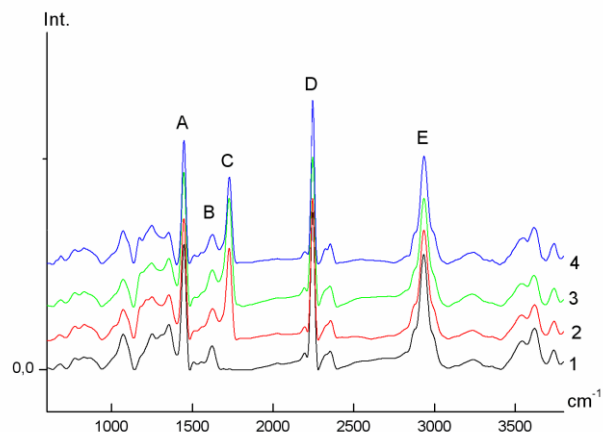


Рис. 47. ИК-спектры гомоПАНа (1), сополимера АН с МА и **1** (2), сополимера АН с МА и **ИК** (3), сополимера АН с МА и **АК** (4).

По результатам экспериментов по тройной сополимеризации АН в среде CO_2 можно сделать следующие выводы.

1. Мы показали, что, как и в случае МА, итаконовые сомономерy хорошо внедряются в полимерную цепь, а выход сополимера оказывается достаточно высоким. Некоторым особняком стоит сополимеризация с **ИК**. Как было сказано выше, **ИК** не полностью растворяется в исходной реакционной смеси, поэтому сополимеризация с обычной кристаллической итаконовой кислотой позволяет получить полимер с относительно низким содержанием итаконового сомономера (таблица 7, № 2). Однако, в том случае, когда мы берем предварительно измельченную **ИК** (таблица 7, № 3), внедрение **ИК** оказывается соизмеримым с внедрением моноэфиров **2** и **3**. Также понижено внедрение амида **4**, представляющего собой кристаллическое вещество. Что касается амида **5**, то он хорошо внедряется в полимер даже без предварительного измельчения, несмотря на то, что не полностью растворяется в исходной реакционной смеси.

2. Существенным отличием полимеризации тройных смесей от двойной и гомополимеризации является тот факт, что внедрение итаконатов заметно замедляет скорость процесса. Как следствие, это приводит к более плавному выделению тепла, а температуру реакции удается легче контролировать. В результате, полидисперсность тройных сополимеров, полученных в ходе настоящей работы, оказывается даже ниже, чем полидисперсность гомополимера, синтезированного в аналогичных условиях (таблица 7, №№ 3, 4, 5, 6).

Обобщая результаты по тройной сополимеризации, необходимо отметить, что нам удалось подобрать условия получения тройных сополимеров с весьма высокими выходами в 75-

80% и выше. Выход полимера в расчете на реакционный объем получается в 2 – 3 раза выше, чем в случае проведения полимеризации **АН** в реакторе того же объема в растворе или в суспензии. Использование CO_2 позволяет легко отделить продукт от реакционной среды, в отличие, например, от воды или ДМФА, что является технологическим преимуществом CO_2 по сравнению с обычными средами [1].

Также важно, что молекулярно-массовые характеристики полученных в данной работе в среде CO_2 сополимеров близки к соответствующим параметрам сополимеров, применяемых при промышленном синтезе УВ. При необходимости остается еще достаточное количество возможностей для тонкой настройки молекулярно-массовых характеристик под необходимые требования за счет варьирования температуры, концентрации сомономеров, соотношения **АН/АИБН**, а также добавления реагентов, регулирующих молекулярно-массовые характеристики синтезируемых полимеров [100 - 104].

3.1.7. ДСК-исследование ПАН-сополимеров, полученных в среде CO_2

Эффективность внедрения сомономеров в **ПАН**-сополимер в среде CO_2 была проанализирована в аспекте их влияния на термическое поведение сополимеров. На **рис. 48, 49** представлены ДСК-профили гомополимера **ПАН**, (**таблица 4**, № 11), двойного сополимера (**таблица 7**, № 1) и тройных сополимеров (**таблица 7**, №№ 3 – 8), сделанные при скоростях нагревания 5K/min и 20K/min, соответственно. Гомополимер демонстрирует узкий пик тепловыделения, соответствующий процессу циклизации нитрильных групп, инициированному через радикальный механизм [23, 33, 34, 106]. Введение **МА** смещает начало тепловыделения в низкотемпературную область, однако процесс тепловыделения остается при этом достаточно резким, а максимум пика смещается в высокотемпературную область. Кислотные сомомеры уширяют экзотермический пик, делая его пологим, при этом механизм циклизации нитрильных групп полимера меняется с радикального на ионный [23, 33, 34, 106]. Использование производных **ИК** в качестве сомономера также эффективно, как и использование самой **ИК**, ДСК-профили тройных сополимеров обладают близкими характеристиками (**рис. 48, 49**).

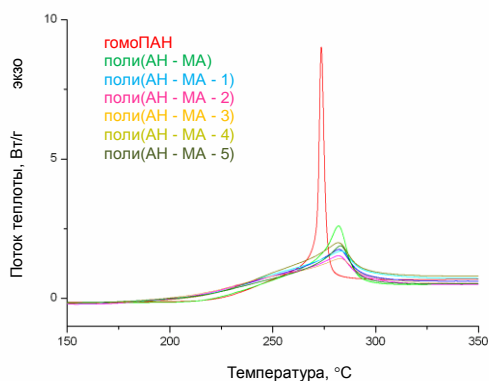


Рис. 48. ДСК гомоПАНа, двойного сополимера с МА и тройных ПАН-сополимеров с МА и ИК, 1, 2, 3, 4, 5, полученные в атмосфере N₂, скорость нагрева 5 К/мин.

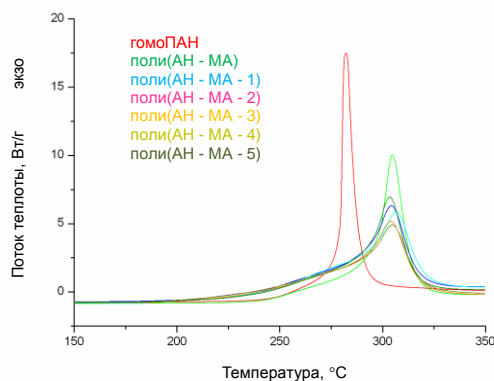


Рис. 49. ДСК гомоПАНа, двойного сополимера с МА и тройных ПАН-сополимеров с МА и ИК, 1, 2, 3, 4, 5, полученные в атмосфере N₂, скорость нагрева 20 К/мин.

Данные ДСК, полученные при скоростях нагревания 5K/min и 20K/min, были использованы для оценки энергии активации E_a реакции циклизации полученных полимеров по методу Киссинджера (1) и методу Озавы (2).

$$-\frac{E_a}{R} = \frac{\ln \frac{\beta_1}{T_{m,1}^2} - \ln \frac{\beta_2}{T_{m,2}^2}}{\frac{1000}{T_{m,1}} - \frac{1000}{T_{m,2}}} \quad (1)$$

$$-\frac{E_a}{R} = 2.15 \times \frac{\lg \beta_1 - \lg \beta_2}{\frac{1000}{T_{m,1}} - \frac{1000}{T_{m,2}}} \quad (2),$$

где $T_{m,i}$ – температура максимума пика при скорости нагревания β_i (K/min) [39, 98, 99].

Данные, использованные для расчетов, и полученные результаты приведены в **таблице 8**.

Видно, что оба метода дают близкие результаты для двойного и тройных сополимеров, введение как МА, так и МА вместе с сомономерами 1 – 5 значительно снижают энергию активации реакции циклизации, по сравнению с гомополимером. Наибольший эффект наблюдается для сополимера с 1.

Таблица 8. Температуры максимумов пиков и энергии активации реакции циклизации, полученные для гомоПАН и ПАН-сополимеров.

| Образец | T _{max} , К | | E _a (Kissinger), кДж/моль | E _a (Ozawa), кДж/моль |
|-------------------|----------------------|---------|---|-------------------------------------|
| | 5К/мин | 20К/мин | | |
| гомоПАН | 546.87 | 555.51 | 396.09 | 378.40 |
| поли(АН – МА) | 555.20 | 577.85 | 153.84 | 152.43 |
| поли(АН – МА- ИК) | 555.38 | 577.39 | 158.50 | 156.79 |
| поли(АН – МА- 1) | 556.28 | 579.86 | 148.22 | 147.22 |
| поли(АН – МА- 2) | 554.90 | 577.18 | 156.27 | 154.70 |
| поли(АН – МА- 3) | 556.02 | 577.82 | 165.15 | 158.61 |
| поли(АН – МА- 4) | 554.89 | 576.80 | 158.96 | 157.21 |
| поли(АН – МА- 5) | 555.99 | 578.81 | 153.10 | 151.77 |

3.1.8. Сканирующая электронная микроскопия (SEM) ПАН-(со)полимеров, полученных в CO₂

Морфология частиц полимеров полученных в CO₂, была исследована с помощью SEM. На Рис. 50 а - е представлены SEM-изображения гомополимера (таблица 4, № 11, рис. 50 а), двойного сополимера (таблица 7, № 1, рис. 50 б) и трех тройных сополимеров с ИК, 1 и 2 (таблица 7, №№ 3, 4, 5, рис. 50 с - е). Как видно из рисунков, получаемые полимеры представляют собой достаточно правильные частицы, с узкодисперсным распределением по размеру, с диаметром порядка 1 мкм, что совпадает с результатами Okubo, полученными для гомополимера при загрузке мономера более 25 об. % [44]. Учитывая интересы технологии, такая морфология является очень удачной. Также заметно, что каждая частичка состоит из более мелких скоагулированных частичек, за исключением сополимера с ИК, но это может быть связано с недостаточным разрешением изображения SEM.

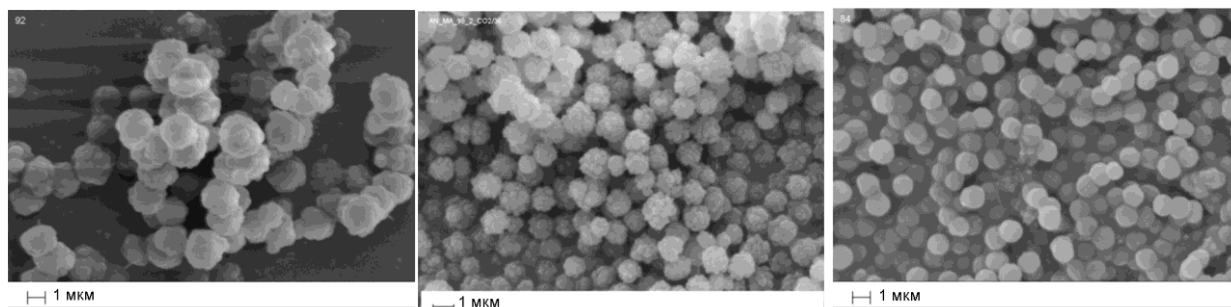


Рис. 50а. Микрофотография гомополимера ПАН (таблица 4, № 11,)

Рис. 50б. Микрофотография двойного сополимера АН с МА (таблица 7, № 1)

Рис. 50с. Микрофотография тройного сополимера АН с МА и ИК (таблица 7, № 3)

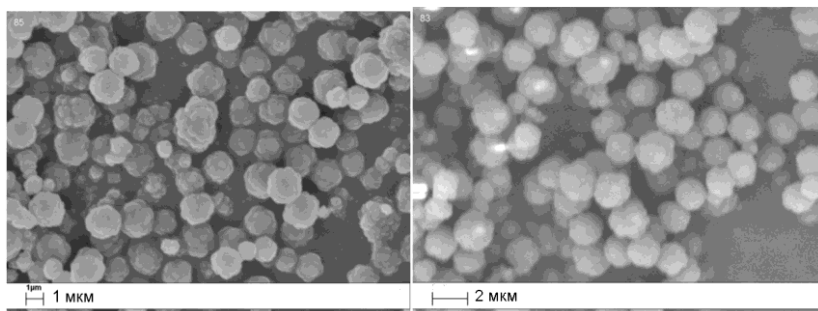


Рис. 50d. Микрофотография тройного сополимера АН с МА и **1** (таблица 7, № 4)

Рис. 50e. Микрофотография тройного сополимера АН с МА и **2** (таблица 7, № 5)

Как и большинство полимеров, **ПАН** не растворим в СК CO_2 , и полимеризация **АН** в среде СК CO_2 является осадительной либо дисперсионной (см стр. 21 - 22), поскольку в изначально гомогенной системе **АН** – CO_2 – инициатор происходит образование второй фазы – частиц **ПАНа** [4, 12].

Недостатком осадительной полимеризации является выпадение образующихся полимерных частиц в виде сплошной массы, процесс при этом протекает неоднородно по температуре, концентрации, скорости полимеризации. Для предотвращения агрегации полимерных частиц, образующихся в среде CO_2 , было предложено много специфических стабилизаторов, например, блок-сополимеры. Такая полимеризация является дисперсионной, полимер получается в виде отдельных сферических частиц [4].

Как видно из полученных SEM-изображений, в настоящей работе методом осадительной полимеризации (т.е. без использования стабилизаторов) в среде CO_2 были получены **ПАН**-полимеры в виде частиц. Образование отдельных частиц полимера в этом случае объясняется в литературе следующим образом. Процесс формирования частиц в процессе полимеризации состоит из стадий нуклеации и роста. На стадии нуклеации происходит объединение растущих полимерных цепочек друг с другом, когда их масса начинает превышать критическую. Далее происходит либо рост образовавшихся частиц за счет захвата новых растущих полимерных цепей и мономера, либо их коагуляция с образованием более крупных частиц (**рис. 51**). В том случае, если рост полимерных цепочек происходит слишком быстро, полимер выпадает в виде сплошной массы [115].

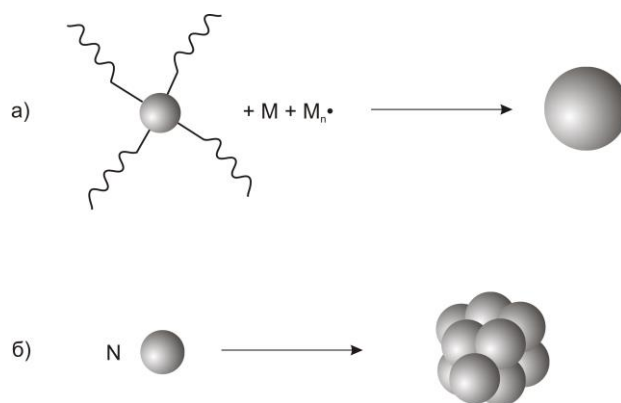
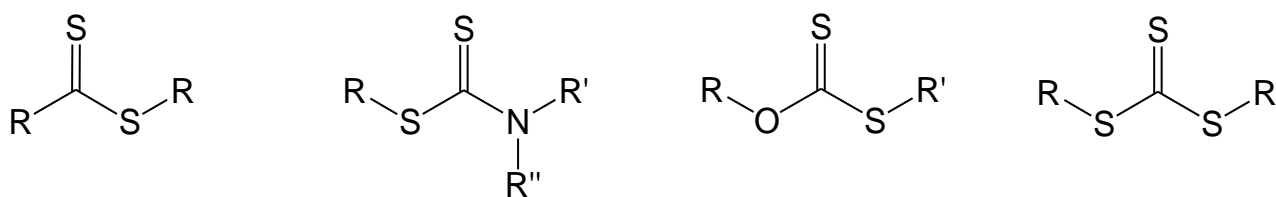


Рис. 51. Схема роста частиц и нуклеации частиц полимера. M – мономер, M_n^\bullet – растущая пролимерная цепь, а) – рост частицы, б) – нуклеация.

Однако в случае образования жестких макромолекул, каковой является макромолекула ПАН, возникает эффект, стабилизирующий частицы от агрегации [116, 117].

3.1.9. Изучение полимеризации АН в среде CO_2 в присутствии RAFT

Метод RAFT-полимеризации (*reversible-addition fragmentation chain transfer*), или «псевдоживой» полимеризации, был разработан в последние десятилетия как альтернатива живой анионной полимеризации [100 - 104]. Метод позволяет проводить полимеризацию с контролем молекулярной массы (молекулярная масса полимера в RAFT-полимеризации линейно зависит от времени и конверсии), и получать полимеры с узким молекулярно-массовым распределением. В качестве RAFT-реагентов используются дитиоэфиры, дитиокарбаматы, ксантаты, тритиокарбонаты (**рис. 52**).



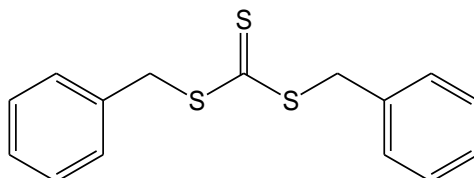
$R, R', R'' = \text{Alk}, \text{Ar}$

Рис. 52. Примеры RAFT-реагентов.

Общепринятые схемы обычной полимеризации и полимеризации в присутствии RAFT-реагента представлены на **рис. 53** и **54**, соответственно. RAFT-реагент выполняет функцию переносчика цепи, который обратимо взаимодействует с макрорадикалами, заставляя их периодически «оживать». Периодические стадии роста макромолекул и обрыва обеспечивает контроль молекулярной массы и сужение молекулярно-массового распределения полимера.

среде CO₂, и проведено сравнение характеристик полимеров, полученных RAFT-полимеризацией и обычной осадительной полимеризацией в среде CO₂. Были изучены процессы гомополимеризации АН и тройной сополимеризации АН с МА и н-бутилитакономатом **3** в CO₂ в присутствии RAFT-реагента.

Результаты экспериментов представлены в **таблицах 9 и 10**. В качестве RAFT-реагента был использован синтетически доступный дибензилтрисульфид (БТК).



Структура БТК.

Таблица 9. Сопоставление характеристик гомополимеризации АН в среде CO₂ в отсутствии и в присутствии БТК (объем ячейки 70 мл, 80 °С, 4 ч, 4.95 мл АН).

| № | АН, моль | АИБН, моль | БТК, моль | [АН] ₀ : [АИБН] ₀ : [БТК] ₀ | конв., % | M _n × 10 ³ | PD |
|---|-------------------------|-------------------------|------------------------|--|----------|----------------------------------|------|
| 1 | 7.56 × 10 ⁻² | 8.54 × 10 ⁻⁵ | — | 885 : 1 : — | 71 | 55.2 | 3.39 |
| 2 | 7.56 × 10 ⁻² | 8.54 × 10 ⁻⁵ | 7.7 × 10 ⁻⁴ | 885 : 1 : 9 | 64 | 2.7 | 1.37 |

Таблица 10. Сопоставление характеристик тройной сополимеризации АН с МА и **3** в среде CO₂ в отсутствии и в присутствии БТК (объем ячейки 80 мл, 65 °С, 10 ч, 29 мл АН).

| № | АН, моль | [АН] ₀ : [МА] ₀ : [3] ₀ | АИБН, моль | БТК, моль | [АН] ₀ : [АИБН] ₀ : [БТК] ₀ | конв., % | M _n × 10 ³ | PD |
|---|-------------------------|--|-------------------------|-------------------------|--|----------|----------------------------------|------|
| 1 | 4.43 × 10 ⁻¹ | 97 : 2 : 1 | 1.83 × 10 ⁻³ | — | 242 : 1 : — | 74 | 33.5 | 3.18 |
| 2 | 4.43 × 10 ⁻¹ | 97 : 2 : 1 | 1.83 × 10 ⁻³ | 3.66 × 10 ⁻³ | 242 : 1 : 2 | 41 | 2.9 | 3.19 |

Эксперименты 1 и 2 в **таблице 9** были осуществлены с маленькой объемной долей мономера (7.1 об. %), эксперимент 1 был выполнен без БТК, эксперимент 2 - с теми же нагрузками реагентов, но с БТК, с соотношением количеств БТК и АИБН 9 : 1.

Эксперименты 1 и 2 в **таблице 10** были поставлены с большой объемной долей мономера (36 об. %), эксперимент по тройной сополимеризации 1 был выполнен без БТК, эксперимент 2 - с теми же нагрузками реагентов, но с БТК, с соотношением количеств БТК и АИБН 2 : 1.

Из таблиц 9 и 10 видно, что введение БТК приводит к уменьшению полидисперсности, но также при этом значительно падает молекулярная масса полимера. Падение молекулярной массы наблюдается как при эквивалентном количестве БТК (таблица 10, № 2, соотношение БТК и радикалов от АИБН и равно 1 : 1, с учетом образования двух радикалов из одной молекулы АИБН), так и при значительном избытке БТК (таблица 9, № 2). Отметим, что настолько низкая молекулярная масса в эксперименте № 2 в таблице 10 практически соответствует теоретической. Теоретическая молекулярная масса полимера рассчитывается по формуле $M_n = [АН]_0/[АИБН]_0/2 \times 53.06 \times \text{конв.}$, где $[АН]_0$ - начальная концентрация АН, $[АИБН]_0$ - начальная концентрация инициатора, 53.06 - молекулярная масса АН, конв. - конверсия мономера. Теоретическая M_n не зависит от количества RAFT-реагента, поскольку последний не инициирует процесс полимеризации. Теоретическая M_n в эксперименте № 2 в таблице 10 равна 2633 Da.

Таким образом, мы показали, что введение БТК приводит к драматическому падению молекулярной массы гомополимера, поэтому, вероятно, использование этого подхода для контроля молекулярно-массового распределения малоперспективно.

Полученные в присутствии БТК полимеры были охарактеризованы также методами ^{13}C ЯМР и ^1H ЯМР; для примера на рис. 55 представлен спектр ^1H ЯМР образца № 1 в таблице 9, на рис. 56 - образца № 2 в таблице 9. В спектрах ^1H ЯМР можно выделить следующие характерные пики: в области 3.10 – 3.25 ppm. – сигнал, отвечающий метиновым протонам основной цепи, и в области 1.95 – 2.25 ppm – сигнал от метиленовых протонов основной цепи. В полимерах, образующихся в ходе RAFT-полимеризации, появляются также сигналы протонов концевых групп RAFT-реагента (например, при использовании БТК – бензильных групп: 7.0–7.5, 4.7 ppm) и сигналы метиновых протонов (5.2 ppm) концевых звеньев АН при триокарбонильной группе (рис. 56). Полученные результаты являются независимым подтверждением реализации псевдоживого механизма при использовании RAFT-реагентов в полимеризации АН в CO_2 .

На основании спектров ^{13}C ЯМР гомополимеров, полученных полимеризацией в CO_2 без и в присутствии RAFT-реагента (таблица 9, №1 и №2), была проанализирована тактичность полимеров. Тактичность цепи может быть определена из соотношения резонансных сигналов метиновых углеродов основной цепи при 27 м.д. в спектрах ^{13}C ЯМР. Первый пик сигнала этого углерода с хим. сдвигом 26.51 м.д. соответствует изотактической последовательности (*ii*), второй пик с хим. сдвигом 27.07 м.д. – гетеротактической (*si*), а третий с хим. сдвигом 27.42 м.д. – синдиотактической (*ss*). На рис. 57 приведен спектр образца гомоПАН, полученного без БТК (таблица 9, № 1), на рис. 58 - спектр образца гомоПАН, полученного с БТК (таблица 9, № 2).

Оказалось, что независимо от способа получения полимеров, указанные величины практически не изменяются и во всех экспериментах получаются атактические полимеры.

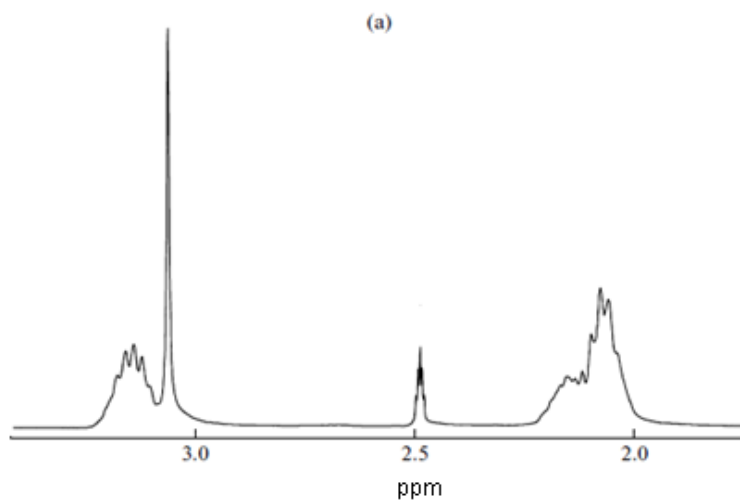


Рис. 55. Спектр ^1H ЯМР образца №1 в таблице 9.

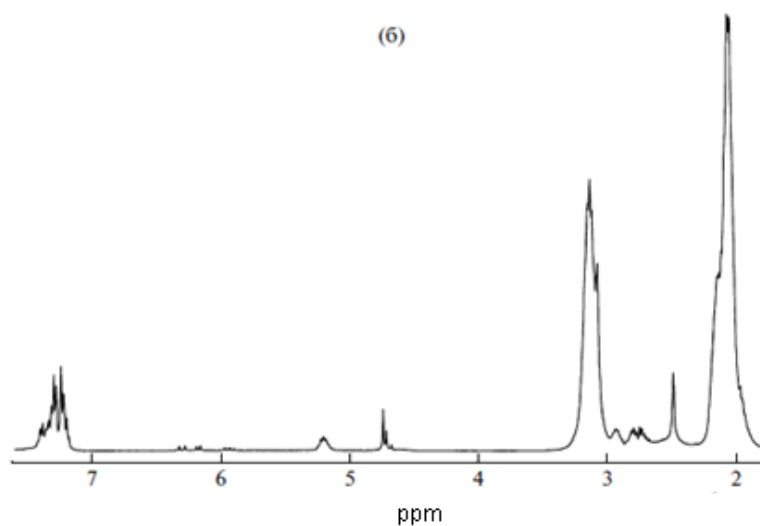


Рис. 56. Спектр ^1H ЯМР образца №2 в таблице 9.

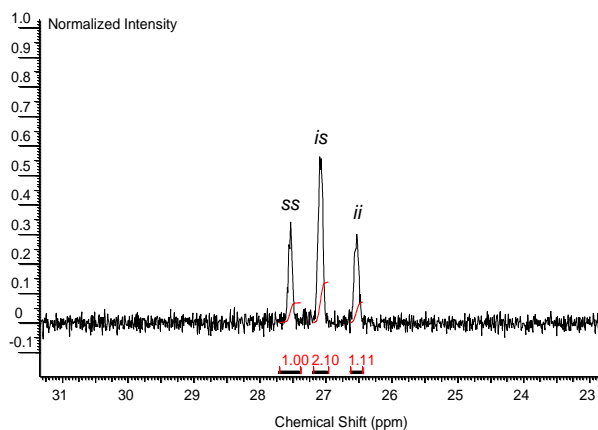


Рис. 57. Спектр ^{13}C ЯМР образца №1 в таблице 9 в области метиновых углеродов.

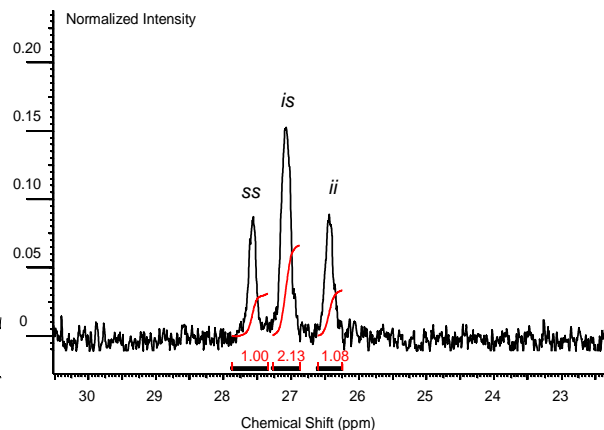


Рис. 58. Спектр ^{13}C ЯМР образца №2 в таблице 9 в области метиновых углеродов.

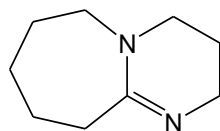
3.2. Изучение каталитической активности органических оснований и фосфатов РЗМ в полимеризации лактидов

Во второй части диссертационной работы сделан акцент на получение чистых полилактидов, не содержащих в своем составе остатков органических растворителей и металлов.

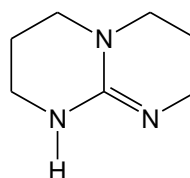
СК CO_2 наиболее часто используется в качестве альтернативной среды для замены обычных органических растворителей в различных процессах. Однако СК CO_2 не может быть использован для замены CH_2Cl_2 или ТГФ в растворной полимеризации лактида, поскольку ни мономер, ни полимер не растворяются в нем. Поэтому в качестве реакционной среды мы рассматривали другие доступные и нетоксичные растворители, а именно, CHF_3 (T_c 26 °С, P_c 48 атм) и CHClF_2 (T_c 96 °С, P_c 49 атм). Данные среды широко используются в качестве хладагентов и являются доступными.

В настоящее время идея применения органических катализаторов для получения не содержащих остатков металлов полиэфигов активно развивается. Перспективным классом органических катализаторов для полимеризации лактидов являются органические основания. Например, **TBD** продемонстрировал активность в полимеризации лактида, сопоставимую с металлоорганическими катализаторами [74]. В то же время, применение органических оснований для полимеризации лактидов еще не было исследовано в СК средах, - исследования проводились в обычных растворителях - CH_2Cl_2 , CHCl_3 , ТГФ.

В данной работе были исследованы органические катализаторы для полимеризации лактидов в альтернативных средах - амидиновые (1,8-диазациклоундец-7-ен (**DBU**), его производные) и гуанидиновые (1,5,7-триазабцикло[4.4.0]дец-5-ен (**TBD**), его производные) основания. Примененные в настоящей работе альтернативные среды – CHF_3 , CHClF_2 являются газами в нормальных условиях и полностью удаляются из продукта полимеризации.



DBU

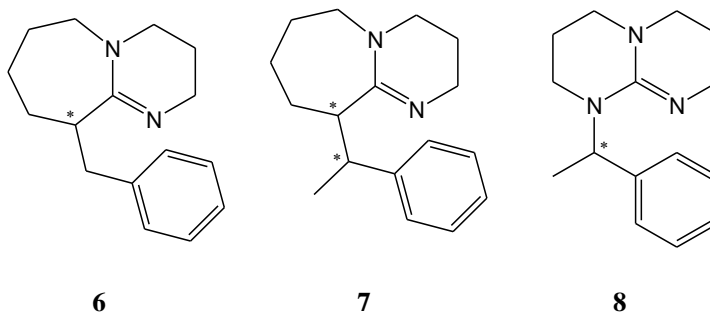


TBD

По литературным данным, **DBU** менее активен в полимеризации лактидов, чем **TBD**, на два порядка [73]. При этом данные основания проявляют слабую стереоселективность в полимеризации DL-лактида ($P_i = 0.58 - 0.60$) [73]. Стереоселективность полимеризации определяет микроструктуру получаемого полилактида, которая определяет его механические

свойства [8, 51]. Стереоселективность полимеризации DL-лактида определяется вероятностью образования новой изо-диады (или синдио-диады) в процессе присоединения мономера к растущей полимерной цепи и рассчитывается из спектров ЯМР полимера [69 - 71].

Замещенные **DBU** и **TBD** были исследованы в полимеризации DL-лактида с целью улучшить стереоселективность процесса. Мы рассчитывали на увеличение стереоселективности полимеризации введением хирального центра в молекулу катализатора. Мы также полагали, что при использовании рацемической смеси полученных модифицированных катализаторов (т.е. не разделенной предварительно на энантиомеры), процесс полимеризации DL-лактида будет идти независимо для каждого энантиомера. В идеальном варианте протекания такого процесса результатом должен быть полимерный стереокомплекс (см стр. 34). Для реализации стереоселективного процесса были синтезированы замещенные **DBU** и **TBD**: 6-бензил-**DBU** (**6**), 6-(1-фенилэтил)-**DBU** (**7**), 5-(1-фенилэтил)-**TBD** (**8**), которые затем были исследованы в качестве катализаторов полимеризации DL-лактида.



Помимо органических катализаторов, в настоящей работе в полимеризации DL-лактида был исследован катализ на органических фосфатах РЗМ - Nd, Y, La. Известно, что каталитические системы на основе коммерчески доступного бис-(2-этилгексил)-фосфата Nd показали высокую активность в полимеризации стирола, ацетилена, **АН** [см стр. 34]. В настоящей работе проведены исследования каталитической активности систем на основе фосфатов РЗМ в полимеризации лактида, которые были выполнены как в органическом растворителе - толуоле, так и в СК CHF_3 .

3.2.1. Изучение растворимости DL- и L-лактидов и полилактида в реакционной среде

Реакция полимеризации DL- и L-лактидов проводилась в ячейке с внутренним объемом 52.5 мл, в которую перед началом процесса закачивался растворитель (CHF_3 , CHClF_2) таким образом, что весь внутренний объем ячейки заполнялся жидкостью при комнатной температуре. Для исследования растворимости исходного мономера в данных средах в условиях начала процесса полимеризации были поставлены эксперименты по исследованию растворимости.

Ячейка для проведения процесса полимеризации не снабжена смотровым окном, поэтому эксперименты по исследованию растворимости проводились в меньшей по объему оптической ячейке высокого давления (5 мл), снабженной двумя смотровыми окнами, в условиях, аналогичных применяемым в реакционной ячейке. При этом количество мономера было пересчитано исходя из отношения объемов.

Результаты проведенных экспериментов показали, что DL- и L- лактиды в количестве 1 г на 52.5 мл раствора растворяются в CHClF_2 уже при комнатной температуре. Растворимость DL- и L- лактидов в CHF_3 хуже: аналогичная растворимость достигается при температуре 40 °С, при этом при температуре 30 °С полной растворимости не достигается при перемешивании в течении 5 минут.

На **рис. 59 – 61** показаны изображения оптической ячейки с DL-лактидом, заполненной CHF_3 при комнатной температуре (**рис. 59**), при 30 °С (**рис. 60**) и при 40 °С (**рис. 61**).



Рис. 59. Ячейка с DL-лактидом, полностью заполненная жидким CHF_3 при комнатной температуре.

Рис. 60. Ячейка с DL-лактидом, полностью заполненная жидким CHF_3 при 30 °С.

Рис. 61. Ячейка с DL-лактидом, полностью заполненная жидким CHF_3 при 40 °С.

На **рис. 59** видно, что DL-лактид не растворяется в CHF_3 в заметной степени при комнатной температуре, на **рис. 60** видно, что при 30 °С происходит частичное растворение. При 40 °С наблюдается полное растворение DL-лактида (**рис. 61**).

На основании полученных данных эксперименты по полимеризации лактидов проводились при температурах 40 °С и выше, и процесс полимеризации начинался гомогенно. Измерения давления, проведенные непосредственно в реакционной ячейке во время процесса, показали, что давление CHF_3 при 40 °С составляет 155 атм, давление CHClF_2 при 40 °С - 324 атм. Давление CHClF_2 в системе выше, чем давление CHF_3 , несмотря на то, что CHF_3 более летуч, чем CHClF_2 (давление паров CHF_3 над жидкостью при комнатной температуре составляет 44 атм, а давление паров CHClF_2 над жидкостью при комнатной температуре составляет 9 атм). Это объясняется тем, что CHF_3 закачивался в ячейку при комнатной температуре, а CHClF_2 - при - 30 °С (см экспериментальную часть, стр. 101 - 102). Таким

образом, исходя из значений температуры и давления, только CHF_3 в условиях процесса находится в СК состоянии (см. таблицу 3, стр 43).

Растворимость поли-L-лактида и поли-DL-лактида в CHF_3 и CHClF_2 изучена в литературе [94 - 96]. На рис. 62 приведены P – T изоплеты растворимости DL-лактида с молекулярной массой 2000 Da в различных СК средах [96] с массовой долей полимера в растворе 2 – 4 %. Также из работ [94 - 96] следует, что с повышением молекулярной массы полимера его растворимость падает. Из рис. 62 видно, что для достижения указанной растворимости требуется давление CHClF_2 примерно 5 МПа (50 бар), а давление CHF_3 должно составлять порядка 45 МПа (450 бар). Таким образом, CHF_3 обладает плохой растворяющей способностью по отношению к поли-DL-лактиду, в отличие от CHClF_2 . Примерно такая же растворяющая способность перечисленных сред наблюдается и для поли-L-лактида [95].

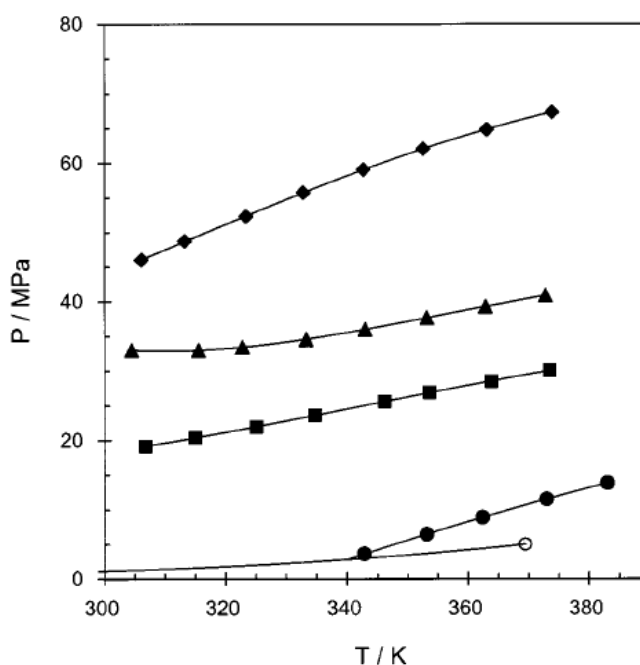


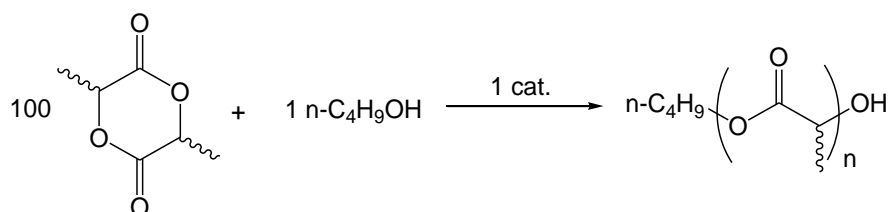
Рис. 62. Сравнение растворяющей способности поли-DL-лактида ($M_w = 2000$ Da): ● – CHClF_2 , ■ – $\text{CF}_3\text{—CH}_2\text{F}$, ▲ – CH_2F_2 , ◆ – CHF_3 [95].

На основе измерений, проведенных в настоящей работе, установлено, что массовая доля мономера, и, соответственно, полимера при количественной конверсии мономера, в CHF_3 составляет 2.3 %, а в CHClF_2 – 1.4 %. Измерения массовой доли мономеров проводилось путем взвешивания реакционной ячейки до и после закачки растворителя. Таким образом, массовые доли полимеров в данных растворителях в настоящей работе составляют величину того же порядка, что и в работе [95]. Поэтому можно заключить, что полимеризация DL- и L-лактоидов в CHF_3 проходит гетерогенно, тогда как в CHClF_2 – гомогенно. Дополнительным

подтверждением этого является наблюдение прекращения вращения в ячейке магнитного якоря в случае проведения процесса в CHF_3 , что не наблюдалось в случае CHClF_2 .

3.2.2. Изучение активности амидиновых оснований в полимеризации DL- и L-лактидов

Полимеризация DL- и L-лактидов на катализаторах **DBU**, **6** и **7** была исследована как в обычных растворителях (CH_2Cl_2 , $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$), так и в CHF_3 и CHClF_2 . В качестве инициатора полимеризации использовался н-бутанол. Спирт в ходе полимеризации инициирует рост цепи и расходуется необратимо.



Результаты экспериментов представлены в **таблице 11**. Полимеризация проводилась при соотношении начальных концентраций $[\text{мономер}]_0 : [\text{nBuOH}]_0 : [\text{катализатор}]_0 = 100 : 1 : 1$.

Таблица 11. Полимеризация DL- и L-лактидов на катализаторах **DBU**, **6**, **7**, $[\text{мономер}]_0 : [\text{nBuOH}]_0 : [\text{катализатор}]_0 = 100 : 1 : 1$.

| № п.п. | мономер | р-тель | $[\text{мономер}]_0$, моль/л | T, °C | время, ч | $M_n \times 10^3$ (ГПХ) | PD | конв, % (ЯМР). | P_i |
|----------------|---------|-----------------------------------|-------------------------------|-------|----------|-------------------------|------|----------------|-------|
| DBU | | | | | | | | | |
| 1 | DL | CH_2Cl_2 | 0.992 | 40 | 4 | 11.4 | 1.3 | ~ 100 | 0.61 |
| 2 | DL | $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$ | 0.992 | 80 | 4 | 2.3 | 3.2 | ~ 100 | 0.42 |
| 3 | DL | CHF_3 | 0.132 | 40 | 6 | 12.0 | 1.8 | 87 | 0.59 |
| 4 | DL | CHF_3 | 0.132 | 80 | 6 | 12.3 | 2.2 | 89 | 0.56 |
| 5 | DL | CHClF_2 | 0.132 | 40 | 6 | 8.7 | 1.6 | 59 | 0.65 |
| 6 | L | CHF_3 | 0.132 | 80 | 6 | 5.7 | 1.6 | 69 | – |
| 7 ¹ | L | CHF_3 | 0.265 | 80 | 9 | 16.0 | 1.7 | 49 | – |
| 6 | | | | | | | | | |
| 8 | DL | CH_2Cl_2 | 0.992 | RT | 24 | н.д. | н.д. | 9 | н.д. |
| 9 | DL | $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$ | 0.992 | 80 | 4 | 8.5 | 1.4 | 56 | 0.49 |
| 10 | DL | CHF_3 | 0.132 | 80 | 6 | 10.1 | 1.8 | 50 | 0.60 |
| 7 | | | | | | | | | |
| 11 | DL | $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$ | 0.992 | 80 | 4 | н.д. | н.д. | 23 | н.д. |
| 12 | DL | CHF_3 | 0.132 | 40 | 4 | 7.7 | 2.1 | 58 | 0.59 |

¹ $[\text{мономер}]_0 : [\text{nBuOH}]_0 : [\text{катализатор}]_0 = 200 : 1 : 1$.

На основании полученных результатов можно сделать следующие выводы.

А. **DBU** проявляет высокую активность в данных растворителях, при 40 °С конверсия в CHF_3 составляет 87 %, а при 80 °С - 89 %. Более высокая конверсия в толуоле и хлористом метиле обусловлена в 7 раз более высокой концентрацией исходного мономера в растворе. Принимая во внимание лишь незначительное увеличение конверсии DL-лактида в CHF_3 при повышении температуры от 40 °С до 80 °С, можно предположить, что положительным фактором в реакции полимеризации в CHF_3 является образование нерастворимых частиц полимера. Достигнув критической массы в ходе роста цепи, макромолекулы полилактида осаждаются из раствора. В растворе после этого в системе практически не остается инициатора и полимеризация прекращается, не достигая количественной конверсии мономера. То же самое характерно для полимеризации L-лактида (**таблица 11**, № 6, 7).

В среде CHClF_2 фактор образования нерастворимого полимера перестает играть значительную роль, поскольку полилактид растворяется в данном растворителе лучше, чем в CHF_3 . Реакция при этом сильно замедляется, конверсия падает с 87 % до 45 %.

Молекулярные массы поли-DL-лактидов, полученных в CH_2Cl_2 , CHF_3 и CHClF_2 , в хорошей степени соответствуют конверсиям мономера, т.е. зависят от начального соотношения мономер/инициатор и степени конверсии мономера. Эта зависимость выражается уравнением $M_n = [\text{мономер}]_0 / [\text{nBuOH}]_0 \times 144 \times \text{конверсия}$, где 144 - молекулярная масса мономера.

Полимеризация L-лактида протекает с более низкой конверсией, чем полимеризация DL-лактида, если сравнивать реакции при одинаковых условиях (**таблица 11**, № 4, 6). Увеличение соотношения [L-лактид] : [nBuOH] ведет к увеличению молекулярной массы получаемого полимера, однако при этом падает конверсия L-лактида.

Б. **6** и **7** проявили низкую активность, так, в CH_2Cl_2 при комнатной температуре, конверсия для **6** составила всего 9 %, а при 80 °С в толуоле - 56 %. Реакция в среде CHF_3 при 80 °С привела практически к такой же конверсии для **6**, несмотря на меньшую концентрацию исходного мономера в ячейке, что так же объясняется влиянием образования нерастворимого полимера. То же самое наблюдается и для производного **DBU 7**. Молекулярные массы полимеров, полученных на **6** и **7**, также коррелируют конверсиями мономера.

Механизм реакции полимеризации лактида на **DBU** не изучен достоверно, а замещенные **DBU** вообще не исследовались в полимеризации лактида. На основании экспериментальных данных в литературе постулировано несколько каталитических схем. Для **TBD**, N-гетероциклических карбенов установлен механизм, происходящий через раскрытие цикла мономера с последующим ацилированием спирта (**рис. 63**) [60, 74]. Такой же механизм

характерен для **DMAP** и **PPY** [80]. Для сильноосновных фосфазенов предложен механизм активации спирта, заключающийся в усилении нуклеофильности спирта под действием основания [75]. Для менее активных в полимеризации лактида органических оснований, в частности, для **DBU**, предложен механизм активации мономера, который заключается в увеличении электрофильности карбонильного углерода циклического эфира под действием катализатора, что облегчает его раскрытие при нуклеофильной атаке спирта (**рис. 64**) [60].

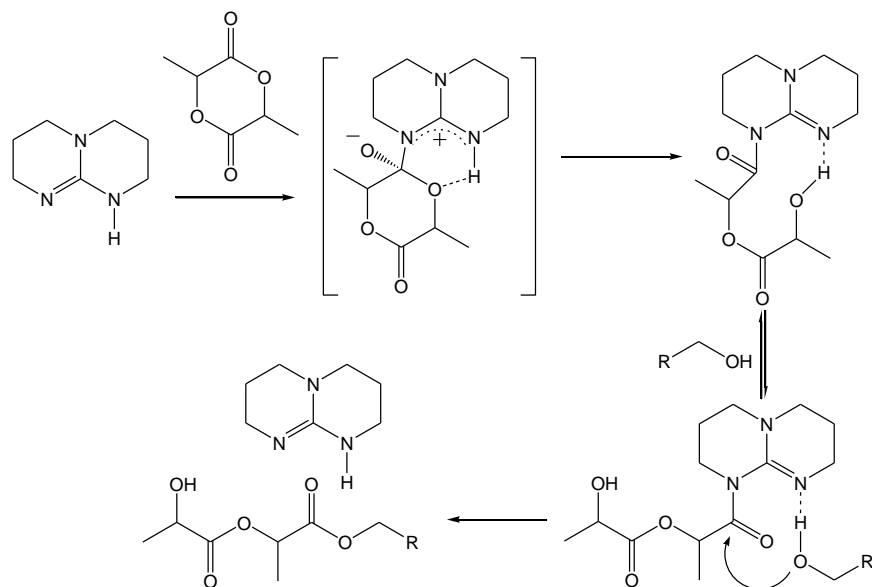


Рис. 63. Каталитический цикл полимеризации лактида при участии **TBD**. R – полимерная цепь [74].

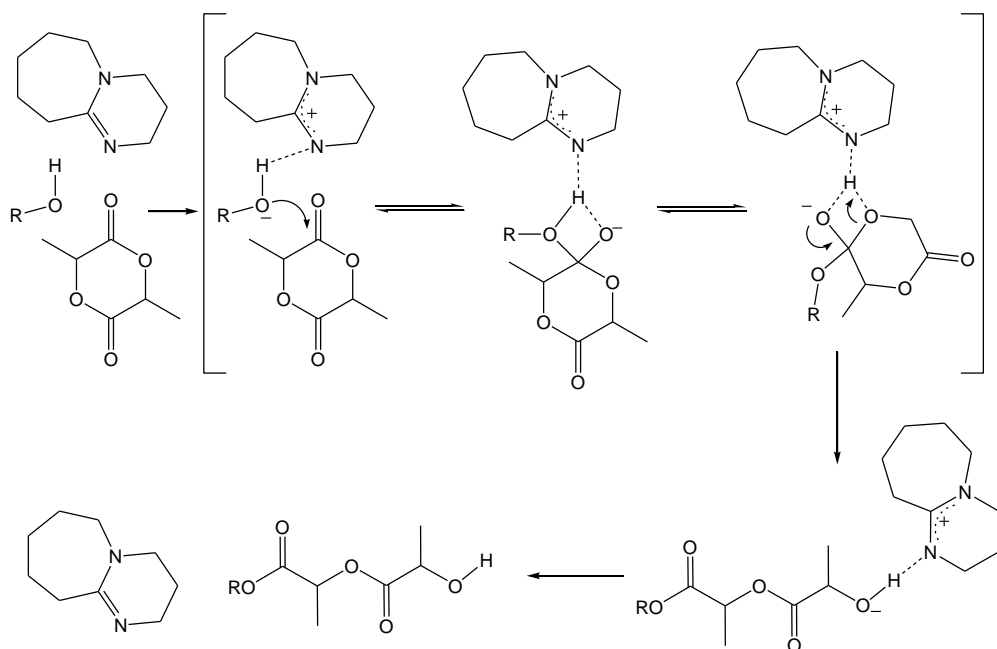


Рис. 64. Механизм полимеризации лактида под действием **DBU** и спирта.

Снижение каталитической активности производных **DBU 6** и **7** в сравнении с самим **DBU** можно объяснить кинетическим затруднением доступа к каталитическому центру, увеличение

основности из-за введения электронодонорных заместителей в этом случае должно быть небольшим и не играет существенной роли в изменении активности катализатора.

3.2.3. Изучение стереоселективности полимеризации DL-лактида на амидиновых основаниях

Полимеризация с **6** и **7** была проведена с целью увеличения стереоселективности процесса путем введения в практически плоскую молекулу **DBU** объемного фрагмента, затрудняющего конформационные переходы и приводящего к появлению планарной хиральности, а также путем введения в **DBU** хиральной группы. При этом следует ожидать, что более устойчивой конформацией замещенных **DBU** будет конформация с экваториальным положением заместителя.

Стереоселективность процесса полимеризации DL-лактида была рассчитана на основании спектров ЯМР ^{13}C полученных полимеров. Для анализа стереоселективности анализируются пики карбонильной области спектра полимера, которые условно разделяют на три группы пиков: А, В и С. Относительная интенсивность этих пиков определяется степенью стереоселективности процесса. При этом учитывается, что в исходном лактиде 50 % *i*-диад сохраняются в процессе полимеризации с раскрытием цикла, а также предполагается, что в ходе процесса не происходит эпимеризации мономера (**рис. 20**) или переэтерификации уже образовавшегося полимера (**рис. 21**), т.к. эти процессы уменьшают стереорегулярность полимера. Подробнее методика расчета описана в литературном обзоре.

Значение P_i меньше 0.5 для полимеризации DL-лактида в толуоле в присутствии **DBU** при 80°C свидетельствует о процессе переэтерификации полиэфира после полной конверсии мономера, часть *изо*-диад при этом превращается в *синдио*-диады. Этим обусловлена высокая полидисперсность этого полимера (**таблица 11**, № 2). Другая возможность снижения степени изотактичности полимера - эпимеризация мономера - по данным литературы, для **DBU** при комнатной температуре не характерна. Для исключения такой возможности была определена степень изотактичности поли-L-лактида, полученного из L-лактида при 80 °C в среде CHF_3 с **DBU**, которая составила практически 100 % (**рис. 65**). В карбонильной области спектра ^{13}C ЯМР этого полимера наблюдается лишь один сигнал, соответствующий изотактической последовательности мономерных звеньев. Относительное увеличение стереоселективности P_i для реакции в CHClF_2 обусловлено общим уменьшением скорости реакции и улучшением в связи с этим кинетического разрешения D- и L-мономеров.

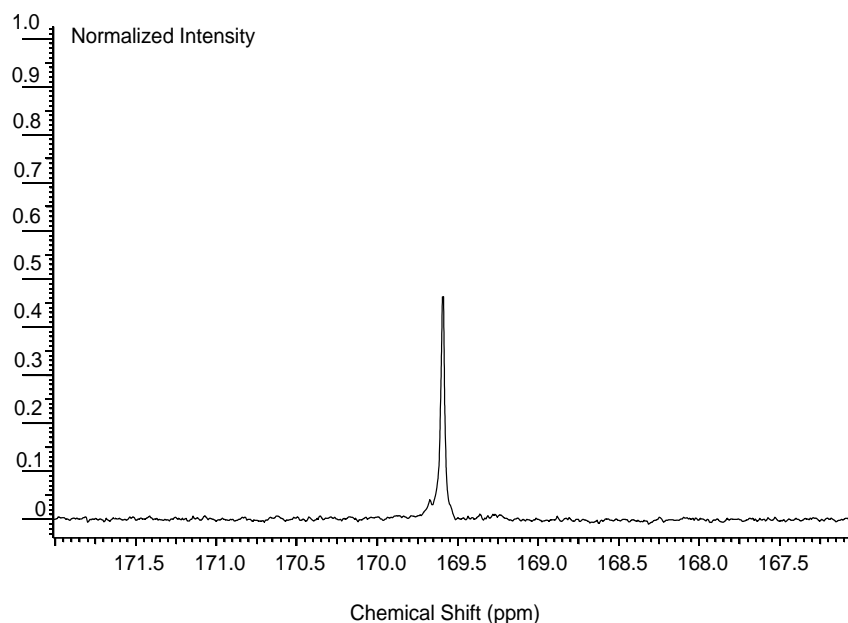


Рис. 65. Карбонильная область спектра поли-L-лактида, полученного в CHF_3 с **DBU** (таблица 11, № 6)

Основание **6** при $80\text{ }^\circ\text{C}$ в толуоле и в CHF_3 показывает разную стереоселективность процесса примерно при одинаковой конверсии. Так же, как и в случае катализа **DBU**, в толуоле при высокой температуре происходит переэтерификация и вследствие этого уменьшение степени тактичности полимера. В CHF_3 из-за выхода макромолекул из зоны реакции и образования нерастворимой фазы переэтерификация затруднена и наблюдается такая же стереоселективность, как и при катализе **DBU**.

Таким образом, **6** и **7** не проявляют повышенной стереоселективности в полимеризации DL-лактида по сравнению с **DBU** и не дают выигрыша по скорости процесса.

3.2.4. Изучение активности гуанидиновых оснований в полимеризации DL- и L-лактоидов

В качестве катализаторов полимеризации DL-лактида в CHF_3 были изучены **TBD** и **8**. Реакция осуществлялась с н-бутанолом в качестве инициатора, с теми же соотношениями реагентов, что и в случае с **DBU**. В таблице 12 приведены результаты процессов, проведенных в CHF_3 и CH_2Cl_2 .

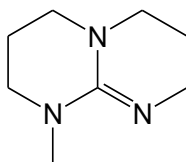
Таблица 12. Полимеризация DL -лактида на катализаторах **TBD** и **8**, $[\text{мономер}]_0 : [\text{nBuOH}]_0 : [\text{катализатор}]_0 = 100 : 1 : 1$.

| № п.п. | мономер | р-тель | $[\text{мономер}]_0$, моль/л | T, °C | время, ч | $M_n \times 10^3$ (ГПХ) | PD | конв, % (ЯМР). | P_i |
|------------|---------|---------------------------------|-------------------------------|-------|----------|-------------------------|-----|----------------|-------|
| TBD | | | | | | | | | |
| 1 | DL | CH ₂ Cl ₂ | 0.992 | RT | 1 | 12.8 | 1.2 | ~ 100 | 0.59 |
| 2 | DL | CH ₂ Cl ₂ | 0.992 | - 20 | 1 | 11.0 | 1.4 | ~ 100 | 0.60 |
| 3 | DL | CHF ₃ | 0.132 | 40 | 1 | 15.8 | 2.5 | 78 | 0.58 |
| 8 | | | | | | | | | |
| 4 | DL | CH ₂ Cl ₂ | 0.992 | 20 | 3.5 | 8.5 | 1.3 | 91 | 0.66 |
| 5 | DL | CH ₂ Cl ₂ | 0.992 | 40 | 3.5 | 10.6 | 1.3 | 94 | 0.59 |
| 6 | DL | CH ₂ Cl ₂ | 0.992 | - 20 | 5 | 8.0 | 1.4 | ~ 100 | 0.76 |
| 7 | DL | CHF ₃ | 0.132 | 40 | 3.5 | 6.2 | 1.4 | 55 | 0.63 |

Из полученных данных ясно, что **TBD** проявляет высокую активность в CH₂Cl₂ даже при - 20 °C, что согласуется с литературными данными. Снижение активности **TBD** в CHF₃ объясняется низкой растворимостью полилактида в CHF₃ и выходом растущих полимерных цепей из зоны реакции.

Высокая активность **TBD** объясняется сильной основностью данного соединения ($pK_a = 26.0$ в CH₃CN [74]), а также наличием атома водорода в молекуле. Это приводит к образованию водородной связи между молекулой **TBD** и карбонильной группой лактида, и последующему раскрытию циклического эфира (**рис. 63**) [74].

Соединение **8** оказалось менее активным, чем **TBD**, так, при 20 °C в CH₂Cl₂ конверсия не достигает 100 % даже за 3.5 часа. О соединении **8** нет сведений в литературе, тем более, **8** не изучалось в полимеризации лактида. Однако в литературе изучена полимеризация лактида на схожем с **8** соединении - 5-метил-**TBD** (**MTBD**). На основании литературных данных можно предположить, что менее высокая активность замещенного **TBD** объясняется отсутствием атома водорода при азоте в его молекуле, поэтому водородная связь с кислородом карбонильной группы лактида не образуется, и активности способствует только фактор основности замещенного **TBD**.



MTBD

3.2.5. Изучение стереоселективности полимеризации DL-лактида на гуанидиновых основаниях

В отличие от DBU, введение объемного заместителя в TBD приводит к увеличению стереоселективности полимеризации. В то время как TBD проявляет слабую стереоселективность ($P_i = 0.58 - 0.60$) в полимеризации DL-лактида в CH_2Cl_2 и в CHF_3 , (таблица 12, №№ 1, 2, 3), **8** демонстрирует повышенную стереоселективность в этих средах, которая возрастает с понижением температуры (таблица 12, №№ 4 - 7). На рис. 66 и 67 представлены карбонильные области спектров ^{13}C ЯМР поли-DL-лактидов, полученных в CH_2Cl_2 при -20°C с TBD (рис. 66) и с **8** (рис. 67).

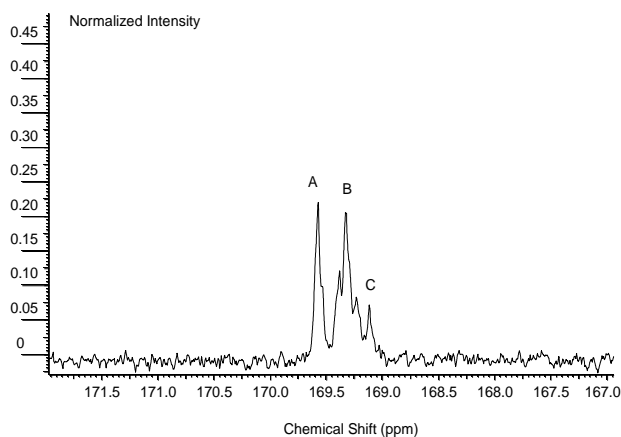


Рис. 66. Карбонильная область спектра ^{13}C ЯМР образца №2, таблица 12.

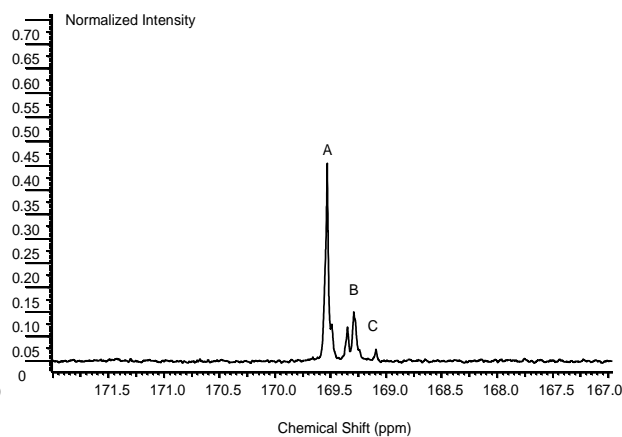


Рис. 67. Карбонильная область спектра ^{13}C ЯМР образца №6, таблица 12.

Соединение **8**, использованное в данной работе, представляло собой эквимольную смесь двух энантиомеров, т.е. рацемат. В то же время, из литературы известно, что стереоселективный процесс полимеризации DL-лактида может осуществляться и на ахиральных металлоорганических и органических катализаторах. Так, плоский TBD проявляет слабую стереоселективность в полимеризации DL-лактида [74], а ахиральный фосфазен P2-*t*-Bu (стр. 39) - высокую стереоселективность ($P_i = 0.95$) [75]. Для стереоселективных процессов на ахиральных катализаторах предложен механизм, характеризующийся термином *chain-end control* [75]. Это означает, что стереоконтроль процесса определяется конфигурацией

последнего звена растущей полимерной цепи. Другой механизм стереоконтролируемой полимеризации реализуется по т.н. механизму *site-control*, когда конфигурация присоединяемого мономера определяется конфигурацией катализатора. Учитывая наличие хирального центра в молекуле **8**, можно предположить, что стереоселективность процесса на нем обусловлена механизмом *chain-end control* в сочетании с механизмом *site-control*, для которого конфигурация очередного присоединяемого мономера определяется конфигурацией катализатора.

Обобщая результаты, полученные на органических катализаторах в полимеризации лактидов, следует отметить, что даже без предварительной оптимизации процесс вполне успешно протекает в среде СК CHF_3 . Препаративный результат состоит в получении после сброса давления поли-DL-лактида в виде вспененной массы, т.е. аморфного полимера. Продукт полимеризации L-лактида представляет собой легко измельчаемую в порошок массу, ввиду высокой степени кристалличности получаемого поли-L-лактида.

3.2.6. Полимеризация лактидов на органических фосфатах Nd, Y, La

В настоящей работе, помимо органических катализаторов, в реакции полимеризации DL-лактида были исследованы ионолэтилфосфаты Nd, Y, La (рис. 68).

Известно, что каталитические системы на основе 2-этил-гексилфосфата Nd (на практике единственный доступный липофильный фосфат Nd) могут быть использованы в полимеризации ацетилена, АН, метилметакрилата, стирола, а также в сополимеризации диоксида углерода с эпихлоргидрином, в блок-сополимеризации изопрена с эпихлоргидрином. Недавно были получены и успешно использованы для полимеризации диенов липофильные фосфаты РЗЭ нового класса - ионолэтилфосфаты. Данные органические фосфаты содержат жесткий и объемный анион и обладают такими достоинствами, как легкость получения (синтез может быть осуществлен в воде), отсутствие олигомеризации в растворе по сравнению с 2-этил-гексилфосфатами, легкость выделения в кристаллическом безводном состоянии, растворимость в углеводородах.

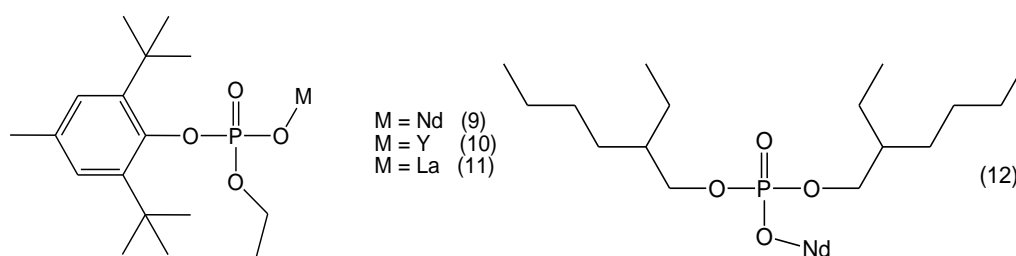


Рис. 68. Структуры ионолэтилфосфатов Nd (9), Y (10), La (11) и 2-этилгексилфосфата Nd (12).

В настоящей работе была исследована полимеризация DL-лактида на каталитической системе дилактид/фосфат/[Et₃Al]/[i-PrOH] = 100/1/2/1, где в качестве фосфатов были использованы ионолэтилфосфаты Nd, Y, La. Ввиду отсутствия олигомеризации этих фосфатов в растворе, мы рассчитывали на более высокую каталитическую активность данных соединений по сравнению с олигомерным коммерческим 2-этил-гексилфосфатом Nd.

Процесс полимеризации вначале был изучен в толуоле, а затем в среде CHF₃. Результаты экспериментов представлены в **таблице 13**.

Таблица 13. Результаты полимеризации DL-лактида на комплексах **9** - **12**.

| № | комплекс | T, °C | Время, ч | среда | [мономер] ₀ , моль/л | конверсия (ЯМР), % | M _n ×10 ⁻³ (ГПХ) | M _w /M _n (ГПХ) |
|---|-----------|-------|----------|---|---------------------------------|--------------------|--|--------------------------------------|
| 1 | 11 | 80 | 6 | C ₆ H ₅ CH ₃ | 1.543 | >99 | 8.2 | 1.3 |
| 2 | 9 | 80 | 6 | C ₆ H ₅ CH ₃ | 1.543 | >99 | 8.3 | 1.2 |
| 3 | 12 | 80 | 6 | C ₆ H ₅ CH ₃ | 1.543 | 85 | 6.6 | 1.1 |
| 4 | 10 | 80 | 6 | C ₆ H ₅ CH ₃ | 1.543 | 75 | 6.5 | 1.1 |
| 5 | 11 | 60 | 6 | C ₆ H ₅ CH ₃ | 1.543 | >99 | 7.0 | 1.1 |
| 6 | 9 | 60 | 6 | C ₆ H ₅ CH ₃ | 1.543 | 75 | 4.7 | 1.2 |
| 7 | 11 | 60 | 6 | CHF ₃ | 0.132 | 91 | 8.9 | 1.8 |

По результатам экспериментов можно сделать следующие выводы.

А. Комплексы **9** и **11** проявляют высокую активность в полимеризации лактида (практически количественная конверсия при 80°C в толуоле), в отличие от **10** и **12**. Понижение температуры до 60° С выявляет разницу в активности комплексов **9** и **11**, комплекс **11** по-прежнему сохраняет высокую активность, в отличие от **9**. Видно, что неассоциированный фосфат **9** более активен, чем олигомерный фосфат **12**. Наиболее активный **11** был использован в реакции полимеризации DL-лактида в CHF₃, где также показал высокую активность.

Б. Молекулярная масса синтезированных полимеров приблизительно коррелирует с конверсией, а при более низкой температуре и в менее активных процессах с неполной конверсией образуются более узкодисперсные полимеры, что свидетельствует о близком к «живому» характере протекания процесса. При увеличении активности катализаторов и при более высокой температуре полидисперсность возрастает, что свидетельствует о более активном побочном процессе переэтерификации.

Таким образом, CHF_3 является подходящей заменой тривиальных органических растворителей для полимеризации лактида. В CHF_3 можно проводить катализ не только не только на органических основаниях, но и на активных металлоорганических комплексах.

4. Положения, выносимые на защиту (выводы)

1. Проанализированы границы применимости сверхкритических сред для синтеза актуальных полимеров - полилактида и сополимеров акрилонитрила.
2. Впервые синтезированы в среде CO_2 сополимеры акрилонитрила, удовлетворяющие требованиям, предъявляемым к прекурсорам углеродного волокна:
 - Разработан синтез сополимеров акрилонитрила в среде CO_2 , оптимизированы условия его проведения по температуре, загрузке мономера, количеству инициатора, времени процесса.
 - Получены сополимеры акрилонитрила с рядом моноэфиров и моноамидов итаконовой кислоты в среде CO_2 и диметилсульфоксида.
 - Показано, что сополимеры акрилонитрила, полученные в среде CO_2 без добавления стабилизаторов, имеют сферическую морфологию с размером частиц порядка 1 мкм.
3. Изучены альтернативные методы полимеризации лактида:
 - Проведено сравнительное исследование полимеризации лактидов под действием органических, не содержащих металлов, катализаторов, в сверхкритических и классических органических растворителях.
 - Показано, что использование фреонов в полимеризации лактида является предпочтительным по сравнению с хлористым метиленом и толуолом в аспекте выхода полимера, стереоселективности полимеризации, выделения продукта.
 - Разработаны каталитические системы полимеризации лактида на основе солеобразных липофильных нелигомерных органических ионолэтилфосфатов Nd, Y, La, как в толуоле, так и в сверхкритическом CHF_3 .

5. Экспериментальная часть

4.1. Растворители

Диоксид углерода CO_2 (99.999 %, ОАО «Линде Газ Рус»), трифторметан CHF_3 (фтороформ, хладон R23, HCFC-23) (99.99 %, ООО «ТД ХладоГаз»), хлордифторметан CHClF_2 (хладон R22, HCFC-22) (ООО «РББ-Холод»), метанол (≥ 99.8 %, LAB-SCAN), пиридин ($> 99\%$, Aldrich), четыреххлористый углерод CCl_4 , ДМСО- d_6 (99.9 %, Deutero GmbH), CDCl_3 (99.8 %, Cambridge Isotope Laboratories, Inc.) использовались без предварительной очистки.

Бензол, толуол, гексан, пентан, диэтиловый эфир, ТГФ перед использованием абсолютировали над металлическим натрием.

Хлористый метилен, хлороформ перед использованием сушили над CaCl_2 и перегоняли.

4.2. Реагенты

ИК (Aldrich, 99 %),

карбамид $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$ (мочевина) (Aldrich, 99.0 %),

гуанидина гидрохлорид $(\text{NH}_2)_2\text{CNH}\cdot\text{HCl}$ (> 99 %, Aldrich),

метиламина гидрохлорид $\text{CH}_3\text{NH}_2\cdot\text{HCl}$ (Aldrich),

ТЭБАХ $[\text{Et}_3(\text{PhCH}_2)\text{N}]^+\text{Cl}^-$ (Lancaster),

ионол (2,6-ди-трет-бутил-4-метилфенол) (Merck),

шестиводный нитрат неодима $(\text{Nd}(\text{NO}_3)_3\cdot 6\text{H}_2\text{O})$ (АО «РЕАХИМ»),

семиводный нитрат лантана $(\text{La}(\text{NO}_3)_3\cdot 7\text{H}_2\text{O})$ (АО «РЕАХИМ»),

шестиводный нитрат иттрия $(\text{Y}(\text{NO}_3)_3\cdot 6\text{H}_2\text{O})$ (АО «РЕАХИМ»),

оксихлорид фосфора (POCl_3) (Merck, 97 %),

(1-бромэтил)бензол (Aldrich, 97 %),

бензилбромид (Aldrich, 98 %),

бензилхлорид (Aldrich, 99 %),

конц. HCl (Сигма Тек),

метанол (LAB-SCAN, ≥ 99.8 %),

этанол (абс., Merck, ≥ 99.9 %),

оксихлорид серы (IV) SOCl_2 (хлористый тионил) (ООО «Иреа2000»),

н-бутанол (ABCR GmbH & Co., 99 %),

н-октиламин (Fluka, > 99 %),

бис(3-аминопропил)амин (98 %, Aldrich),

сероуглерод CS_2 (Merck, > 99%) использовались без предварительной очистки.

АИБН (ЗАО «ВЕКТОН») перед использованием перекристаллизовывали из метанола.

DL-лактид (3,6-диметил-1,4-диоксан-2,5-дион),

L-лактид (3S-(cis)-3,6-диметил-1,4-диоксан-2,5-дион) перед использованием перекристаллизовывали из толуола.

DBU (Merck, 97 %) перед использованием дважды перегоняли над CaH_2 ,

АН (Acros, 99 %),

МА (Acros, 99 %),

АК (Aldrich, 99 %) перед использованием подвергали дистилляции.

Пропан-2-ол (изопропиловый спирт) (Lab-Scan, 99.8%) перед использованием сушили и перегоняли над CaH_2 .

Раствор метилата натрия в метаноле готовили растворением металлического натрия в метаноле.

4.3. Методы исследования

Строение полученных соединений было подтверждено данными элементного анализа и методом ЯМР, структура и состав полученных полимеров, определение конверсий лактидов в реакции полимеризации - методом ЯМР. Термическое поведение полимеров изучалось методом ДСК, молекулярно-массовые характеристики полимеров определялись методом ГПХ. Морфология полиакрилонитрильных полимеров исследовалась сканирующей электронной микроскопией (SEM), растворимость веществ в СК средах изучалась с помощью оптической ячейки высокого давления (НОЦ СКФ МГУ).

ЯМР

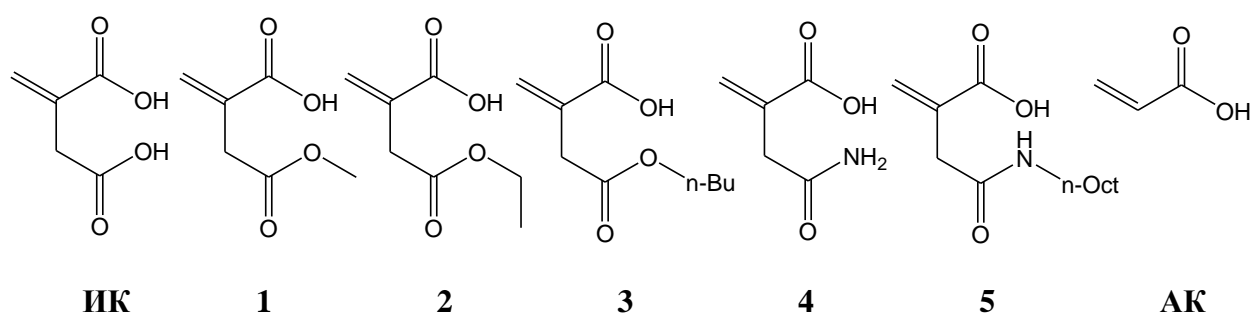
Спектры ЯМР 1H и ^{13}C зарегистрированы на спектрометре «Bruker Avance-400» при рабочих частотах 400 и 100 МГц, соответственно. Химические сдвиги измерялись относительно сигналов TMS или остаточных протонов дейтерорастворителей (7.24 и 77.0 м.д. для $CDCl_3$, 2.49 и 39.5 м.д. для $DMSO-d_6$, 3.30 и 49.0 м.д. для CD_3OD).

Образцы **ПАН**-сополимеров готовились путем растворения 14 - 18 мг вещества в 600 мкл $DMSO-d_6$ при 50 °С. Спектры регистрировались при температуре 60 °С, с вращением образца с частотой 20 Гц.

Образцы полилактидов готовились путем растворения ~20 мг вещества в 600 мкл $CDCl_3$ для анализа методом 1H ЯМР, ~80 мг вещества в 600 мкл $CDCl_3$ для анализа методом ^{13}C ЯМР.

Содержание **МА** и моноэфиров **ИК** определялось отнесением интегралов сигналов протонов эфирных групп (δ 3.69 м.д. для **МА**, δ 3.59 м.д. для **1**, δ 4.06 м.д. для $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}$ – от **2**, δ 4.03 м.д. для $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$ – от **3**,) к сигналам метиленовых групп основной цепи полимера (шир. δ 2.23 – 1.82 м.д.). Для определения содержания **ИК** и **АК** полученный раствор полимера в DMSO-d_6 обрабатывали эфирным раствором CH_2N_2 и упаривали [120]. Затем методом ^1H ЯМР определяли содержание прометилованных карбоксильных групп.

Для количественного определения внедрения амидов **4** и **5** интегрировали сигналы амидной группы $-\text{NH}_2$ (δ 7.44, 6.91 ppm) и концевой метильной группы CH_3- (δ 0.85 ppm), соответственно.



ГПХ

Для анализа полимеров и сополимеров полиакрилонитрила методом ГПХ используют в качестве подвижной фазы диметилформамид с добавлением бромида лития [121, 122], или других солей [46] для преодоления электростатического эффекта. В нашей работе анализ ГПХ проводился на хроматографе PL-GPC 220 фирмы «Agilent», оснащенный колонкой высокого разрешения Styrogel HR 5E, HR 4E, и рефрактометрическим детектором Waters 2410, при температуре 50 °С, со скоростью потока 1 мл/мин. В качестве подвижной фазы использовался 0.1 % раствор LiBr в ДМФА. Образцы готовились растворением 2 мг исследуемого образца **ПАН**-прекурсора в 4 мл элюента (концентрация полимера 0.5 мг/мл).

Перед проведением анализа хроматограф был прокалиброван с использованием узкодисперсных полиметилметакрилатных стандартов (PMMA). Пересчет значений молекулярных масс осуществлялся по уравнению

$$\lg MW_{\text{PAN}} = \frac{(\alpha_{\text{PMMA}} + 1) \times \lg MW_{\text{PMMA}} + \lg(K_{\text{PMMA}} / K_{\text{PAN}})}{\alpha_{\text{PAN}} + 1}$$

$$K_{\text{PMMA}} = 0.000209 \text{ мл/г}$$

$$K_{\text{PAN}} = 0.000278 \text{ мл/г}$$

$$\alpha_{\text{PMMA}} = 0.642$$

$$\alpha_{PAN} = 0.76,$$

где K и α – константы Марка-Куна-Хаувинка, взятые из литературы [123 – 125].

Анализ полилактидов осуществлялся на этом же приборе, с системой колонок Styrogel HR 5E, HR 4E, рефрактометром Waters 2410, элюент – ТГФ. Образцы готовились растворением 2 мг исследуемого образца ПАН-прекурсора в 4 мл элюента (концентрация полимера 0.5 мг/мл).

Перед проведением анализа хроматограф был прокалиброван с использованием узкодисперсных полиметилметакрилатных стандартов (PMMA). Пересчет значений молекулярных масс осуществлялся по уравнению

$$\lg MW_{PAN} = \frac{(\alpha_{PMMA} + 1) \times \lg MW_{PMMA} + \lg(K_{PMMA} / K_{PAN})}{\alpha_{PAN} + 1}$$

$$K_{PMMA} = 0.000209 \text{ мл/г}$$

$$K_{PLA} = 0.0174 \text{ мл/г}$$

$$\alpha_{PMMA} = 0.642$$

$$\alpha_{PLA} = 0.736,$$

где K и α – константы Марка-Куна-Хаувинка, взятые из литературы [123 – 126].

ДСК

ДСК проводился в атмосфере N_2 на приборе DSC-823e фирмы Mettler Toledo, со скоростью нагрева 5 К/min и 20 К/мин, навеска вещества для анализа составляла 5 мг.

SEM

Изучение морфологии полученных порошков ПАН-полимеров проводилось на микроскопе LEO 1450 (Карл Цейс, Германия). Для этого небольшое количество исследуемых образцов иммобилизовалось на проводящей (углеродной) клейкой ленте, на которую затем методом плазменного напыления наносилась тонкая (~ 0.05 - 0.1 мкм) пленка золота, обеспечивающая требуемую электропроводность. Исследовалась внешняя поверхность образцов.

ИК-спектроскопия

ИК-спектры были зарегистрированы на спектрометре IFS-66v/s Bruker с приставкой зеркального отражения

4.4. Синтез веществ

Синтез ангидрида ИК

В качестве исходного вещества для синтеза монопроизводных **ИК 1 - 5** был использован итаконовый ангидрид. Итаконовый ангидрид был синтезирован по методике, описанной в [127].

В круглодонную колбу объемом 100 мл с магнитной мешалкой помещали 10.0 г **ИК**, 50 мл хлористого тионила. К колбе подсоединяли обратный холодильник с хлоркальциевой трубкой, и перемешивали содержимое колбы при кипячении (76 °С) в течение 6 часов. Гомогенную реакционную смесь охлаждали и выливали в десятикратный избыток четыреххлористого углерода. Образовавшиеся кристаллы промывали трижды по 50 мл CCl_4 , сушили на стеклянном фильтре, затем в вакууме. Выход 5.51 г (64 %).

^1H ЯМР (400 МГц, CDCl_3): $\delta = 3.63$ (2H, c, $-\text{CH}_2-$), 5.93 (1H, c, $=\text{CH}_2$), 6.55 (1H, c, $=\text{CH}_2$).

^{13}C ЯМР (100 МГц, CDCl_3): $\delta = 33.50$ ($-\text{CH}_2-$), 126.63 ($=\text{CH}_2$), 130.22 ($\text{C}=\text{CH}_2$), 164.55 ($\text{CH}_2=\text{C}-\text{C}(\text{O})$), 167.89 ($\text{CH}_2=\text{C}-\text{CH}_2-\text{C}(\text{O})$).

Элементный анализ: выч. 53.6 масс. % С, 3.6 масс. % Н, найдено 53.1 масс. % С, 3.6 масс. % Н.

Синтез метилового эфира ИК (1).

Метилэфир **ИК** синтезировали из ангидрида **ИК** по методике, описанной в работе [128].

В круглодонную колбу объемом 100 мл с магнитной мешалкой помещали 5.00 г итаконового ангидрида и 50 мл метанола. К колбе подсоединяли хлоркальциевую трубку, и перемешивали реакционную смесь при комнатной температуре в течение суток. Полученный раствор упаривали на ротаторном испарителе, твердый остаток сушили в вакууме, затем перекристаллизовывали из смеси петролейный эфир – толуол (1:1 по объему). Выход 5.01 г (78 %).

^1H ЯМР (400 МГц, CDCl_3): $\delta = 3.35$ (2H, c, $-\text{CH}_2-$), 3.72 (3H, c, OCH_3), 5.85 (1H, c, $=\text{CH}_2$), 6.48 (1H, c, $=\text{CH}_2$), 10.46 (1H, шир., COOH).

Синтез этилового эфира ИК (2).

Этилоэфир **ИК** синтезировали из ангидрида **ИК**, по методике, описанной в [129].

В круглодонную колбу объемом 100 мл с магнитной мешалкой помещали 2.02 г итаконового ангидрида и 21 мл абсолютного этанола. К колбе подсоединяли хлоркальциевую трубку, и перемешивали реакционную смесь при комнатной температуре в течение суток. Полученный раствор упаривали на ротаторном испарителе, твердый остаток

сушили в вакууме, затем перекристаллизовывали из петролейного эфира (фракция 40 – 70 °С). Выход 1.97 г (69 %).

^1H ЯМР (400 МГц, CDCl_3): $\delta = 1.26$ (3H, т., $^3J_{\text{HH}} = 7.1$ Гц, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{—}$), 3.34 (2H, с, $\text{—CH}_2\text{—}$), 4.17 (2H, кварт., $^3J_{\text{HH}} = 7.1$ Гц, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{—}$), 5.83 (1H, с, $=\text{CH}_2$), 6.47 (1H, с, $=\text{CH}_2$), 10.98 (1H, шир., COOH).

^{13}C ЯМР (100 МГц, CDCl_3): $\delta = 13.94$ ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{—}$), 37.21 ($\text{—CH}_2\text{—}$), 60.96 ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{—}$), 130.64 ($=\text{CH}_2$), 133.26 ($\text{C}=\text{CH}_2$), 170.59 ($\text{—C(O)OCH}_2\text{CH}_3$), 171.57 (—C(O)OH), отнесение произведено по сигналу растворителя CDCl_3 $\delta = 77.00$ ppm.

Синтез моно-н-бутилового эфира ИК (3).

Моно-н-бутиловый эфир **ИК** синтезировали на основе методики, описанной в [130].

В круглодонную колбу объемом 100 мл с магнитной мешалкой помещали 5.00 г итаконового ангидрида в 40 мл хлороформа и 4.1 мл н-бутанола. К колбе подсоединяли хлоркальциевую трубку, и перемешивали реакционную смесь при комнатной температуре в течение суток. Полученный раствор упаривали на роторном испарителе, твердый остаток сушили в вакууме, затем перекристаллизовывали из петролейного эфира (фракция 40 – 70 °С). Выход 3.05 г (37 %).

^1H ЯМР (400 МГц, CDCl_3): $\delta = 0.91$ (3H, т., $^3J_{\text{HH}} = 7.4$ Гц, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{—}$), 1.36 (2H, сек., $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{—}$, $^3J_{\text{HH}} = 7.4$ Гц), 1.60 (2H, квинт., $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{—}$, $^3J_{\text{HH}} = 7.1$ Гц), 3.33 (2H, с, $\text{—CH}_2\text{—}$), 4.10 (2H, т., $^3J_{\text{HH}} = 6.6$ Гц, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{—}$), 5.82 (1H, с, $=\text{CH}_2$), 6.45 (1H, с, $=\text{CH}_2$), 11.97 (1H, шир., COOH).

^{13}C ЯМР (100 МГц, CDCl_3): $\delta = 13.53$ ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{—}$), 18.96 ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{—}$), 30.46 ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{—}$), 37.21 ($\text{—CH}_2\text{—}$), 64.85 ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{—}$), 130.54 ($=\text{CH}_2$), 133.36 ($\text{C}=\text{CH}_2$), 170.61 ($\text{—C(O)OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 171.62 (—C(O)OH).

Синтез моноамида ИК (4).

Амид **ИК** синтезировали по методике [131].

К раствору 3.00 г итаконового ангидрида в 30 мл ТГФ было добавлено 3 мл 28 % раствора NH_4OH . Через 1 ч реакционную смесь упарили, остаток растворили в 15 мл воды, подкислили до $\text{Ph} = 2$ конц. соляной кислотой и оставили на ночь при 5 °С. Образовавшийся осадок отфильтровали, промыли небольшим количеством холодной воды и высушили. Выход 1.4 г (40 %).

^1H ЯМР (400 МГц, CD_3OD): $\delta = 3.24$ (2H, с, $\text{—CH}_2\text{—}$), 4.91 (3H, шир. с., C(O)NH_3^+), 5.76 (1H, с, $=\text{CH}_2$), 6.31 (1H, с, $=\text{CH}_2$), отнесение пиков произведено по остаточному сигналу CHD_2OD $\delta = 3.31$ ppm.

Синтез моно-*n*-октиламида ИК (5).

Моно-*n*-октиламид **ИК** синтезировали по методике, описанной в [132].

В круглодонную колбу объемом 100 мл с магнитной мешалкой помещали 5.00 г итаконового ангидрида в 40 мл хлороформа и прикапывали при перемешивании 14.3 мл *n*-октиламида. К колбе подсоединяли хлоркальциевую трубку, и перемешивали реакционную смесь при комнатной температуре в течение 12 часов. Полученный раствор упаривали на роторном испарителе, твердый остаток сушили в вакууме, затем перекристаллизовывали дважды из толуола. Выход 6.22 г (58 %).

^1H ЯМР (400 МГц, CDCl_3): δ = 6.42 (1H, с, $\text{CH}_2=$), 5.99 (1H, шир. с, NH), 5.88 (1H, с, $\text{CH}_2=$), 3.25 (2H, кварт, $^3J_{\text{HH}} = 6.9$ Гц, $-\text{NHCH}_2\text{CH}_2-$), 3.24 (2H, с, $=\text{C}-\text{CH}_2-$), 1.50 (2H, квинт., $^3J_{\text{HH}} = 7.36$ Гц, $-\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$), 1.28 (10H, шир. м, $-(\text{CH}_2)_5\text{CH}_3$), 0.88 (3H, т, $^3J_{\text{HH}} = 6.9$ Гц, $-\text{CH}_3$).

^{13}C ЯМР (400 МГц, CD_3OD): δ = 14.43, 23.72, 27.96, 30.36 (2C), 30.41, 33.00, 40.18, 40.56, 128.84, 136.87, 169.59, 172.91.

Синтез дибензилтритиокарбоната (БТК)

Дибензилтритиокарбонат ($\text{R}-\text{S}-\text{C}(=\text{S})-\text{S}-\text{R}$, где $\text{R} = \text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$, **БТК**) синтезировали по методике [133]. Для этого 5.85 г (0.075 моля) сульфида натрия растворяли в 50 мл воды, затем добавляли 0.30 г 75%_ного водного раствора метилтрибутиламмоний хлорида и 3.54 г (0.046 моля) сероуглерода. Реакционную смесь перемешивали 1 ч при 35°C , далее к ней в течение 15 мин прибавляли 10.08 г (0.08 моля) бензилхлорида и оставляли при перемешивании на 3 ч при 50°C , затем на 30 мин при 70°C . Для полного завершения реакции добавляли 0.15 г метилтрибутиламмоний хлорида и перемешивали реакционную смесь дополнительно 15 ч при комнатной температуре. По окончании реакции водную фазу декантировали, к полученной желтой массе добавляли 70 мл этанола. Кристаллический продукт отфильтровывали, промывали этанолом и сушили до постоянной массы. Выход **БТК**, представляющего собой кристаллическое вещество желтого цвета ($T_{\text{пл}} 72^\circ\text{C}$), составлял 83.6%.

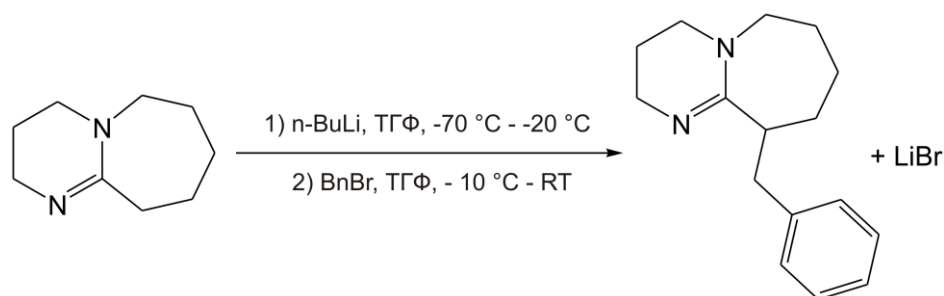
^{13}C ЯМР (400 МГц, CDCl_3): δ = 41.37, 127.60, 128.52, 129.08, 134.75, 222.35.

Синтез 6-бензил-1,8-диазабицикло[5,4,0]ундец-7-ена (6).

Синтез 6-бензил-**DBU** был осуществлен на основании методик, описанных в [134, 135].

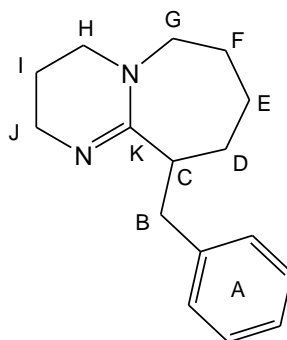
5.0 г **DBU** (33 ммоль) растворили в 25 мл сухого ТГФ и охладили раствор до -78°C . В охлажденный раствор добавили 21 мл 1.6 М раствора *n*-BuLi в гексане (34 ммоль) в течении 20 мин. Реакционную смесь перемешивали 2 ч при -78°C и 1 ч при -20°C . После этого к смеси добавили раствор 3.9 мл (33 ммоль) бензилбромида в 10 мл ТГФ по каплям в течение 20 мин

при -10 °С. Реакционную смесь перемешивали 1 ч при -10 °С, а затем нагрели до комнатной температуры. Смесь перемешивали еще 2 ч, затем добавили эквивалентный объем 10 % раствора HCl в воде, проэкстрагировали полученный раствор CH₂Cl₂. Далее к водному раствору добавили эквивалентный объем 10 % раствора KOH в воде, и проэкстрагировали CH₂Cl₂ снова. Полученный раствор продукта в CH₂Cl₂ высушили над MgSO₄, упарили на роторном испарителе. Продукт очистили перегонкой в вакууме (0.5 мм.рт.ст., 173 °С). Продукт представляет собой бесцветное масло.



¹H ЯМР (400 МГц, CDCl₃): δ = 1.29 (2H, квинт. д., D,F), 1.43 (1H, кварт. т., E), 1.62 (1H, мульт., E), 1.73 (3H, мульт., D, F, I), 1.87 (1H, мульт., I), 2.57 (1H, д.д., C), 2.70 (1H, мульт., B), 2.89 (1H, д.д., G), 3.13 – 3.36 (4H, мульт., H, J), 3.42 (1H, мульт., B), 3.56 (1H, д.д., G), 7.13 – 7.32 (5H, мульт., A).

¹³C ЯМР (400 МГц, CDCl₃): δ = 22.42 (I), 27.49 (E), 28.33 (D), 30.33 (F), 38.34 (B), 44.15 (C), 44.20 (H), 48.54 (J), 51.62 (G), 125.45 (p-A), 127.95 (o-A), 129.15 (m-A), 141.53 (ipso-A), 162.31 (K).



Отнесение сигналов произведено на основании данных, приведенных в работе [135].

Синтез 6-(1-фенилэтил)-1,8-дизабицикло[5,4,0]ундец-7-ена (7).

Синтез 7 был осуществлен по методике, аналогичной для синтеза 6.

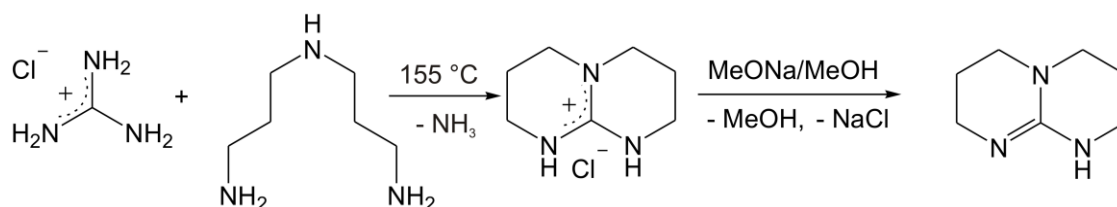
5.0 г DBU (33 ммоль) растворили в 25 мл сухого ТГФ и охладили раствор до -78 °С. В охлажденный раствор добавили 21 мл 1.6 М раствора n-BuLi в гексане (34 ммоль) в течение 20 мин. Реакционную смесь перемешивали 2 ч при -78 °С и 1 ч при -20 °С. После этого к смеси добавили раствор 4.5 мл (33 ммоль) (1-бромэтил)бензола в 10 мл ТГФ по каплям в течение 20

мин при $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$. Реакционную смесь перемешивали 1 ч при $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$, а затем нагрели до комнатной температуры. Смесь перемешивали еще 2 ч, затем добавили эквивалентный объем 10 % раствора HCl в воде, проэкстрагировали полученный раствор CH_2Cl_2 . Далее к водному раствору добавили эквивалентный объем 10 % раствора KOH в воде, и проэкстрагировали CH_2Cl_2 снова. Полученный раствор продукта в CH_2Cl_2 высушили над MgSO_4 , упарили на роторном испарителе, остатки растворителя удалили при нагревании вещества в вакууме ($100\text{ }^{\circ}\text{C}$, до 0.5 мм рт. ст.). Продукт представляет собой желтое масло.

Синтез 1,5,7-триазабицикло[4,4,0]додец-5-ена (TBD).

1,5,7-триазабицикло[4,4,0]додец-5-ен (TBD) был синтезирован по методике, описанной в работе [136].

Смесь 9.5 г гидрохлорида гуанидина (0.1 моль) и 13.1 г бис-(3-аминопропил)амин (0.1 моль) нагрели в 100 мл круглодонной колбе при перемешивании до $155\text{ }^{\circ}\text{C}$. После гомогенизации смеси нагревание продолжалось 7 часов, при этом выделялся газ. NH_3 . После этого реакционную смесь охладил до $60\text{ }^{\circ}\text{C}$, и добавили 30 мл метанола. После растворения реакционной смеси, в нее добавили 0.1 моль NaOCH_3 в метаноле. Затем смесь упарили на роторном испарителе, к остатку добавили 30 мл CH_2Cl_2 . После фильтрования, раствор упарили на роторном испарителе, затем в вакууме. Полученное вещество представляет собой бледно-желтые кристаллы, выход составил 87 %, $T_{\text{пл}} 129\text{ }^{\circ}\text{C}$.



^1H ЯМР (400 МГц, CDCl_3): $\delta = 1.89$ (4H, квинт., $^3J_{\text{HH}} = 6.0\text{ Гц}$, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$), 3.20 (4H, т., $^3J_{\text{HH}} = 5.9\text{ Гц}$), 3.24 (4H, т., $^3J_{\text{HH}} = 6.0\text{ Гц}$).

Синтез 7-(1-фенилэтил)-1,5,7-триазабицикло[4,4,0]додец-5-ена (8).

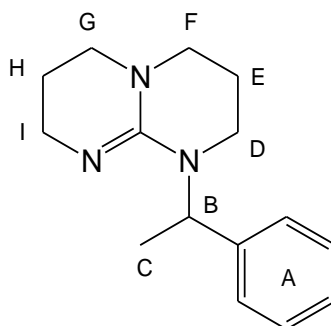
7-(1-Фенилэтил)-1,5,7-триазабицикло[4,4,0]додец-5-ен (8) был синтезирован по методике, аналогичной использованной для синтеза 6.

5.0 г TBD (36 ммоль) растворили в 25 мл сухого ТГФ и охладил раствор до $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$. В охлажденный раствор добавили 23 мл 1.6 М раствора $n\text{-BuLi}$ в гексане (37 ммоль) в течении 20 мин. Реакционную смесь перемешивали 2 ч при $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ и 1 ч при $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$. После этого к смеси добавили раствор 4.5 мл (33 ммоль) (1-бромэтил)бензола в 10 мл ТГФ по каплям в течение 20 мин при $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$. Реакционную смесь перемешивали 1 ч при $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$, а затем нагрели до комнатной температуры. Смесь перемешивали еще 2 ч, затем добавили эквивалентный объем

10 % раствора HCl в воде, проэкстрагировали полученный раствор CH₂Cl₂. Далее к водному раствору добавили эквивалентный объем 10 % раствора KOH в воде, и проэкстрагировали CH₂Cl₂ снова. Полученный раствор продукта в CH₂Cl₂ высушили над MgSO₄, упарили на роторном испарителе, остатки растворителя удалили при нагревании вещества в вакууме (100 °С, до 0.5 мм рт. ст.). Продукт представляет собой вязкое масло темно-желтого цвета.

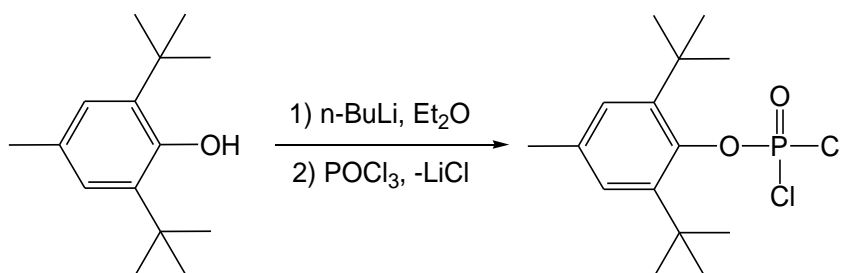
¹H ЯМР (400 МГц, CDCl₃): δ = 1.51 (3H, д., С, ³J_{HH} = 7.0 Гц), 1.78 (2H, мульт., Е), 1.90 (2H, мульт., Н), 2.75 (1H, мульт., D), 2.96 (1H, мульт., D, J_{HH} = 4.1 Гц), 3.13 (2H, т., F), 3.21 (2H, т., G, ³J_{HH} = 6.2 Гц), 3.40 (1H, мульт., I), 3.50 (1H, мульт., I), 5.99 (1H, к., В, ³J_{HH} = 6.8 Гц), 7.22 (1H, мульт., р-А), 7.28 – 7.35 (4H, мульт., о,m-А).

¹³C ЯМР (100 МГц, CDCl₃): δ = 15.40 (С), 22.43 (Е, Н), 38.81 (D), 42.25 (I), 48.24 (F), 48.53 (G), 51.46 (В), 126.68 (р-А), 127.17 (о-А), 128.05 (m-А), 141.43 (ipso-А), 150.79 (J).



Синтез (2,6-дитрет-бутил-4-метилфенил)(этил)фосфата (инолэтилфосфата)

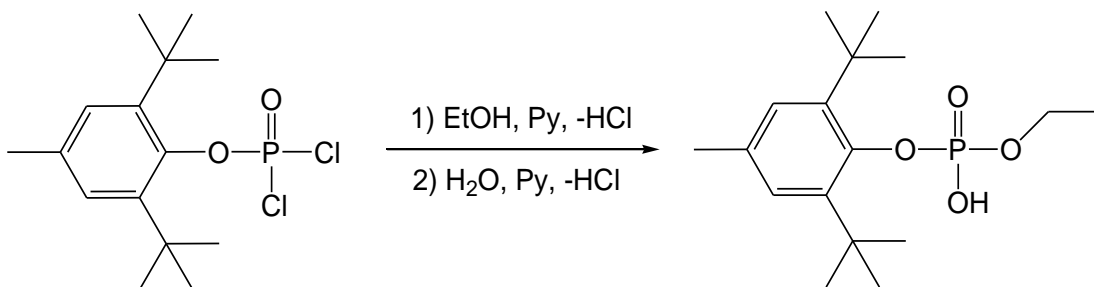
В двугорлую колбу поместили 11г (50 ммоль) инола (2,6-дитрет-бутил-4-метилфенола), 30 мл абсолютного эфира и по каплям добавили 2 мл (50 ммоль) n-BuLi. Через 30 мин добавили 7 мл (76 ммоль) POCl₃. На следующий день смесь отфильтровали, фильтрат упарили, полученный продукт использовали без очистки. Выход 2,6-дитрет-бутил-4-метилфенилдихлорфосфата количественный, 16.9 г.



¹H ЯМР (400 МГц, CDCl₃): δ = 1.54 (18H, с., трет-Bu), 2.36 (3H, д., J_{PC} = 2.38, CH₃), 7.21 (2H, с., Ar), отнесение пиков в спектре произведено по внутреннему стандарту (TMS, δ = 0.00 ppm).

³¹P ЯМР (161 МГц, CDCl₃): δ = 1.61.

К раствору 3.37 г (10 ммоль) 2,6-дитрет-бутил-4-метилфенилдихлорфосфата и 11 ммоль этанола в 6 мл метиленхлорида прибавили 0.95 мл (12 ммоль) пиридина. Через 2 дня смесь упарили, остаток растворили в 10 мл пиридина и добавили 2 мл воды. Через 10 мин пиридин отогнали, остаток растворили в 50 мл гексана, раствор промыли 50 мл 10% соляной кислоты. Органический слой отделили, растворитель отогнали. Остаток перекристаллизовали из гексана. Выход 2,6-дитрет-бутил-4-метилфенилэтилфосфата 1.97 г (60 %).



^1H ЯМР (400 МГц, CDCl_3): $\delta = 1.23$ (3H, т., $^3J_{\text{HH}} = 7.02$ Гц, OCH_2CH_3), 1.42 (18H, с., трет-Bu), 2.27 (3H, с., Me (Ar)), 3.95 (2H, мульт., OCH_2CH_3), 7.05 (2H, с., Ar), отнесение пиков в спектре произведено по внутреннему стандарту (TMC, $\delta = 0.00$ ppm).

^{13}C ЯМР (100 МГц, CDCl_3): $\delta = 15.80$ (д., $J_{\text{PC}} = 7.31$ Гц, OCH_2CH_3), 31.86 (с., трет-Bu), 35.83 (с., CH_3 (Ar)), 63.79 (д., $J_{\text{PC}} = 5.12$ Гц, OCH_2CH_3), 127.56 (д., $J_{\text{PC}} = 1.85$ Гц, 3-C), 132.87 (д., $J_{\text{PC}} = 1.46$ Гц, 4-C), 142.25 (д., $J_{\text{PC}} = 3.66$ Гц, 2-C), 146.00 (д., $J_{\text{PC}} = 8.78$ Гц, 1-C).

^{31}P ЯМР (161 МГц, CDCl_3): $\delta = -5.17$.

Синтез ионолэтилфосфата Nd

К 39.41 г (120 ммоль) суспензии тонко измельчённой ионолэтилфосфорной кислоты (см. выше) в 400 мл воды добавили раствор 6.74 г (120 ммоль) КОН в 100 мл воды при перемешивании. После нейтрализации смеси по каплям добавили 10% раствор КОН до слабощелочной реакции и полного растворения кислоты (суммарно 7.86 г щелочи). Затем добавили 2-3 ммоль соляной кислоты до нейтрализации раствора, 500 мл воды, смесь отфильтровали и поместили в двухлитровую колбу, снабжённую механической мешалкой. При перемешивании внесли 16.65 г (38 ммоль) нитрата неодима в 200 мл воды. После 4 ч перемешивания смесь отфильтровали, промыли 4x200 мл воды. Осадок на фильтре растворили в 500 мл бензола, отфильтровали, фильтрат разделили на делительной воронке, органический слой высушили над сульфатом натрия. Бензол упарили в вакууме, остаток растворили в 50 мл гексана, выпавший осадок отфильтровали, промыли 30 мл гексана, высушили в вакууме. Выход 31.74 г (74%).

Синтез ионолэтилфосфата La

К 10.34 г (31.5 ммоль) суспензии тонко измельченной ионолэтилфосфорной кислоты в 100 мл воды добавляли раствор 2.0 г (34.0 ммоль) КОН в 10 мл воды до растворения кислоты и нейтрализации смеси. В полученный раствор при перемешивании внесли 3.71 г (10 ммоль) $\text{LaCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ в 100 мл воды. После 4 ч перемешивания смесь отфильтровали, промыли 3x100 мл воды. Осадок дважды сушили в вакуум-эксикаторе над CaCl_2 , далее в вакууме до постоянного веса. Полученное вещество растворили в 20 мл абс. бензола, упарили до половины объема, и добавили 10 мл абс. пентана. Выпавшие кристаллы отфильтровали, промыли абс. пентаном и высушили в вакууме. Выход 5.1 г (51 %).

^1H ЯМР (400 МГц, CDCl_3): $\delta = 0.48$ (12H, шир. с., OCH_2CH_3), 1.16 (6H, шир. с., OCH_2CH_3), 1.46 (36H, с., трет-Bu), 1.52 (18H, с., трет-Bu), 2.23 (12H, с., CH_3 (Ar)), 2.32 (6H, с., CH_3 (Ar)), 3.68 (8H, шир. с., OCH_2CH_3), 3.99 (4H, шир. с., OCH_2CH_3), 7.02 (8H, с., *m*-H (Ar)), 7.11 (4H, с., *m*-H (Ar)), отнесение пиков в спектре произведено по внутреннему стандарту (TMS, $\delta = 0.00$ ppm).

^{31}P ЯМР (161 МГц, CDCl_3): $\delta = -3.95$ (2P), -14.50 (4P).

Синтез ионолэтилфосфата Y

К 2.07 г (6.3 ммоль) суспензии тонко измельченной ионолэтилфосфорной кислоты в 20 мл воды добавляли раствор 0.40 г (7 ммоль) КОН в 5 мл воды до растворения кислоты и нейтрализации смеси. В полученный раствор при перемешивании внесли 0.61 г (2 ммоль) $\text{YCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ в 10 мл воды. После 4 ч перемешивания смесь отфильтровали, промыли 3x20 мл воды. Осадок дважды сушили в вакуум-эксикаторе над CaCl_2 , далее в вакууме до постоянного веса. Выход 2.11 г (98%). 0.98 г полученного аморфного продукта растворили в 10 мл абс. гексана. Раствор упарили наполовину, выпавшие кристаллы отфильтровали и высушили в вакууме. Выход 0.59 г (60%).

^1H ЯМР (400 МГц, CDCl_3): $\delta = 0.45$ (6H, шир. с., OCH_2CH_3), 0.88 (12H, шир. с., OCH_2CH_3), 1.46 (36H, с., трет-Bu), 1.52 (18H, с., трет-Bu), 2.22 (12H, с., CH_3 (Ar)), 2.30 (6H, с., CH_3 (Ar)), 3.69 (8H, шир. с., OCH_2CH_3), 3.93 (4H, шир. с., OCH_2CH_3), 7.03 (8H, с., *m*-H (Ar)), 7.09 (4H, с., *m*-H (Ar)), отнесение пиков в спектре произведено по внутреннему стандарту (TMS, $\delta = 0.00$ ppm).

^{31}P ЯМР (161 МГц, CDCl_3): $\delta = -1.55$ (2P), -14.42 (4P, т., $J_{\text{P-Y}} = 9.91$ Гц).

Приготовление эфирного раствора диазометана.

К 100 мл диэтилового эфира добавляли 30 мл 40 % водного раствора КОН и смесь охлаждали до 5 °С. Затем при непрерывном охлаждении и взбалтывании в течение 1 – 2 мин добавляли маленькими порциями 10 г хорошо измельченной α -нитрозометилмочевины,

полученной по методике, описанной в [137]. Темно-желтый эфирный слой отделяли, сушили над КОН в течение 3 ч, затем 12 ч над мет. Na.

4.5. Описание установки для синтезов под давлением

Полимеризация в среде CO_2 , CHF_3 , CHClF_2 осуществлялась на установке, изображенной на **рис. 69**. Установка состоит из баллона со сжиженным газом, кранов (фирма «НІР»), прессы для сжатия газов с внутренним объемом 93 мл (фирма «НІР»), датчиков температуры (фирма «ОВЕН»), датчиков давления МС20 (фирма «ОВЕН»), ячейки высокого давления, выполненной из немагнитной нержавеющей стали, с внутренним объемом 80 мл, 70 мл или 52.5 мл (производство отечественное). На **рис. 70** изображен внешний вид ячейки высокого давления.

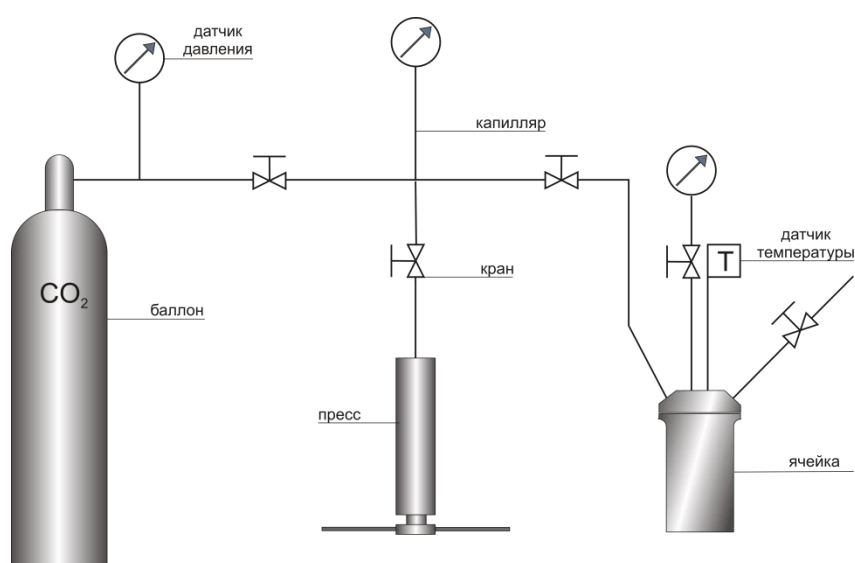


Рис. 69. Схема установки для проведения реакций под высоким давлением.

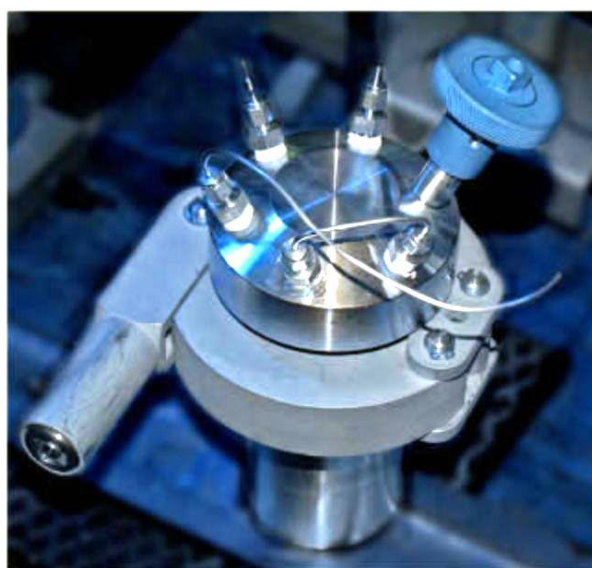


Рис. 70. Ячейка для проведения химических реакций под высоким давлением.

4.6. Полимеризация АН

Гомополимеризация АН в среде CO₂

Для проведения гомополимеризации АН предварительно готовили смесь АН и АИБН, согласно таблице 4 (стр. 46). Из смеси удаляли воздух на вакуумной установке, затем реакционную смесь наливали в ячейку объемом 80 мл, заполненную аргоном. На дно ячейки помещали магнитный якорь, после чего ячейку герметично закрывали. В ячейку при перемешивании закачивали CO₂, поддерживая температуру внутри 24±1 °С, до давления 80 бар. Затем температуру ячейки поднимали до необходимой и поддерживали в течение необходимого количества времени. Затем ячейку охлаждали, удаляли CO₂ через кран и открывали. Полученный продукт представляет плотную белую массу, состоящую из мелкодисперсных частиц. Продукт промывали 2 – 3 раза метанолом при 60 °С, сушили сначала на воздухе, а затем – в вакууме. Конверсию АН определяли гравиметрически.

Двойная сополимеризация АН с МА в среде CO₂

Для проведения сополимеризации АН с МА предварительно готовили смесь 29 мл АН, 0.82 мл МА и 300 мг АИБН (см таблицу 7, стр. 52). Из смеси удаляли воздух на вакуумной установке, затем реакционную смесь наливали в ячейку объемом 80 мл, заполненную аргоном. На дно ячейки помещали магнитный якорь, после чего ячейку герметично закрывали. В ячейку при перемешивании закачивали CO₂, поддерживая температуру внутри 24±1 °С, до давления 80 бар. Затем температуру ячейки поднимали до необходимой и поддерживали в течение необходимого количества времени. Затем ячейку охлаждали, удаляли CO₂ через кран и открывали. Полученный продукт представляет плотную белую массу, состоящую из мелкодисперсных частиц. Продукт промывали 2 раза метанолом при 60 °С, сушили сначала на воздухе, а затем – в вакууме. Конверсию мономеров определяли гравиметрически.

Тройная сополимеризация АН в среде CO₂

Сополимеризация АН с МА и с другими сомономерами (ИК, АК, 1 - 5) осуществлялась аналогично гомополимеризации и сополимеризации, в ячейке объемом 80 мл. Предварительно готовили смесь мономеров и АИБН, из расчета 29 мл АН. Составы смесей указаны в таблице 7 (стр 52).

Гомополимеризация АН в среде CO₂ в присутствии дибензилтритиокарбоната (БТК).

Ячейку объемом 70 мл продували CO₂, помещали в нее магнитный якорь, обезгаженную смесь 4.95 мл АН (7.56×10^{-2} моль) и 14 мг (8.54×10^{-5} моль) АИБН и 0.223 г (7.70×10^{-4} моль) БТК (таблица 9, стр xx), затем ячейку герметично закрывали. В ячейку при перемешивании

закачивали CO₂, поддерживая температуру внутри 24±1 °С, до давления 80 бар, полностью заполняя таким образом ячейку жидкостью. Затем ячейку нагревали до 80 °С, и поддерживали данную температуру внутри в течение 4 ч. После охлаждения ячейки и удаления CO₂, извлекали полимер, промывали дважды метанолом при 60 °С и высушивали сначала на воздухе, затем в вакууме.

Сополимеризация АН с МА и н-бутилитаконом (3) в среде CO₂ в присутствии дибензилтретиокарбоната БТК

Ячейку объемом 80 мл продували CO₂, помещали в нее магнитный якорь, обезгаженную смесь 29 мл АН, 0.83 мл МА, 0.841 г **3**, 300 мг (1.83 ммоль) АИБН и 1.061 г (3.66 ммоль) БТК (таблица 10), затем ячейку герметично закрывали. В ячейку при перемешивании закачивали CO₂, поддерживая температуру внутри 24±1 °С, до давления 80 бар, полностью заполняя таким образом ячейку жидкостью. Затем ячейку нагревали до 65 °С, и поддерживали данную температуру внутри в течение 10 ч. После охлаждения ячейки и удаления CO₂, извлекали полимер, промывали дважды метанолом при 60 °С и высушивали сначала на воздухе, затем в вакууме.

Гомополимеризация АН в ДМСО

В стеклянную ампулу объемом 15 мл помещали магнитный якорь, 9.3 мл ДМСО, 3.0 мл (0.046 моль) АН, 7.5 мг АИБН. Из ампулы откачивали воздух и смесь запаивали в атмосфере аргона. Затем ампулу выдерживали при 70 °С в течение 6 часов, вскрывали, образовавшийся раствор полимера высаживали в воду. Полимер промывали водой, метанолом, затем сушили на воздухе. Выход определяли гравиметрически.

Тройная сополимеризация АН с МА и итаконовыми сомономерами

Синтез сополимеров был осуществлен по следующей методике: в стеклянную ампулу объемом 15 мл помещали магнитный якорь, 9.3 мл ДМСО, 3.0 мл (0.046 моль) АН, 86 мкл МА (9.5×10^{-4} моль), 4.7×10^{-4} моль мономера **1**, **2** или **3**, 7.5 мг АИБН. Из ампулы откачивали воздух и смесь запаивали в атмосфере аргона. Затем ампулу выдерживали при 70 °С в течение 6 часов, вскрывали, образовавшийся раствор полимера высаживали водой. Полимер промывали водой, метанолом, затем сушили на воздухе. Выход определяли гравиметрически.

Метилирования ПАН-сополимеров диазометаном [120].

Для метилирования тройного ПАН-сополимера раствор последнего в DMSO-d₆ объемом 600 – 700 мкл обрабатывали 1 мл свежеприготовленного раствора CH₂N₂ в диэтиловом эфире в

течение 1 мин, затем эфир упаривали на роторном испарителе при 60 °С. Полученный образец анализировали методом ^1H ЯМР.

Исследование растворимости мономеров в реакционной смеси АН - МА - мономер - CO_2

Исследование растворимости мономеров проводилось в оптической ячейке высокого давления, снабженной сапфировыми окнами, датчиками температуры, давления, видеокамерой, с внутренним объемом 5 мл.

Ячейку продували CO_2 , помещали в нее магнитный якорь, обезгаженную смесь 1.81 мл АН, 0.05 мл МА и 4.56 ммоль ИК, АК или соединений 1 - 5. После этого ячейку герметично закрывали. В ячейку при перемешивании закачивали CO_2 , поддерживая температуру внутри 24 ± 1 °С, до давления 80 бар, полностью заполняя таким образом ячейку жидкостью. Затем ячейку нагревали до 65 °С при периодическом перемешивании. АН перед проведением экспериментов не подвергался очистке от ингибитора.

4.7. Полимеризация лактида

Полимеризация DL- и L-лактидов в среде CHF_3 на органических катализаторах 6 - 8

На дно ячейки объемом 52.5 мл помещали магнитный якорь, взвешивали ячейку с якорем с точностью до 0.1 г, продували током CHF_3 , помещали в нее 1.00 г лактида, после чего ячейку герметично закрывали. Затем в ячейку при перемешивании закачивали CHF_3 из баллона и пресса до давления в системе 80 атм, полностью заполняя ее таким образом жидкостью, поддерживая температуру внутри 25 ± 1 °С. После этого ячейку нагревали до 40 °С, давление в системе при этом составляло 155 ± 10 атм. Затем в ячейку, создавая избыточное давление в 250 атм с помощью пресса, впрыскивали раствор катализатора (6.94×10^{-5} моль) и н-бутанола (6.94×10^{-5} моль) в абс. хлористом метиле. Для взятия более точных количеств веществ данный раствор готовился заранее, путем растворения десятикратного избытка реагентов в хлористом метиле, для эксперимента отбиралась десятая часть раствора. При необходимости, температуру ячейки затем поднимали до 80 °С. Через необходимое количество времени (см. таблицу 11, 12) ячейку охлаждали до 30 °С, выпускали CHF_3 через кран. Ячейку открывали, взвешивали, определяя таким образом количество потерянного вместе с CHF_3 мономера (лактид растворим в конденсированном CHF_3). Содержимое ячейки растворяли в абс. хлористом метиле, затем упаривали. Часть раствора использовали для приготовления образцов для анализа методом ЯМР. Конверсию определяли методом ^1H ЯМР с учетом потерь мономера (потери составляли не более 10 %).

Полимеризация DL-лактида в среде CHClF_2 на органических катализаторах 6 - 8

Давление газа над жидким CHClF_2 при комнатной температуре составляет всего 9 атм, поэтому закачивание газообразного CHClF_2 в реакционную ячейку при комнатной температуре с помощью пресса неэффективно. Для заполнения ячейки ее подвергали охлаждению.

На дно ячейки объемом 52.5 мл помещали магнитный якорь, взвешивали ячейку с якорем с точностью до 0.1 г, продували током CHClF_2 , помещали в нее 1.00 г лактида, после чего ячейку герметично закрывали. Затем в ячейку охлаждали в бане с изопропиловым спиртом до $-30\text{ }^\circ\text{C}$, используя жидкий азот. Ячейку ставили на весы, заполняли CHClF_2 , контролируя количество закачанного растворителя постоянным взвешиванием ячейки. Таким образом закачивали 69.0 г CHClF_2 . После этого ячейку нагревали до $40\text{ }^\circ\text{C}$, давление в системе при этом составляло 155 ± 10 атм. Давление CHClF_2 оказалось больше давления CHF_3 при $40\text{ }^\circ\text{C}$. Это объясняется увеличением плотности жидкого CHClF_2 при понижении температуры от комнатной до $-30\text{ }^\circ\text{C}$. Затем в ячейку, создавая избыточное давление CHF_3 250 атм с помощью пресса, впрыскивали раствор катализатора (6.94×10^{-5} моль) и н-бутанола (6.94×10^{-5} моль) в абс. хлористом метиле (таблицы 11, 12). Для взятия более точных количеств веществ данный раствор готовился заранее, путем растворения десятикратного избытка реагентов в хлористом метиле, для эксперимента отбиралась десятая часть раствора. Через 6 ч ячейку охлаждали до $30\text{ }^\circ\text{C}$, выпускали CHClF_2 через кран. Ячейку открывали, взвешивали, определяя таким образом количество потерянного вместе с CHClF_2 мономера. Содержимое ячейки растворяли в абс. хлористом метиле, затем упаривали. Часть раствора использовали для приготовления образцов для анализа методом ЯМР. Конверсию определяли методом ^1H ЯМР с учетом потерь мономера (составили не более 10 %).

Полимеризация лактидов на органических фосфатах Nd, Y, La в толуоле.

Стеклообразную ампулу объемом 15 мл высушивали в вакууме, помещали в нее тефлоновую мешалку, 1.000 г D,L-дилактида (6.9×10^{-3} моль), фосфат металла (6.9×10^{-5} моль), откачивали в вакууме (2×10^{-1} мм рт. ст.), заполняли сухим аргоном, закрывали септой. Затем в ампулу добавляли 4 мл толуола, прикачивали в вакууме и заполняли аргоном. В другой сухой ампуле, закрытой септой, готовили раствор смешением 1.4 мл 1.9 М р-ра Et_3Al в толуоле, 8.6 мл толуола и 0.10 мл изопропанола. После перемешивания в течение трех минут отбирали 0.5 мл этого раствора в ампулу с дилактидом. Ампулу запаивали и помещали в нагретую до необходимой температуры баню на 6 ч. Затем ампулу открывали, для проведения ЯМР-анализа отбирали пробу и растворяли ее в CDCl_3 .

Полимеризация DL-лактида на ионолэтилфосфате La в среде CHF₃.

В ячейку объемом 52.5 мл помещали магнитный якорь, продували ее током CHF₃, помещали в нее 1.00 г DL-лактида, 0.077 г (6.9×10^{-5} моль) ионолэтилфосфата La (**11**). Затем в ячейку помещали заранее приготовленную тонкостенную стеклянную ампулу, содержащую 0.5 мл раствора, приготовленного смешением 1.4 мл 1.9 М р-ра Et₃Al в толуоле, 8.6 мл толуола и 0.10 мл изопропанола. Ячейку герметично закрывали и при перемешивании закачивали CHF₃ из баллона и пресси до давления в системе 80 атм, при этом ампула внутри ячейки разбивалась. После этого ячейку нагревали до 60 °С и поддерживали эту температуру в течение 6 ч. Конверсию лактида определяли методом ¹H ЯМР.

Определение растворимости DL- и L-лактидов в CHF₃ и CHClF₂.

Для определения растворимости лактидов использовалась та же оптическая ячейка, что и для определения растворимости мономеров в сополимеризации АН в среде CO₂.

Ячейку продували CHF₃ или CHClF₂, помещали в нее магнитный якорь, 0.095 мг лактида, герметично закрывали ячейку, заполняли ее CHF₃ с помощью пресси или CHClF₂ при охлаждении. После этого ячейку нагревали до 40 °С при периодическом перемешивании.

6. Список цитируемой литературы

- [1] **Cooper, A. I.** Polymer synthesis and processing using supercritical carbon dioxide [текст] / A. I. Cooper // J. Mater. Chem. - 2000. - V. 10. - P. 207 - 234.
- [2] **Jessop, P. G.** Supercritical Fluids as Media for Chemical Reactions [текст] / P. G. Jessop, W. Leitner // in Chemical Synthesis Using Supercritical Fluids, ed. P. G. Jessop, W. Leitner. - New York, Weinheim, Chichester, Brisbane, Singapore, Toronto: Wiley-VCH. - 1999. - 480 p. - P. 1 - 13.
- [3] **Simon, T.** Experience Curves in the World Polymer industry [текст] / T. Simon // Master Thesis, Utrecht University, Faculty of geosciences. - Netherlands. - 2009. - 44 p. - P. 1 - 2.
- [4] **Kemmere, M. F.** Supercritical Carbon Dioxide for Sustainable Polymer Processes [текст] / M. F. Kemmere // in Supercritical Carbon Dioxide in Polymer Reaction Engineering, ed. M. F. Kemmere, T. Meyer. - Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH. - 2005. - 339 p. - P. 10 - 11.
- [5] **Sin, L. E.** Polylactic Acid. PLA Biopolymer Technology and Applications [текст] / L. T. Sin, A. R. Rahmat, W. A. W. A. Rahman // Elsevier Inc. - 2012. - 341 p. - P. 1 - 149.
- [6] **Geller, B. E.** Chemistry and technology of chemical fibres. Status and prospects for development of polyacrylonitrile fibre production. A review [текст] / B. E. Geller // Fibre Chemistry. - 2002. - V. 34. - No 3. - P. 151 - 161.
- [7] **Dechy-Cabaret, O.** Controlled ring-opening polymerization of lactide and glycolide [текст] / O. Dechy-Cabaret, B. Martin-Vaca, D. Bourissou // Chem. Rev. - 2004. - V. 104. - P. 6147 - 6176.
- [8] **Pang, X.** Polylactic acid (PLA): research, development and industrialization [текст] / X. Pang, X. Zhuang, Zh. Tang, X. Chen // Biotechnol. J. - 2010. - V. 5. - P. 1125 - 1136.
- [9] **Беркович, А. К.** Синтез полимеров на основе акрилонитрила. Технология получения ПАН и углеродных волокон [текст] / А. К. Беркович, В. Г. Сергеев, В. А. Медведев, А. П. Малахо // Москва: Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова, Научно-образовательный центр по нанотехнологиям, Химический факультет, Кафедра химической технологии и новых материалов, Кафедра высокомолекулярных соединений. - 2010. - 63 с. - С. 7 - 9.
- [10] **Устинова, Т. П.** ПАН-волокна: технология, свойства, применение [текст] / Т. П. Устинова, Н. Л. Зайцева // Саратов: СГТУ. - 2002. - 40 с.
- [11] **Shiho, H.** Dispersion Polymerization of Acrylonitrile in Supercritical Carbon Dioxide [текст] /

- H. Shiho, J. M. DeSimone // *Macromolecules*. - 2000. - V. 33. - No 5. - P. 1565 - 1569.
- [12] **Kendall, J. L.** Polymerizations in Supercritical Carbon Dioxide [текст] / J. L. Kendall, D. A. Canelas, J. L. Young, J. M. DeSimone // *Chem. Rev.* - 1999. - V. 99. - No 2. - P. 543 - 563.
- [13] **Zetterlund, P. B.** Controlled/Living Heterogeneous Radical Polymerization in Supercritical Carbon Dioxide [текст] / P. B. Zetterlund, F. Aldabbagh, M. Okubo // *J. Polym. Sci. Polym. Chem.* - 2009. - V. 47. - P. 3711 - 3728.
- [14] **Du, L.** Fluoropolymer synthesis in supercritical carbon dioxide [текст] / L. Du, J. Y. Kelly, G. W. Roberts, J. M. DeSimone // *J. of Supercritical Fluids*. - 2009. - V. 47. - P. 447 - 457.
- [15] **Woods, H. M.** Materials processing in supercritical carbon dioxide: surfactants, polymers and biomaterials [текст] / H. M. Woods, M. M. C. G. Silva, C. Nouvel, K. M. Shakesheff, S. M. Howdle // *J. Mater. Chem.* - 2004. - V. 14. - P. 1663 - 1678.
- [16] **Goodship, V.** Polymer Processing with Supercritical Fluids [текст] / V. Goodship, E.O. Ogur // *Papra Review Reports*. - 2004. - V. 15. - No 8. - 138 p.
- [17] **Варшавский, В. Я.** Углеродные волокна [текст] / В. Я. Варшавский // М.: Варшавский. - 2007. - 500 с. - С. 94 - 98.
- [18] **Schaper, F.** Acrylonitrile Polymerization by Cy_3PCuMe and $(Bipy)_2FeEt_2$ [текст] / F. Schaper, S. R. Foley, R. F. Jordan // *J. Am. Chem. Soc.* - 2004. - V. 126. - No 7. - P. 2114 - 2124.
- [19] **Yang, P.** Is $FeEt_2(2,2'$ -dipyridyl) $_2$ a Ziegler Catalyst for Polymerization of the Polar Monomer Acrylonitrile? [текст] / P. Yang, B. C. K. Chan, M. C. Baird // *Organometallics*. - 2004. - V. 23. - No 11. - P. 2752 - 2761.
- [20] **Yao, Y.** Efficient polymerization of acrylonitrile catalyzed by divalent lanthanide complex/sodium phenolate systems [текст] / Y. Yao, Q. Shen, L. Zhang // *Chinese Sci. Bull.* - 2001. - V. 46. - No 17. - P. 1443 - 1445.
- [21] **Simitzis, J. C.** Chapter 8. Polyacrylonitrile [текст] / J. C. Simitzis // in *Handbook of Thermoplastics*, ed. Olagoka Olabisi. - New York: Marcel Dekker, Inc. - 1997. - 1080 p - P. 180 - 181.
- [22] **Johnson, H. D.** Synthesis, Characterization, Processing and Physical Behavior of Melt-Processible Acrylonitrile Co- and Terpolymers for Carbon Fibers: Effect of Synthetic Variables on Copolymer Structure [текст] / H. D. Johnson // Thesis Submitted to the Faculty of the Virginia Polytechnic Institute and State University in partial fulfillment of the requirements for

- the degree of Masters of Science in Macromolecular Science and Engineering. - Blacksburg, Virginia. - 2006. - 108 p.
- [23] **Morgan, P.** Carbon Fibers and their Composites [текст] / P. Morgan // Boca Raton, London, New York, Singapore: Taylor & Francis Group. 2005. - 1131 p. - P. 121 - 147, 185 - 258.
- [24] **Gupta, A. K.** Acrylic Precursors for Carbon Fibers [текст] / A. K. Gupta, D. K. Paliwal, P. Bajaj // J. Macromol. Sci. Polymer Rev. - 1991. - V. 31. - No 1. - P. 1 - 89.
- [25] **Huang, X.** Fabrication and Properties of Carbon Fibers [текст] / X. Huang // Materials. - 2009. - V. 2. - P. 2369 - 2403.
- [26] **Wade, B.** Chapter 3. Polymerization [текст] / B. Wade, R. Knorr // in Acrylic Fiber Technology and Applications, ed. J. C. Masso. - New York: Marcel Dekker. 1995. - 408 p. - P. 37.
- [27] **Matyjaszewski, K.** Handbook of Radical Polymerization [текст] / K. Matyjaszewski, T. P. Davis // Hoboken: John Wiley and Sons Inc. - 2002. - 920 p. - P. 83.
- [28] **Zhang, C.** Preparation of ultrahigh molecular weight polyacrylonitrile and its terpolymers [текст] / C. Zhang, R. D. Gilbert, R. E. Fornes // J. Appl. Polym. Sci. - 1995. - V. 58. - No 11. - P. 2067 - 2075
- [29] **Симамура, С.** Углеродные волокна [текст] / С. Симамура, А. Синдо, К. Коцука, Н. Цутияма, Т. Сато, Е. Ито, К. Икэгами, К. Ямада, А. Сакамото, Ё. Ватанабэ, Х. Такэда, Т. Исикава, В. Сасаки, Я. Абэ // ред. С. Симамура, перевод с японоского Ю. М. Товмасына, ред. Э. С. Зеленского - М.: Мир. - 1987. - 304 с. - С. 30 - 36.
- [30] **Каданцева, А. И.** Углеродные волокна [текст] / А. И. Каданцева, В. А. Тверской // учебное пособие. - М.: МИТХТ имени М. В. Ломоносова. 2008. -55 с.
- [31] **Frank, E.** Carbon Fibers: Precursors, Manufacturing, and Properties [текст] / E. Frank, F. Hermanutz, M. R. Buchmeiser // Macromol. Mater. Eng. - 2012. - V. 297. - P. 493 - 501.
- [32] **Rahaman, M. S. A.** A review of heat treatment on polyacrylonitrile fiber [текст] / M. S. A. Rahaman, A. F. Ismail, A. Mustafa // Polym. Degrad. Stab. - 2007. - V. 92. - P. 1421 - 1432.
- [33] **Sun, T.** Mass DSC/TG and IR Ascertained Structure and Color Change of Polyacrylonitrile Fibers in Air/Nitrogen During Thermal Stabilization [текст] / T. Sun, Y. Hou, H. Wang // J. Appl. Polym. Sci. - 2010. - V. 118. - P. 462 - 468.

- [34] **Quyang, Q.** Mechanism and kinetics of the stabilization reactions of itaconic acid-modified polyacrylonitrile [текст] / Q. Ouyang, L. Cheng, H. Wang, K. Li // Polym. Degrad. Stab. - 2008. - V. 93. - P. 1415 - 1421.
- [35] **Tsai, J. S.** The effect of molecular-weight on the cross-section and properties of polyacrylonitrile precursor and resulting carbon-fiber [текст] / J. S. Tsai, C. H. Lin // J. Appl. Polym. Sci. - 1991. - V. 42. - P. 3045 - 3050.
- [36] **Tsai, J. S.** Effect of cross-section evenness for polyacrylonitrile precursor on the properties of carbon-fiber [текст] / J. S. Tsai, C. J. Wu // J. Mater. Sci. Lett. - 1993. - V. 12. - P. 411 - 413.
- [37] **Tsai, J. S.** Effect of cross-section of polyacrylonitrile fiber on carbon fiber properties [текст] / J. S. Tsai // Sampe J. - 1994. - V. 30. - P. 51 - 55.
- [38] **Пат. США US2010/0003515**, МПК C08F120/44, D01F9/12, D02G3/02. Polyacrylonitrile polymer, method of producing the same, method of producing precursor fiber used for producing carbon fiber, carbon fiber and method of producing the same [текст] / Tanaka, F., Endo, M., Okoshima, Y.; заявитель Toray Industries Inc; заявл. 15.10.2007; опубл. 07.01.2010.
- [39] **Ju, A.** Effect of comonomer structure on the stabilization and spinnability of polyacrylonitrile copolymers [текст] / A. Ju, Sh. Guang, H. Xu // Carbon. - 2013. - V. 54. - P. 323.
- [40] **Пат. КНР CN101413153**, МПК C08F2/38, C08F220/44, C08F222/16, C08F4/04, D01F6/38, D01F9/22. Chain-structure-uniform acrylonitrile binary copolymer spinning solution and preparation method thereof [текст] / Li, Y., Li, B., Zhang, G. Liu, X., Bai, Y; заявитель CHANGCHUN APPLIED CHEMISTRY; заявл. 04.12.2008; опубл. 22.04.2009.
- [41] **Chen, Q.** Preparation and Study of Acrylonitrile/ β -methylhydrogen Itaconic Copolymer [текст] / Q. Chen, G. Zhang, X. Liu, Y. Xi, Y. Li, Y. Liu // Hecheng Xianwei. - 2010. - V. 39. - P. 27.
- [42] **Пат. КНР 101158060A**, МПК C08F220/44, C08F4/04, D01F6/38. Acrylonitrile-based binary copolymer spinning solution for carbon fiber precursor and its preparation [текст] / Li, Y., Zhang, G., Li, B., Bai, Y., Liu, X., Yang, Zh.; заявитель CHANGCHUN APPLIED CHEMISTRY; заявл. 20.11.2007, опубл. 09.04.2008.
- [43] **Beckman, E. J.** Supercritical and near-critical CO₂ in green chemical synthesis and processing [текст] / E. J. Beckman // J. of Supercritical Fluids. - 2004. - V. 28. - P. 121 - 191.

- [44] **Okubo, M.** Production of polyacrylonitrile particles by precipitation polymerization in supercritical carbon dioxide [текст] / M. Okubo, S. Fujii, H. Maenaka, H. Minami // *Colloid Polym. Sci.* - 2003. - V. 281. - P. 964 - 972.
- [45] **Teng, X.-R.** Molecular Weight and Spinnability of Polyacrylonitrile Produced by Precipitation Polymerization in Supercritical CO₂ [текст] / X.-R. Teng // *J. Appl. Polym. Sci.* - 2003. - V. 87. - P. 1393 - 1398.
- [46] **Teng, X.-R.** Molecular Weight Distribution of Polyacrylonitrile Produced in Supercritical CO₂ [текст] / X. R. Teng, H. L. Shao, X. C. Hu // *J. Appl. Polym. Sci.* - 2002. - V. 86. - P. 2338 - 2341.
- [47] **Yang, Y.** Dispersion Copolymerization of Acrylonitrile-Vinyl Acetate in Supercritical Carbon Dioxide [текст] / Y. Yang, Q. Dong, Z. Wang, C. Shen, Z. Huang, H. Zhu, T. Liu, C. P. Hu // *J. Appl. Polym. Sci.* - 2006. - V. 102. - P. 5640 - 5648.
- [48] **Yeo, S. D.** Copolymerization of Acrylonitrile with Methyl Methacrylate and 2-Chlorostyrene in Supercritical CO₂ [текст] / S. D. Yeo, E. Kiran. // *Macromolecules.* - 2004. - V. 37. - No 22. - P. 8239 - 8248.
- [49] **Shen, Q.** Surface properties of poly(acrylonitrile) (PAN) precipitation polymerized in supercritical CO₂ and the influence of the molecular weight [текст] / Q. Shen, Q. F. Gu, J. F. Hu, X. R. Teng, Y. F. Zhu // *J. Colloid Interface Sci.* - 2003. - V. 267. - P. 333 - 336.
- [50] **Teng, X.-R.** Study on the Stereoregularity of Polyacrylonitrile Produced by Precipitation Polymerization in Supercritical CO₂ [текст] / X. R. Teng, X. C. Hu, H. L. Shao // *Polym. J.* - 2002. - V. 34. - No 7. - P. 534 - 538.
- [51] **Drumright, E.** Polylactic Acid Technology [текст] / E. Drumright, P. R. Gruber, D. E. Henton // *Adv. Mater.* - 2000. - V. 12. - No 23. - P. 1841 - 1846.
- [52] **Vert, M.** Aliphatic Polyesters: Great Degradable Polymers That Cannot Do Everything [текст] / M. Vert // *Biomacromolecules.* - 2005. - V. 6. - P. 538 - 546.
- [53] **Gupta, A. P.** New emerging trends in synthetic biodegradable polymers – Polylactide: A critique [текст] / A. P. Gupta, V. Kumar // *Eur. Polym. J.* - 2007. - V. 43. - P. 4053 - 4074.
- [54] **Mecking, S.** Nature or Petrochemistry? — Biologically Degradable Materials [текст] / S. Mecking // *Angev. Chem. Int. Ed.* - 2004. - V. 43. - P. 1078 - 1085.

- [55] **Albertsson, A.-Ch.** Recent developments in ring opening polymerization of lactones for biomedical applications [текст] / A.-Ch. Albertsson, I. K. Varma // *Biomacromolecules*. - 2003. - V. 4. - P. 1466 - 1486.
- [56] **Ikada, Y.** Biodegradable polyesters for medical and ecological applications [текст] / Y. Ikada, H. Tsuji // *Macromol. Rapid Commun.* - 2000. - V. 21. - P. 117 - 132.
- [57] **Ren, J.** Biodegradable poly(lactic acid): synthesis, modification, processing and applications [текст] / J. Ren // Verlag, Berlin, Heidelberg: Tsinghua University Press, Beijing and Springer - 2010. - 302 p. - P. 4 - 32.
- [58] **Mehta, R.** Synthesis of Poly(Lactic Acid): A Review [текст] / R. Mehta, V. Kumar, H. Bhunia, S. N. Upadhyay // *J. Macromol. Sci. Polymer Rev.* - 2005. - V. 45. - No 4. - P. 325 - 349.
- [59] **Jacobsen, S.** Polylactide (PLA) - A New Way of Production [текст] / S. Jacobsen, Ph. Degee, H. G. Fritz, Ph. Dubois, R. Jerome // *Polym. Eng. Sci.* - 1999. - V. 39. - No 7. - P. 1311 - 1319.
- [60] **Kamber, N. E.** Organocatalytic Ring-Opening Polymerization [текст] / N. E. Kamber, W. Jeong, R. M. Waymouth, R. C. Pratt, B. G. G. Lohmeijer, J. L. Hedrick // *Chem. Rev.* - 2007. - V. 107. - No 12. - P. 5813 - 5840.
- [61] **Hofman, A.** Structure of active species in the cationic polymerization of β -propiolactone and ϵ -caprolactone [текст] / A. Hofman, R. Szymanski, S. Slomkowski, S. Penczek // *Makromol. Chem.* - 1984. - V. 185. - No 4. - P. 655 - 667.
- [62] **Platel, R. H.** Biocompatible Initiators for Lactide Polymerization [текст] / R. H. Platel, L. M. Hodgson, Ch. K. Williams // *Polymer Rev.* - 2008. - V. 48. - No 1. - P. 11 - 63.
- [63] **Ajellal, N.** Metal-catalyzed immortal ring-opening polymerization of lactones, lactides and cyclic carbonates [текст] / N. Ajellal, J.-F. Carpentier, C. Guillaume, S. M. Guillaume, M. Helou, V. Poirier, Y. Sarazin, A. Trifonov // *Dalton. Trans.* - 2010. - V. 39. - P. 8363 - 8376.
- [64] **Wu, J.** Recent developments in main group metal complexes catalyzed [текст] / initiated polymerization of lactides and related cyclic esters [текст] / J. Wu, T.-L. Yu, Ch.-T. Chen, Ch.-Ch. Lin // *Coord. Chem. Rev.* - 2006. - V. 250. - P. 602 - 626.
- [65] **Ovitt, T. M.** Stereochemistry of Lactide Polymerization with Chiral Catalysts: New Opportunities for Stereocontrol Using Polymer Exchange Mechanisms [текст] / T. M. Ovitt, G. W. Coates // *J. Am. Chem. Soc.* - 2002. - V. 124. - No 7. - P. 1316 - 1326.

- [66] **Chisholm, M. H.** Concerning the ring-opening polymerization of lactide and cyclic esters by coordination metal catalysts [текст] / M. H. Chisholm // Pure Appl. Chem. - 2010. - V. 82. - No 8. - P. 1647 - 1662.
- [67] **Nomura, N.** Stereoselective ring-opening polymerization of a racemic lactide by using achiral salen- and homosalen-aluminum complexes [текст] / N. Nomura, R. Ishi, Y. Yamamoto, T. Kondo // Chem. Eur. J. - 2007. - V. 13. - P. 4433–4451.
- [68] **Lim, L.-T.** Processing technologies for poly(lactic acid) [текст] / L.-T. Lim, R. Auras, M. Rubino // Prog. Polym. Sci. - 2008. - V. 33 - P. 820 - 852.
- [69] **Coudane, J.** More about the Stereodependence of DD and LL Pair Linkages during the Ring-Opening Polymerization of Racemic Lactide [текст] / J. Coudane, C. Ustariz-Peyret, G. Schwach, M. Vert // J. Polym. Sci. Polym. Chem. - 1997. - V. 35. - P. 1651 - 1658.
- [70] **Chisholm, M. H.** Microstructure of Poly(lactide). Phase-Sensitive HETCOR Spectra of Poly(*meso*-lactide), Poly(*rac*-lactide), and Atactic Poly(lactide) [текст] / M. H. Chisholm, S. S. Iyer, D. G. McCollum, M. Pagel, U. Werner-Zwanziger // Macromolecules. - 1999. - V. 32. - No 4. - P. 963 - 973.
- [71] **Zell, M. T.** Unambiguous Determination of the ¹³C and ¹H NMR Stereosequence Assignments of Polylactide Using High-Resolution Solution NMR Spectroscopy [текст] / M. T. Zell, B. E. Padden, A. J. Paterick, K. A. M. Thakur, R. T. Kean, M. A. Hillmyer, E. J. Munson // Macromolecules. - 2002. - V. 35. - No 20. - P. 7700 - 7707.
- [72] **Zhang, L.** Phosphazene Bases: A New Category of Organocatalysts for the Living Ring-Opening Polymerization of Cyclic Esters [текст] / L. Zhang, F. Nederberg, R. C. Pratt, R. M. Waymouth, J. L. Hedrick, Ch. G. Wade // Macromolecules. - 2007. - V. 40. - No 12. - P. 4154 - 4158.
- [73] **Lohmeijer, B. G. G.** Guanidine and Amidine Organocatalysts for Ring-Opening Polymerization of Cyclic Esters [текст] / B. G. G. Lohmeijer, R. C. Pratt, F. Leibfarth, J. W. Logan, D. A. Long, A. P. Dove, F. Nederberg, J. Choi, Ch. Wade, R. M. Waymouth, J. L. Hedrick // Macromolecules. - 2006. - V. 39. - No 25. - P. 8574 - 8583.
- [74] **Pratt, R. C.** Triazabicyclodecene: A Simple Bifunctional Organocatalyst for Acyl Transfer and Ring-Opening Polymerization of Cyclic Esters [текст] / R. C. Pratt, B. G. G. Lohmeijer, D. A. Long, R. M. Waymouth, J. L. Hedrick // J. Am. Chem. Soc. - 2006. - V. 128. - No 14. - P. 4556 - 4557.

- [75] **Zhang, L.** Organocatalytic Stereoselective Ring-Opening Polymerization of Lactide with Dimeric Phosphazene Bases [текст] / L. Zhang, F. Nederberg, J. M. Messman, R. C. Pratt, J. L. Hedrick, Ch. G. Wade // *J. Am. Chem. Soc.* - 2007. - V. 129. - No 42. - P. 12610 - 12611.
- [76] **Bourissou, D.** Controlled Cationic Polymerization of Lactide [текст] / D. Bourissou, B. Martin-Vaca, A. Dumitrescu, M. Graullier, F. Lacombe // *Macromolecules.* - 2005. - V. - 38. - No 24. - P. 9993 - 9998.
- [77] **Csihony, S.** Single-Component Catalyst/Initiators for the Organocatalytic Ring-Opening Polymerization of Lactide [текст] / S. Csihony, D. A. Culkin, A. C. Sentman, A. P. Dove, R. M. Waymouth, J. L. Hedrick // *J. Am. Chem. Soc.* - 2005. - V. 127. - No 25. - P. 9079 - 9084.
- [78] **Kricheldorf, H. R.** Polylactones, 8. Mechanism of the cationic polymerization of L,L-dilactide [текст] / H. R. Kricheldorf, R. Dunsing // *Makromol. Chem.* - 1986. - V. 187. - No 11. - P. 1611 - 1625.
- [79] **Kricheldorf, H. R.** Polylactones, 11. Cationic copolymerization of glycolide with L,L-dilactide [текст] / H. R. Kricheldorf, I. Kreiser // *Makromol. Chem.* - 1987. - V. 188. - No 8. - P. 1861 - 1873.
- [80] **Nederberg, F.** New Paradigms for Organic Catalysts: The First Organocatalytic Living Polymerization [текст] / F. Nederberg, E. F. Connor, M. Möller, T. Glauser, J. L. Hedrick // *Angew. Chem. Int. Ed.* - 2001. - V. 40. - No 14. - P. 2712 - 2715.
- [81] **Dove, A. P.** Thiourea-Based Bifunctional Organocatalysis: Supramolecular Recognition for Living Polymerization [текст] / A. P. Dove, R. C. Pratt, B. G. G. Lohmeijer, R. M. Waymouth, J. L. Hedrick // *J. Am. Chem. Soc.* - 2005. - V. 127. - No 40. - P. 13798 - 13799.
- [82] **Koeller, S.** Ring-Opening Polymerization of L-Lactide Efficiently Triggered by an Amido-Indole. X-ray Structure of a Complex between L-Lactide and the Hydrogen-Bonding Organocatalyst [текст] / S. Koeller, J. Kadota, A. Deffieux, F. Peruch, S. Massip, J.-M. Léger, J.-P. Desvergne, B. Biba // *J. Am. Chem. Soc.* - 2009. - V. 131. - No 42. - P. 15088 - 15089.
- [83] **Pratt, R. C.** Exploration, Optimization, and Application of Supramolecular Thiourea-Amine Catalysts for the Synthesis of Lactide (Co)polymers [текст] / R. C. Pratt, B. G. G. Lohmeijer, D. A. Long, P. N. Pontus Lundberg, A. P. Dove, H. Li, Ch. G. Wade, R. M. Waymouth, J. L. Hedrick // *Macromolecules.* - 2006. - V. 39. - No 23. - P. 7863-7871.
- [84] **Ganapathy, H. S.** Ring-opening polymerization of L-lactide in supercritical carbon dioxide using PDMS based stabilizers [текст] / H. S. Ganapathy, H. S. Hwang, Y. T. Jeong, W.-K. Lee, K. T. Lim // *Eur. Polym. J.* - 2007. - V. 43. - P. 119 - 126.

- [85] **Urbanczyk, L.** Synthesis of polylactide/clay nanocomposites by in situ intercalative polymerization in supercritical carbon dioxide [текст] / L. Urbanczyk, F. Ngoundjo, M. Alexandre, C. Jérôme, C. Detrembleur, C. Calberg // *Eur. Polym. J.* - 2009. - V. 45. - P. 643 - 648.
- [86] **Blakey, I.** Controlled polymerisation of lactide using an organo-catalyst in supercritical carbon dioxide [текст] / I. Blakey, A. Yu, S. M. Howdle, A. K. Whittaker, K. J. Thurecht // *Green Chem.* - 2011. - V. 13. - P. 2032 - 2037.
- [87] **Hile, D. D.** Ring-opening precipitation polymerization of poly(D,L-lactide-co-glycolide) in supercritical carbon dioxide [текст] / D. D. Hile, M. V. Pishko // *Macromol. Rapid Commun.* - 1999. - V. 20 No 10. - P 511 - 514.
- [88] **Bratton, D.** Suspension Polymerization of L-Lactide in Supercritical Carbon Dioxide in the Presence of a Triblock Copolymer Stabilizer [текст] / D. Bratton, M. Brown, S. M. Howdle // *Macromolecules.* - 2003. - V. 36. - No 16. - P. 5908 - 5911.
- [89] **Prabowo, B.** Copolymerization of L-Lactide and ϵ -Caprolactone in Supercritical Fluid [текст] / B. Prabowo, D. H. Choi, S. H. Kim // *Macromol. Res.* - 2009. - V. 17. - No 8. - P. 575 - 579.
- [90] **Pack, J. W.** High Molecular Weight Poly(L-lactide) and Its Microsphere Synthesized in Supercritical Chlorodifluoromethane [текст] / J. W. Pack, S. H. Kim, S. Y. Park, Y.-W. Lee, Y. H. Kim // *Macromolecules.* - 2003. - V. 36. - No 20. - P. 7884 - 7886.
- [91] **Pack, J. W.** Kinetic and Mechanistic Studies of L-Lactide Polymerization in Supercritical Chlorodifluoromethane [текст] / J. W. Pack, S. H. Kim, S. Y. Park, Y.-W. Lee, Y. H. Kim // *Macromolecules.* - 2003. - V. 36. - No 24. - P. 8923 - 8930.
- [92] **Pack, J. W.** Effects of Pressure and Temperature on the Kinetics of L-Lactide Polymerization in Supercritical Chlorodifluoromethane [текст] / J. W. Pack, S. H. Kim, S. Y. Park, Y.-W. Lee, Y. H. Kim // *Macromolecules.* - 2004. - V. 37 - No 10. - P. 3564 - 3568.
- [93] **Пат. США US6913826B2**, МПК C08G63/08, C08G63/64, C08G63/688, C08G63/78, C08G63/81, C08G63/82, C08G63/88, C08L101/16, (IPC1-7): B32B21/02, C08G63/82. Biodegradable polyester polymer and method for preparing the same using compressed gas [текст] / Lee, Y.-W., Kim, S. H., Kim, Y. H., Lim, J. S., Park, J. M., Pack, J. W.; заявитель KOREA INST SCI & TECH; заявл. 08.10.2002; опубл. 05.07.2005.
- [94] **Lim, J. S.** Cloud Points of Poly(L-lactide) in HCFC-22, HFC-23, HFC-32, HFC-125, HFC-143a, HFC-152a, HFC-227ea, Dimethyl Ether (DME), and HCFC-22 + CO₂ in the

- Supercritical State [текст] / J. S. Lim, J.-Y. Park, Ch. H. Yoon, Y.-W. Lee, K.-P. Yoo // J. Chem. Eng. Data. - 2004. - V. 49. - No 6. - P. 1622 - 1627.
- [95] **Lee, B.-Ch.** Effect of Solvent Composition and Polymer Molecular Weight on Cloud Points of Poly(L-lactide) in Chlorodifluoromethane + Carbon Dioxide [текст] / B.-Ch. Lee // J. Chem. Eng. Data. - 2003. - V. 48. - No 4. - P. 774 - 777.
- [96] **Kuk, Y.-M.** High-Pressure Phase Behavior of Poly(D,L-lactide) in Chlorodifluoromethane, Difluoromethane, Trifluoromethane, and 1,1,1,2-Tetrafluoroethane [текст] / Y.-M. Kuk, B.-Ch. Lee // J. Chem. Eng. Data. - 2002. - V. 47. - No 3. - P. 575 - 581.
- [97] www.airliquide.com
- [98] **Kissinger, H. E.** Reaction kinetics in differential thermal analysis [текст] / H. E. Kissinger // Anal. Chem. - 1957. - V. 29. - P. 1702 - 1706.
- [99] **Ozawa, T.** New method of analyzing thermogravimetric data [текст] / T. Ozawa // Bull. Chem. Soc. Jpn. - 1965. - V. 38. - P. 1881 - 1886.
- [100] **Moad, G.** Living free radical polymerization with reversible addition – fragmentation chain transfer (the life of RAFT) [текст] / G. Moad, J. Chiefari, B. Chong, J. Krstina, R. Mayadunne, A. Postma, E. Rizzardo, S. H. Thang // Polym. Int. - 2000. - V. 49. - P. 993 - 1001.
- [101] **Moad, G.** Living Radical Polymerization by the RAFT Process - A First Update [текст] / G. Moad, E. Rizzardo, S. H. Thang // Aust. J. Chem. - 2006. - V. 59. - P. 669 - 692.
- [102] **Braunecker, W. A.** Controlled/living radical polymerization: Features, developments, and perspectives [текст] / W. A. Braunecker, K. Matyjaszewsk // Prog. Polym. Sci. - 2007. - V. 32. - P. 93 - 146.
- [103] **Moad, G.** Radical addition-fragmentation chemistry in polymer synthesis [текст] / G. Moad, E. Rizzardo, S. H. Thang // Polymer. - 2008. - V. 49. - P. 1079 - 1131.
- [104] **Destarac, M.** Controlled Radical Polymerization: Industrial Stakes, Obstacles and Achievements [текст] / M. Destarac // Macromol. React. Eng. - 2010. - V. 4. - P. 165 - 179.
- [105] **Ji, B. C.** Effect of Low-Temperature Solution Polymerization Conditions of Acrylonitrile on the Molecular Characteristics of Polyacrylonitrile [текст] / B. C. Ji, H. S. Lee, N. S. Yoon, S. S. Han, W. S. Yoon, J. Lee, W. S. Lyoo // Intern. J. Polymeric Mater. - 2000. - V. 46. - P. 423 - 434.

- [106] **Sun, T.** Mass DSC/TG and IR Ascertained Structure and Color Change of Polyacrylonitrile Fibers in Air/Nitrogen During Thermal Stabilization [текст] / T. Sun, Y. Hou, H. Wang // J. Appl. Polym. Sci. - 2010. - V. 118. - P. 462 - 468.
- [107] **Byun, H. S.** A Study on Phase Behaviour of CO₂-Acetonitrile and CO₂-Acrylonitrile System at High Pressure [текст] / H. S. Byun, Y. S. Kim, J. K. Im // J. of the Korean Ind. & Eng. Chemistry. - 1998. - V. 9. - No 6. - P. 924 - 929.
- [108] **Wu, X.-P.** Thermo-chemical reactions and structural evolution of acrylamide-modified polyacrylonitrile [текст] / X.-P. Wu, X.-L. Zhang, Ch.-X. Lu, L.-Ch. Li // Chinese J. Polym. Sci. - 2010. - V. 28. - No 3. - P. 367 - 376.
- [109] **Bajaj, P.** Solution Polymerization of Acrylonitrile with Vinyl Acids in Dimethylformamide [текст] / P. Bajaj, K. Sen, S. H. Bahrami // J. Appl. Polym. Sci. - 1996. - V. 59. - P. 1539 - 1550.
- [110] **Cui, Ch.** The Degradation and Prestabilization of Acrylonitrile Copolymers [текст] / Ch. Cui, L. Yu, Ch. Wang // J. Appl. Polym. Sci. - 2010. - V. 117. - P. 1596 - 1600.
- [111] **Yusof, N.** Polyacrylonitrile/Acrylamide-Based Carbon Fibers Prepared Using a Solvent-Free Coagulation Process: Fiber Properties and Its Structure Evolution During Stabilization and Carbonization [текст] / N. Yusof, A.F. Ismail // Polym. Eng. Sci. - 2012. - V. 360. - P. 360 - 366.
- [112] **Kakida, H.** Mechanism and Kinetics of Stabilization Reaction of Polyacrylonitrile and Related Copolymers II. Relationships between Isothermal DSC Thermograms and FT-IR Spectral Changes of Polyacrylonitrile in Comparison with the Case of Acrylonitrile/Methacrylic Acid Copolymer [текст] / H. Kakida, K. Tashiro // Polymer J. - 1997. - V. 29. - No 4. - P. 353 - 357.
- [113] **Kakida, H.** Mechanism and Kinetics of Stabilization Reaction of Polyacrylonitrile and Related Copolymers III. Comparison among the Various Types of Copolymers as Viewed from Isothermal DSC Thermograms and FT - IR Spectral Changes [текст] / H. Kakida, K. Tashiro // Polymer J. - 1997. - V. 29. - No 7. - P. 557 - 562.
- [114] **Kakida, H.** Mechanism and Kinetics of Stabilization Reaction of Polyacrylonitrile and Related Copolymers IV. Effect of Atmosphere on Isothermal DSC Thermograms and FT - IR Spectral Changes durin Stabilization Reaction of Acrylonitrile/Methacrylic Acid Copolymer [текст] / H. Kakida, K. Tashiro // Polymer J. - 1998. - V. 30. - No 6. - P. 463 - 469.

- [115] **Medina-Castillo, A. L.** Micrometer and Submicrometer Particles Prepared by Precipitation Polymerization: Thermodynamic Model and Experimental Evidence of the Relation between Flory's Parameter and Particle Size [текст] / A. L. Medina-Castillo, J. F. Fernandez-Sanchez, A. Segura-Carretero, A. Fernandez-Gutierrez // *Macromolecules*. - 2010. - V. 43. - No 13. - P. 5804 - 5813.
- [116] **Cooper, A. I.** Synthesis of Highly Cross-Linked Polymers in Supercritical Carbon Dioxide by Heterogeneous Polymerization [текст] / A. I. Cooper, W. P. Hems, A. B. Holmes // *Macromolecules*. - 1999. - V. 32. - No 7. - P. 2156 - 2166.
- [117] **Cooper, A. I.** Synthesis of cross-linked polymer microspheres in supercritical carbon dioxide [текст] / A. I. Cooper, W. P. Hems, A. B. Holmes // *Macromolecular Rapid Communications*. - 1998. - V. 19. - No 7. - P. 353 - 357.
- [118] **Dong, H.** Well-Defined High-Molecular-Weight Polyacrylonitrile via Activators Regenerated by Electron Transfer ATRP [текст] / H. Dong, W. Tang, K. Matyjaszewski // *Macromolecules*. - 2007. - V. 40. - No 9. - P. 2974 - 2977.
- [119] **Liu, X. H.** Dibenzyl trithiocarbonate mediated reversible addition-fragmentation chain transfer polymerization of acrylonitrile [текст] / X. H. Liu, G. B. Zhang, X. F. Lu, J. Y. Liu, Y. S. Li // *J. Polym. Sci. Polym. Chem.* - 2006. - V. 44. - No 1. - P. 490 - 498.
- [120] **Cudero, M. J. C.** Synthesis of polyesters as binders for deinkable inks. V. Structural analysis of the polyesterification between *o*-phthalic anhydride and trimethylolpropane in bulk at 165°C by high resolution ¹³C and ¹H nuclear magnetic resonance [текст] / M. J. C. Cudero, M. M. C. López-González, J. M. Barrales-Rienda // *Polym. Int.* - 1997. - V. 44. - No 1. - P. 61 - 77.
- [121] **Garcia-Rubio, L. H.** Bulk polymerization of acrylonitrile. I. An experimental investigation of the kinetics of the bulk polymerization of acrylonitrile [текст] / L. H. Garcia-Rubio, A. E. Hamielec // *J. Appl. Polym. Sci.* - 1979. - V. 23. - P. 1397 - 1411.
- [122] **Dayal, U.** Determination of Mark-Houwink constants for polystyrene and polyacrylonitrile terpolymers [текст] / U. Dayal // *J. Appl. Polym. Sci.* - 1992. - V. 45. - P. 119 - 123.
- [123] **Kawai, T.** Analysis of intrinsic viscosity data on polyacrylonitrile in various solvents [текст] / T. Kawai, E. Ida // *Kolloid-Zeitschrift und Zeitschrift für Polymere*. - 1963. - V. 194. - No 1. - P. 40 - 49.
- [124] **Bercea, M.** Solution Properties of Ultrahigh-Molecular-Weight Polymers. 21. Conformational Characteristics of Poly(Methyl Methacrylate) [текст] / M. Bercea, C. Ioan, S. Morariu, S. Ioan B. C. Simionescu // *Polym - Plast Technol.* - 1998. - V. 37. - No 3. - P. 285 - 294.

- [125] Polymer Handbook [текст] / Ed. J. Brandrup, E.H. Immergut, E.A. Crulke // New York: Wiley - 2003. - 2336 p.
- [126] **Henton, D. E.** Polylactic Acid Technology [текст] / D. E. Henton, P. Gruber, J. Lunt, J. Randall // in Natural Fibers, Biopolymers, and Biocomposites, Ed. A. K. Mohanty, M. Misra, L. T. Drzal, CRC Press. - 2005 - 896 p. - P. 545.
- [127] **Seidel, H.** Über eine allgemein anwendbare Methode zur Darstellung von Chloriden der organischen Säuren [текст] / H. Seidel, J. Bittner // Monatshefte fuer Chemie. - 1901. - V. 22. - P. 415 - 442.
- [128] **Baker, B.** AN ANTIMALARIAL ALKALOID FROM HYDRANGEA. XI. SYNTHESIS OF 3-[β -KETO- γ -(3- AND 4-HYDROXYMETHYL-2-PYRROLIDYL)PROPYL]- 4-QUINAZOLONES [текст] / B. Baker, R. Schaub, J. Williams // J. Org. Chem. - 1952. - V. 17. - P. 116 - 131.
- [129] **Barnett J.** The Polarographic Estimation of Steroid Hormones 2. POLAROGRAPHY OF RELATED -STEROID HYDRAZONES [текст] / J. Barnett, F. Morris // Biochemical Journal. - 1946. - V. 40. - P. 450 - 453.
- [130] **Barroso-Bujans, F.** Synthesis of water soluble copolymers carrying long-chain (C-12 to C-30) aliphatic moieties [текст] / F. Barroso-Bujans, M. Yazdani-Pedram, H. Frey, R. Martínez // Macromolecular Chemistry and Physics. - 2011. - V. 212. - No 15 - P. 1648 - 1653.
- [131] Пат. США US 5679688A1, МПК А61К 31/47, С07D 215/14. Quinaldoyl-amine derivatives of oxo-and hydroxy-substituted hydrocarbons [текст] / Grobelny; заявитель Narhex Limited, Wanchai, Hong Kong; заявл. 11.03.1992; опубл. 16.09.1993.
- [132] **Zilkha, A.** Syntheses of Amide Derivatives of DL- β -Carboxy- γ -aminobutyric Acid [текст] / A. Zilkha, U. Golik // J. Org. Chem. - 1963. - V. 28. - P. 2007 - 2009.
- [133] **Черникова, Е. В.** КОНТРОЛИРУЕМАЯ РАДИКАЛЬНАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ СТИРОЛА И *n*-БУТИЛАКРИЛАТА В ПРИСУТСТВИИ ТРИТИОКАРБОНАТОВ [текст] / Е. В. Черникова, П. С. Терпугова, Е. С. Гарина, В. Б. Голубев // Высокомолек. соед. А. - 2007. - Т. 49. - № 2. - С. 208 - 221.
- [134] **Matsumura, N.** Preparation and Characterization of 6-Substituted 1,8-diazabicyclo[5.4.0]undec-7-ene [текст] / N. Matsumura, H. Nishiguchi, M. Okada, Sh. Yoneda // Journal of Heterocyclic Chemistry. - 1986. - V. 23. - No 3. - P. 885 - 887.

- [135] **Kim, M.** Reversible, Solid State Capture of Carbon Dioxide by Hydroxylated Amidines [текст] / M. Kim, J.-W. Park // Chem. Commun. - 2010. - V. 46. - P. 2507 - 2509.
- [136] **Usachev, S.** Convenient Preparation of Bicyclic Guanidines [текст] / S. Usachev, A. Gridnev // Synth. Commun. - 2011. - V. 41. - No 24. - P. 3683 - 3688.
- [137] **Ардт, Ф.** Нитрозометилмочевина [текст] / Ф. Ардт, К. Ноллер, С. Либерман // Синтезы органических препаратов. Ч.2. ред. Блэтт Перевод с англ. А. Ф. Платэ, ред. Б. А. Казанский - М. - 1949 - 655 с. - С. 373.

Благодарности

Автор выражает глубокую признательность доктору химических наук Крутько Дмитрию Петровичу (Московский Государственный Университет имени М. В. Ломоносова, химический факультет) за помощь в интерпретации спектров ЯМР ряда полученных соединений, а также за ценные рекомендации по проведению экспериментов ЯМР.

Автор благодарен кандидату химических наук Багрову Владимиру Владимировичу (Московский Государственный Университет имени М. В. Ломоносова, химический факультет) за помощь в осуществлении синтеза ряда соединений в рамках настоящей работы.

Автор благодарит кандидата химических наук Тимашева Петра Сергеевича (Институт Проблем Лазерных и Информационных Технологий РАН, г. Троицк) за проведение сканирующей электронной микроскопии (SEM) полученных полимеров.

Автор признателен кандидату химических наук Тавторкину Александру Николаевичу (Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН) и доктору химических наук Черниковой Елене Вячеславовне (Московский Государственный Университет имени М. В. Ломоносова, химический факультет) за проведение анализа полученных полимеров методом ГПХ.

Автор выражает благодарность инженеру А.К. Кишонкову (Институт Проблем Лазерных и Информационных Технологий, г. Троицк), а также коллективу производственной компании ООО «ИПК ЛИК» (г. Москва) за помощь в разработке и изготовлении специального оборудования для проведения химических реакций под высоким давлением.

Искреннюю благодарность автор приносит своим руководителям: доктору химических наук Нифантьеву Илье Эдуардовичу и доктору химических наук Леменовскому Дмитрию Анатольевичу за научное руководство при выполнении настоящей работы.