

На правах рукописи



Вишневецкий Дмитрий Викторович

**Мультиблок-сополимеры: синтез в условиях полимеризации с
обратимой передачей цепи и свойства**

02.00.06 – высокомолекулярные соединения, химические науки

Диссертация
на соискание ученой степени
кандидата химических наук

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

СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	1
Глава 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР	
1.1. Основные полимеризационные методы получения блок-сополимеров	6
1.1.1 Полимеризация по механизму обратимого ингибирования с использованием нитроксиллов	7
1.1.2 Полимеризация с переносом атома	11
1.1.3 Полимеризация с обратимой передачей цепи по механизму присоединения фрагментации для синтеза блок-сополимеров	15
1.2. Полимеризация по механизму обратимой передачи цепи	19
1.2.1 Механизм полимеризации с обратимой передачей цепи	20
1.2.2 Выбор агента обратимой передачи цепи	21
1.2.3 Особенности полимеризации в присутствии дитиобензоатов	23
1.2.4 Особенности полимеризации в присутствии тритиокарбонатов	25
1.2.5 Модификация тиокарбонильной группы	28
1.3 Методы получения мультиблок-сополимеров	31
1.4 Поведение блок-сополимеров в неселективных растворителях	34
1.4.1 Конформация блок-сополимеров в неселективных растворителях	36
1.5 Постановка задачи	39
Глава 2. Экспериментальная часть	
2.1 Исходные вещества и их очистка	41
2.2 Синтез полимерных агентов обратимой передачи цепи	42
2.3 Синтез блок-сополимеров	
2.3.1 Синтез блок-сополимеров на основе полистирола и поли(н-бутилакрилата)	
2.3.1.1 Синтез в присутствии дитиобензоатов	45
2.3.1.2 Синтез в присутствии тритиокарбонатов	46
2.3.2 Синтез амфифильных блок-сополимеров	
2.3.2.1 Синтез блок-сополимеров стирола, н-бутилакрилата и акриловой кислоты	47
2.3.2.2 Синтез блок-сополимеров н-бутилакрилата и акриловой кислоты	48
2.3.2.3 Синтез триблок-сополимера стирола и акриловой кислоты в присутствии БТК	49
2.3.2.4 Гидролиз блок-сополимеров	49
2.4 Удаление дитиобензоатной и тритиокарбонатной групп	50
2.5 Анализ полимеров методом гель-проникающей хроматографии	50

2.6 Анализ полимеров методом ИК-спектроскопии	50
2.7 Анализ полимеров методом ЯМР-спектроскопии	51
2.8 Исследование термостойкости полимеров методом дериватографии	51
2.9 Исследование полимеров методом дифференциальной сканирующей калориметрии	52
2.10 Исследование поведения блок-сополимеров в органических растворителях методом динамического светорассеяния	52
2.11 Турбидиметрическое титрование полимеров.....	53
2.12 Оценка стерической энергии исходных, промежуточных и конечных продуктов реакции обратимой передачи цепи	53
2.13 Изучение диаграмм фазового состояния.....	54
Глава 3. Результаты и их обсуждение	
3.1 Влияние природы мономера и “уходящей” группы в симметричном тритиокарбонате на положение тритиокарбонатной группы в макромолекуле	55
3.2 Синтез мультиблок-сополимеров стирола, n- и трет-бутилакрилата и акриловой кислоты	
3.2.1 Монофункциональные дитиобензоаты для синтеза мультиблок-сополимеров стирола и n-бутилакрилата	79
3.2.2 Монофункциональные тритиокарбонаты для синтеза мультиблок-сополимеров	85
3.2.3 Бифункциональные тритиокарбонаты для синтеза мультиблок-сополимеров	86
3.2.3.1 Синтез мультиблок-сополимеров стирола и n-бутилакрилата	87
3.2.3.2 Амфифильные блок-сополимеры стирола, n-бутилакрилата и акриловой кислоты	92
3.3 Поведение блок-сополимеров в массе и растворе	102
3.3.1 Свойства блок-сополимеров стирола и n-бутилакрилата в массе	103
3.3.2 Свойства амфифильных блок-сополимеров стирола, n-бутилакрилата и акриловой кислоты в массе	113
3.3.3 Поведение блок-сополимеров в растворе	118
3.3.3.1 Двухкомпонентные АВ-блок-сополимеры	122
3.3.3.2 Трехкомпонентные АВС-блок-сополимеры	123
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	133
ВЫВОДЫ	139
СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ	140
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....	141

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы. В настоящее время наблюдается возрастающий интерес к линейным блок-сополимерам, сочетающим в себе свойства несовместимых компонентов, разных по химической природе, фазовому состоянию и свойствам. В твердой фазе их используют в качестве термопластичных эластомеров, для совмещения несмешивающихся гомополимеров и матриц для получения функциональных и композиционных материалов с заданной микроструктурой и пористостью. В жидких средах они имеют большой потенциал применения как эффективные загустители и структурообразователи, абсорбенты, наноконтейнеры и нанореакторы для химических и биомедицинских технологий. Основным свойством блок-сополимеров, обуславливающим весь комплекс их уникальных характеристик, является способность химически разнородных блоков к пространственному разделению – микросегрегации, т.е. формированию микрофаз, что делает их уникальными материалами, сочетающими свойства индивидуальных компонентов в отличие от статистических сополимеров, в которых эти свойства усредняются. При этом задача управления свойствами блок-сополимерных материалов сводится к регулированию степени сегрегации блоков, размеров и морфологии образующихся наноструктур. Разработка методов контролируемого синтеза блок-сополимеров с заданной длиной и последовательностью блоков в условиях радикальной полимеризации является актуальной проблемой.

Степень разработанности темы. В последние два десятилетия был достигнут заметный прогресс в области направленного синтеза ди- и триблок-сополимеров методами контролируемой радикальной полимеризации, и в частности, полимеризацией с обратимой передачей цепи (ОПЦ) по механизму присоединения–фрагментации, и изучения их свойств. Однако к моменту постановки работы этот метод не применялся к синтезу мультиблок-сополимеров (с количеством блоков более трех); открытым оставался вопрос и о сохранении активности ОПЦ-агентов в таком многостадийном синтезе. Естественно, что влияние количества блоков и последовательности их соединения на физико-химические свойства мультиблок-сополимеров также было неизвестно.

В связи с этим актуальным является разработка методов контролируемого синтеза мультиблок-сополимеров методом ОПЦ-полимеризации, изучение механизма их образования, исследование их поведения в неселективных и селективных растворителях и сравнения со свойствами аналогичных ди- и триблок-сополимеров.

Цель настоящей работы заключалась в исследовании закономерностей образования блок-сополимеров на основе стирола, *n*-бутилакрилата (БА) и акриловой кислоты (АК) с разной последовательностью их соединения в цепи в условиях ОПЦ-полимеризации, и сравнительном изучении влияния состава и структуры мультиблок-сополимеров на их физико-химические свойства.

Выбор мономеров обусловлен как задачами их дальнейшего применения (блок-сополимеры стирола и *n*-бутилакрилата являются перспективными материалами для использования в качестве чувствительных к давлению адгезивов), так и задачами фундаментального исследования агрегативного поведения макромолекул трехкомпонентных амфифильных блок-сополимеров в неселективных растворителях и возможностями его регулирования.

Для достижения поставленной цели необходимо было решить следующие **задачи:**

1) Изучить влияние природы мономера и ОПЦ-агента, последовательности введения мономеров в синтез на возможность получения мультиблок-сополимеров с контролируемыми молекулярно-массовыми характеристиками.

2) Исследовать влияние длины и последовательности соединения блоков на физико-химические свойства полученных блок-сополимеров: растворимость в различных растворителях, термостойкость, способность к микрофазовой сегрегации в массе и неселективном растворителе.

Научная новизна работы

Впервые осуществлен синтез узкодисперсных пента- и гептаблок-сополимеров стирола и БА, амфифильных пентаблок-сополимеров стирола, БА и АК. Показано, что для исследованных блоков характерна сегрегация в твердой фазе и при наличии трех несовместимых блоков в одной цепи – сегрегация в неселективном растворителе. При этом установлено, что:

– эффективность ОПЦ-агента (дитиобензоата и тритиокарбоната) сохраняется независимо от числа стадий его использования в синтезе блок-сополимеров;

– симметричные тритиокарбонаты более предпочтительны в синтезе мультиблок-сополимеров, т.к. позволяют получать продукт с меньшим числом стадий, высоким выходом и заданными молекулярно-массовыми характеристиками;

– при использовании симметричного тритиокарбоната положением тритиокарбонатной группы в полимерной цепи можно управлять, варьируя условия синтеза и химическую природу мономера; экспериментальные результаты хорошо согласуются с теоретическим расчетом;

– термостойкость блок-сополимеров стирола и БА определяется последовательностью соединения блоков с тритиокарбонатной группой;

– независимо от числа блоков блок-сополимеры стирола и БА имеют только одну температуру стеклования, тогда как триблок-сополимеры стирола и АК, БА и АК, а так же мультиблок-сополимеры стирола, БА и АК – две температуры стеклования;

– амфифильные мультиблок-сополимеры на основе стирола, БА и АК склонны к образованию агрегатов в ДМФА, ТГФ и 1,4-диоксане.

Теоретическая значимость работы обоснована тем, что установлено влияние природы мономера и симметричного ОПЦ-агента на строение мультиблок-сополимеров. Наличие в мультиблок-сополимере трех химически разнородных блоков приводит к сегрегации даже в неселективных растворителях. Полученные результаты важны для разработки теоретических основ предсказания свойств мультиблок-сополимеров в массе (температурных переходов, физико-механических свойств и т.д.) и их сопоставления со смесями полимеров.

Практическая значимость работы. Практическая ценность работы заключается в разработке методик синтеза узкодисперсных блок-сополимеров с разным числом и последовательностью блоков на основе стирола, алкилакрилатов и акриловой кислоты с применением ОПЦ-полимеризации. Узкодисперсные мультиблок-сополимеры стирола и БА, полученные методом ОПЦ-полимеризации могут быть использованы в качестве адгезивов и компатибилизаторов.

Методология и методы диссертационного исследования основаны на использовании комплексного подхода к решению поставленных в диссертации задач, заключающегося в применении набора современных экспериментальных и теоретических методов исследования для определения физико-химических свойств образующихся гомо- и блок-сополимеров, изучения их молекулярно-массовых характеристик, состава, термостабильности, агрегативного поведения в растворе. В работе применяли следующие методы исследования: гель-проникающую хроматографию, различные варианты ИК-спектроскопии, ЯМР-спектроскопию, термогравиметрический анализ, дифференциальную сканирующую калориметрию, турбидиметрическое титрование, метод динамического светорассеяния, метод молекулярной механики и др.

Положения, выносимые на защиту:

- 1) Влияние химической природы ОПЦ-агента и мономера на механизм образования гомо- и блок-сополимеров.
- 2) Симметричные тритиокарбонаты – эффективные ОПЦ-агенты для получения мультиблок-сополимеров различного строения.
- 3) Влияние химической природы и строения цепи блок-сополимера на термостойкость, температуру стеклования и самоорганизацию в растворителях различной полярности.

Личное участие автора являлось основополагающим на всех этапах работы и состояло в постановке цели исследования, разработке экспериментальных и теоретических подходов при выполнении эксперимента и обобщении полученных результатов.

Апробация работы. Основные результаты работы были представлены на российских и международных конференциях: «Ломоносов 2011», «Ломоносов 2013» (МГУ, Москва), «Химия и технология полимерных и композиционных материалов 2012» (ИМЕТ РАН, Москва), «Полимеры 2014» (МГУ, Москва), II Всероссийская конференция «Успехи химической физики» (Черноголовка, 2013), International Symposiums «Molecular Mobility and Order in Polymer Systems» (St. Petersburg, 2011), «Molecular Order and Mobility in Polymer Systems» (St. Petersburg, 2014), Baltic Polymer Symposium (Latvia, 2012; Lithuania, 2013), 8th International Conference on Nanostructured Polymers and Nanocomposites (Germany, 2014).

Степень достоверности результатов проведенных исследований подтверждается публикацией научных результатов диссертационной работы в четырех научных статьях, опубликованных в рецензируемых научных журналах, определенных Высшей аттестационной комиссией, из них три статьи опубликованы в рецензируемом научном журнале, индексируемом по базам Scopus и Web of Science. Кроме того, достоверность подтверждается соответствием авторских результатов данным, представленным в независимых источниках по тематикам, посвященным синтезу и свойствам мультиблок-сополимеров, когда такое соответствие является обоснованным.

Глава 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

1.1. Основные полимеризационные методы получения блок-сополимеров

Создание и развитие концепции синтеза блок-сополимеров связано с открытием Шварцем в 1956 г. живой анионной полимеризации [1, 2]. Под термином «живая» полимеризация подразумевается, что все полимерные цепи растут вплоть до исчерпания мономера, а реакции обрыва и передачи цепи отсутствуют. Если все цепи возникли одновременно и растут в течение одинакового периода времени, то полученный полимер характеризуется узким молекулярно-массовым распределением. Шварц обнаружил, что при анионной полимеризации стирола полимерные цепи росли до тех пор, пока весь мономер не израсходовался, и цепи продолжали свой рост при добавлении новой порции другого мономера. Добавление другого типа мономера приводило к образованию блок-сополимера. Позднее, для синтеза блок-сополимеров стали использовать другие методы живой полимеризации: полимеризацию с раскрытием цикла [3, 4] и катионную живую полимеризацию [5, 6], координационно-ионную полимеризацию с использованием катализаторов Циглера-Натта [7], и позднее с использованием металлоценовых катализаторов, которые в основном применяются для синтеза полиолефинов [8]. Однако эти подходы имеют ряд существенных недостатков; самый главный из них это высокая чувствительность даже к крайне низким концентрациям примесей, таким как например влага и кислород воздуха, а также применимость к узкому кругу мономеров. Тем не менее, они нашли широкое применение в промышленном синтезе ряда блок-сополимеров на основе полиэтилена и полипропилена, полиэтиленоксида и полипропиленоксида бутадиен-стирольные каучуки, АБС-пластики и т.д. [9].

В начале 1980-х с открытием контролируемой радикальной полимеризации, в частности инифертеров (соединений, одновременно выполняющих функцию инициатора, агента передачи и/или обрыва цепи), были предприняты новые попытки синтезировать блок-сополимеры уже в рамках радикальных процессов [10-16]. В качестве инифертеров могут использоваться дитиокарбаматы, замещенные тетраарилэтаны, тиурам- и ксантогендисульфиды, дисульфиды, фталимиды и др. Однако в большинстве случаев из-за низкой эффективности

макроинифертеров (медленное инициирование, медленный обмен) наблюдался плохой контроль молекулярно-массовых характеристик полученных блок-сополимеров.

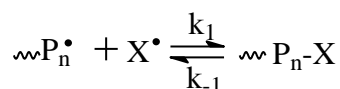
В 1983 г. появилась серия работ Вебстера с сотр. о полимеризации с переносом группы (group transfer polymerization), которая является по сути разновидностью реакции присоединения по Михаэлю [17]. В качестве инициатора чаще всего используют кетенсилительный ацеталь, а катализаторами обычно выступают кислоты Льюиса. Данный тип полимеризации в основном используют для гомо- и блок-сополимеризации метакриловых мономеров, в том числе и с объемными заместителями, в мягких условиях – комнатная температура. Однако недостаток – это узкий круг мономеров, в основном метакрилаты.

Последние два десятилетия дали мощный толчок развитию новых методов контролируемой радикальной полимеризации, которые дали возможность исследователям синтезировать блок-сополимеры различной химической природы в относительно мягких условиях. Среди наиболее активно используемых для синтеза блок-сополимеров вариантов контролируемой (или псевдоживой) радикальной полимеризации можно выделить три подхода: 1) обратимое ингибирование (обратимый обрыв) [18]; 2) полимеризация с переносом атома [19, 20]; 3) вырожденная передача цепи и полимеризация по механизму присоединения-фрагментации (RAFT) или ОПЦ¹ [21, 22]. Рассмотрим их подробнее.

1.1.1 Полимеризация по механизму обратимого ингибирования с использованием нитроксидов

Механизм обратимого ингибирования состоит в обратимой реакции растущих радикалов $\sim P_n^\bullet$ с низкомолекулярными малоактивными или стабильными радикалами X^\bullet [18]:

¹ В иностранной литературе для обозначения этого процесса используется термин RAFT (reversible addition-fragmentation chain transfer, т.е. обратимая передача цепи по механизму присоединения-фрагментации). Переход от обычной радикальной полимеризации к псевдоживой (независимо от конкретного механизма) принципиально связан с появлением в ее механизме обратимых стадий. Это вообще является основной отличительной чертой псевдоживых процессов. Присоединение и фрагментация, отмеченные в англоязычном названии RAFT, и есть две стороны одного обратимого процесса – передачи цепи. Поэтому мы в работе используем русскоязычную аббревиатуру ОПЦ – обратимая передача цепи – что, на наш взгляд, подчеркивает основную черту процесса (обратимость) и однозначно характеризует его механизм – передача цепи. Вместе с тем, используемое нами название рассматриваемого процесса по своей структуре подчеркивает его родство с другим псевдоживым процессом – полимеризацией по механизму обратимого обрыва.



В результате этой реакции образуется аддукт $\sim P_n-X$ с лабильной концевой связью, которая может разрываться в ходе процесса с регенерацией тех же радикалов $\sim P_n^\bullet$ и X^\bullet . Вследствие низкой стационарной концентрации радикалов роста их квадратичный обрыв подавляется. Наличие лабильной концевой связи позволяет использовать синтезированные полимеры в качестве макроинициаторов в синтезе блок-сополимеров. При этом важно, чтобы концевая связь макрорадикала с нитроксидом оставалась лабильной в ходе всего процесса иначе возможно протекание побочных реакций обрыва и передачи цепи и образование гомополимера.

В качестве стабильных радикалов широко используются нитроксилы [23-25], которые при определенных условиях могут обратимо ингибировать полимеризацию. Описано три основных способа проведения контролируемой полимеризации в условиях обратимого ингибирования нитроксилами. Первый – с использованием в качестве инициаторов алкоксиаминов, которые при высокой температуре распадаются на нитроксил и активный радикал [23]. Второй способ проведения полимеризации в присутствии нитроксидов заключается во введении стабильных радикалов в систему мономер – инициатор [24, 25]. Достоинством этого метода является высокая скорость инициирования и реинициирования, вследствие чего основной процесс полимеризации протекает в режиме пост-эффекта, когда все макромолекулы растут в одинаковых условиях. Третий способ – использование спиновых ловушек [26, 27]. При полимеризации стирола и его производных, метилметакрилата, 4-винилпиридина, N-винилпирролидона в условиях обратимого ингибирования получают полимеры с узким молекулярно-массовым распределением и контролируемой молекулярной массой [24-30].

Синтез АВ диблок-сополимеров. Полимеризацией с использованием нитроксидов был осуществлен контролируемый синтез диблок-сополимеров стирола и его производных [31, 32]. Например, для синтеза полистирол-блок-поли(4-ацетоксистирола) вначале проводили полимеризацию стирола под действием перекиси бензоила (ПБ) в качестве инициатора, 2,2,6,6-тетраметилпиперидин-N-оксил (ТЕМПО) в качестве стабильного радикала,

камфорсерной кислоты как ускорителя процесса при 130 °С. Полученный макроинициатор использовали в полимеризации 4-ацетоксистирола. Блок-сополимеры винилбензил хлорида (ВБХ) и стирола были получены полимеризацией ВБХ с использованием системы ПБ/ТЕМПО и на второй стадии полимеризацией стирола. Аналогичным образом синтезировали диблок-сополимер на основе полистирола и статистического сополимера стирола и акрилонитрила [33]. Кроме того, был получен похожий блок-статистический сополимер, но в качестве второго блока выступал статистический сополимер стирола и акриловой кислоты. В качестве стабильного радикала при этом использовали нитроксил SG1 (диэтилфософоно-2,2-диметил)пропил нитроксил) [34]. Узкодисперсный поли(н-бутилакрилат)-блок-полистирол также синтезировали с использованием SG1 нитроксила и ДАК как инициатора [35]. При обратном порядке введения мономеров в полимеризацию также был получен блок-сополимер, но с высоким значением коэффициента полидисперсности и высоким содержанием (до 20 %) макроинициатора – полистирола. По мнению авторов, это связано с разной лабильностью концевой связи и скоростью взаимодействия радикалов роста с “чужим” мономером. При использовании другого нитроксила – 4-оксо-ТЕМПО [36, 37] наблюдалась обратная ситуация – эффективный синтез диблок-сополимера при использовании полистирола в качестве макроинициатора и неэффективный – при использовании поли(н-бутилакрилата).

В работе [38] был предложен синтетический подход для получения диблок-сополимеров на основе диенов со стиролом, акрилатами или метакрилатами. Для этого вначале получали аддукт на основе стирола и 2,2,5-триметил-4-фенил-3-азагексан-3-нитроксила, который далее был использован для гомополимеризации трет-бутилакрилата или стирола, а на второй стадии в блок-сополимеризацию вовлекали изопрен.

Диблок-сополимеры на основе стирола и 2-винилпиридина синтезировали с использованием систем ДАК/ТЕМПО или ПБ/ТЕМПО [39].

Использование полимеризации с участием нитроксидов дало возможность синтезировать блок-сополимеры, содержащие в своем составе сегменты жидкокристаллических полимеров, получение которых методом ионной полимеризации затруднено вследствие высокой чувствительности боковых групп

жидкого кристалла к атакам растущего активного центра. Типичный пример синтеза таких объектов – диблок-сополимер на основе параацетоксистирила и [(4'-метоксифенил)-4-оксибензоат]-6-гексил-(4-винилбензоат) в качестве жидкокристаллического сегмента [40].

Также методом обратимого ингибирования были синтезированы цвиттерионные блок-сополимеры на основе поли(4-стирол сульфонат натрия) и поли(4-диметиламиностирола) [41]. Инициатором служила система ТЕМПО/ $K_2S_2O_8$, реакцию проводили в смешанном растворителе этиленгликоль/вода (3/1) при 120 °С.

Синтез АВА триблок-сополимеров. АВА-триблок-сополимеры на основе 4-ацетоксистирила в качестве А-блока и стирола в качестве В-блока были получены с использованием системы ПБ/ТЕМПО/камфоросерная кислота при 130 °С [37]. На первой стадии проводили гомополимеризацию 4-ацетоксистирила, затем полученный макроинициатор вовлекали в полимеризацию стирола и полученный диблок-сополимер полимеризовали с новой порцией 4-ацетоксистирила. Триблок-статистические сополимеры на основе стирола как А-блока и статистического сополимера стирола и акриловой кислоты как В-блока были получены с использованием нитроксила SG1 в качестве стабильного радикала [34].

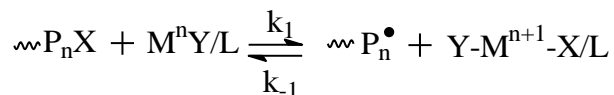
Синтез ABC триблок-сополимеров. Такие блок-сополимеры были получены с использованием системы ПБ/ТЕМПО/камфоросерная кислота при 130 °С [37]. Сначала проводили гомополимеризацию 4-ацетоксистирила, затем выделенный макроинициатор вовлекали в полимеризацию стирола и наконец, полученный диблок-сополимеров полимеризовали с метилметакрилатом. Вследствии трудностей в полимеризации метилметакрилата данным методом, конверсия третьего блока была низкой – около 10 % даже после 24 ч полимеризации.

Таким образом, псевдоживая радикальная полимеризация по механизму обратимого ингибирования позволяет контролируемо синтезировать блок-сополимеры в основном линейного строения, однако имеет ряд недостатков. Первый из них связан с довольно высокими температурами полимеризации 100–150 °С, которые необходимы для активного распада полимерных аддуктов с нитроксидом и реиницирования полимеризации. Второй – это длительное время полимеризации (в среднем 24–72 ч). Третий – ограниченный круг мономеров, с

радикалами роста которых может обратимо реагировать ингибитор. И наконец, в ряде случаев даже в таком ограниченном круге мономеров данный метод является не универсальным, когда речь заходит о синтезе блок-сополимеров желаемой заданной последовательности блоков, т.е. порядок введения мономеров в полимеризацию играет существенную роль. Несмотря на это, данные проблемы в ряде случаев удается решить используя экзотические алициклические нитроксилы, или нитроксил SGI и его производные, однако методики синтеза таких соединений находятся в закрытом доступе, цены на мировом рынке относительно высокие, а их продажа в РФ не осуществляется.

1.1.2 Полимеризация с переносом атома

Настоящий метод был предложен в 1995 году Kato [20] и развит Матиашевским [19]. Он основан на известной в органической химии реакции Хараша: взаимодействии галогенидов переходных металлов с алкилгалогенидами. В результате такой реакции образуется алкильный радикал, который в среде мономера способен участвовать в реакциях роста цепи. Таким образом, в системе устанавливается динамическое равновесие между “живыми” и “спящими” цепями:



В качестве металлокомплексов обычно используют бипиридилные и другие хелатные комплексы Cu (I), трифенилфосфин Ru (II), карбонилы Fe (II) или Ni (II) и др. Этот метод широко применяется для контролируемого синтеза полиакрилатов и полиметакрилатов [42, 43]. При полимеризации стирола и других мономеров контроль над молекулярной массой и молекулярно-массовым распределением значительно хуже.

Существенно больший круг различных блок-сополимеров был получен этим методом благодаря его большей универсальности по отношению к мономерам [44]. Однако, как в случае и полимеризации по механизму обратимого ингибирования, два фундаментальных критерия должны выполняться для получения желаемых блок-сополимеров. Первый – это функциональность концевой группы цепи, например концевая группа первого блока должна быть полностью функционализирована (например, подходящим атомом галогена), чтобы иметь возможность инициировать полимеризацию второго мономера. Второй – более

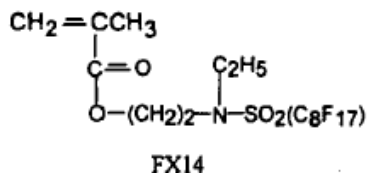
быстрая скорость инициирования второго мономера по сравнению со скоростью его роста. Например, если в качестве макроинициатора использовать ПММА в полимеризации акрилатов, то образуется узкодисперсный блок-сополимер, тогда как при проведении реакции в обратном порядке полиакрилат малоэффективен как макроинициатор полимеризации ММА [44]. Позднее было выяснено, что основную роль в этом процессе играет природа атома галогена как в составе переходного металла, так и у исходного алкилгалогенида [45].

Вследствии того, что каталитические системы в полимеризации с переносом атома в ее классическом варианте чрезвычайно чувствительны к кислороду воздуха, в дальнейшем для смягчения условий проведения синтеза было разработано много модификаций классического подхода: ICAR-ATRP, ARGET-ATRP, SARA-ATRP, eATRP и т.д. (ATRP – atom transfer radical polymerization – полимеризация с переносом атома) [46-54]. Данные методы так же были направлены на решение проблемы регенерации Cu(I) в исходной каталитической системе, возможности снижения концентрации каталитической системы.

Синтез АВ диблок-сополимеров. В работах [55-58] описано получение блок-сополимеров ПММА-блок-поли(н-бутилакрилат), ПММА-блок-полистирол, ПММА-блок-поли(метилакрилат), полиметилакрилат-блок-поли(н-бутилакрилат), полистирол-блок-поли(н-бутилакрилат) с использованием Ni, Cu, Fe, Ru галогеновых систем и инициатора 2-бромпропионата. Блок-сополимеры на основе 2-триметилсилилоксиэтилакрилата и н-бутилакрилата были синтезированы с использованием CuBr/N,N,N',N'',N'''-пентаметилдиэтилентриамина и метил-2-бромпропионата [59]. При этом когда н-бутилакрилат полимеризовали первым, то конечный блок-сополимер характеризовался более широким молекулярно-массовым распределением, что является признаком более медленной активации растущих цепей, чем при обратном введении мономеров в полимеризацию.

Амфифильные узкодисперсные диблок-сополимеры с гидрофобными блоками полистирола, полиметилакрилата или ПММА и гидрофильного блока поли(диметиламиноэтилметакрилата) были синтезированы с помощью 1-фенилэтилбромид (для полистирола) или пара-толуолсульфонил хлорида (для акрилатов)/CuCl/бипиридил на первой стадии и CuCl/1,1,4,7,10,10-гексаметилтриэтилентетрамина на второй стадии [60].

Данный метод оказался пригоден и для синтеза фтор-содержащих блок-сополимеров [61]. В начале получали полистирол или ПММА с участием 2-бромпропионата, CuCl и пентаметилдиэтиленстриамина, а затем эти макроинициаторы вводили в полимеризацию фторированного мономера FX14:



Диблок-сополимеры гликополимера на основе 3-О-метакрилол-1,2:5,6-ди-О-изопротилдиен-D-глюкофуранозы для потенциального применения в биомедицине синтезировали с использованием в качестве макроинициатора – полистирола (CuBr/4,4'-ди-н-гептил-2,2'-бипиридин и 1-фенилэтид бромид, 110 °C).

Метод полимеризации с переносом атома не применим для синтеза полимеров, содержащих кислотные группы, например полиакриловая и полиметакриловая кислоты. Поэтому вначале получают блок-сополимеры на основе предшественников (чаще трет-бутилакрилата), а затем целевой продукт – их химической модификацией [62].

Также трудности возникают при использовании этого метода к получению блок-сополимеров, содержащих гидроксиэтилметакрилат вследствие протекания реакции передачи цепи на мономер. Тем не менее, удалось получить амфифильные блок-сополимеры ПММА-блок-поли(гидроксиэтилметакрилат) на основе макроинициатора (ПММА) с концевой группой Cl и активатора CuCl/бипиридил в смеси 1-пропанол / метилэтилкетон (30/70, v/v) при 60 °C [63].

Еще более нетривиальной задачей является полимеризация с переносом атома 4-винилпиридина из-за сильного координационного связывания атомом азота пиридинового цикла атомом металла каталитической системы. И в этом случае амфифильный блок-сополимер ПММА-блок-поли(4-винилпиридин) с коэффициентом полидисперсности 1.35 удалось получить с использованием макроинициатора ПММА-Cl и активатора CuCl/трис [(2-(диметиламино)этил) амина в растворе ДМФА [64].

Синтез АВА триблок-сополимеров. ПММА-блок-поли(н-бутилакрилат)-блок-ПММА и ПММА-блок-поли(диметиламиноэтилметакрилат)-блок-ПММА были получены с помощью бифункционального инициатора (1,2-бис(2-

бромпропионилокси)этана) в две стадии последовательным введением сначала н-бутилакрилата или диметиламиноэтилметакрилата, а затем ММА. Синтез в обратной последовательности также оказался успешным и был получен триблок-сополимер с центральным ПММА блоком и концевыми блоками поли(диметиламиноэтилметакрилата) с коэффициентом полидисперсности ниже 1.30 [44].

Хуже контроль молекулярно-массовых характеристик наблюдался при синтезе триблок-сополимеров на основе 2-триметилсилилоксиэтилакрилата и н-бутилакрилата с тем же бифункциональным инициатором 1,2-бис(2-бромпропионилокси)этаном [59]. Полученные продукты характеризовались коэффициентами полидисперсности около 1.8.

Амфифильные симметричные триблок-сополимеры на основе полистирола как центрального блока, и концевых блоков полиакриловой кислоты, были получены в три стадии: 1) гомополимеризация трет-бутилакрилата, 2) введение полученного макроинициатора в полимеризацию со стиролом, 3) добавление новой порции трет-бутилакрилата к полученному диблок-сополимеру. Далее осуществлялся исчерпывающий гидролиз блоков поли(трет-бутилакрилата) [44].

Синтез симметричных фторсодержащих триблок-сополимеров на основе полностью фторированных метакрилатных мономеров, как концевых блоков, также был осуществлен с использованием системы CuBr/бипиридил и 1-бромэтилбензола как инициатора [65].

Синтез ABC триблок-сополимеров. Поли(трет-бутилакрилат)-блок-полистирол-блок-поли(метилакрилат) был синтезирован в результате последовательной полимеризации соответствующих мономеров с участием инициатора 2-бромпропионата и системы CuBr/бипиридил и характеризовался коэффициентом полидисперсности 1.1. В дальнейшем его использовали в полимеризации метилметакрилата и получению ABCD тетраблок-сополимера с коэффициентом полидисперсности 1.30 [66].

Получение мультиблок-сополимеров на основе поли(стирола) и поли(фениленоксида) описано в работе [67]; конечные продукты характеризовались крайне широким ММР.

В заключение следует отметить, что по сравнению с полимеризацией по механизму обратимого ингибирования, полимеризация с переносом атома позволяет существенно расширить круг мономеров и следовательно получить больший круг различных блок-сополимеров. При этом в последние годы появились работы, в которых используется сочетание катионной полимеризации и полимеризации по механизму с переносом атома для синтеза блок-сополимеров [68]. Однако, как было описано выше, данный метод сталкивается с рядом проблем, связанных не только с высокой чувствительностью некоторых мономеров к каталитическим системам, но и главным недостатком такого процесса – очисткой полимера от переходных металлов, что затрудняет его использование. Кроме того, порядок введения мономеров в полимеризацию для многих систем играет ключевую роль, а следовательно ограничивает возможности получения блок-сополимеров желаемой структуры. Более того, реакционные смеси легко окисляются и их необходимо готовить в инертной атмосфере. В последнее время было разработано много модификаций классического варианта ATRP, однако они, решая проблемы регенерации $Cu(I)$ в исходной каталитической системе и позволяя понизить концентрацию каталитической системы, что не устраняет в целом перечисленные выше проблемы.

1.1.3 Полимеризация с обратимой передачей цепи по механизму присоединения фрагментации для синтеза блок-сополимеров

Механизм ОПЦ-полимеризация и ее особенности подробнее будут рассмотрен ниже (п. 2); здесь же мы обсудим достижения этого процесса в синтезе блок-сополимеров. ОПЦ-полимеризация по сравнению с другими методами контролируемой радикальной полимеризации открывает более широкие возможности в макромолекулярном дизайне [69]. Это связано в существенном многообразии коммерчески доступных агентов обратимой передачи цепи – сероорганических соединений общей формулы $RSC(=S)Z$ (R и Z – разные по химической природе алкильные и арильные заместители) и возможности модификации тиокарбонильной группы ($-SC(=S)-$). С момента открытия процесса ОПЦ-полимеризации были получены и изучены свойства громадного количества различных узкодисперсных ди- и три-блок-сополимеров с контролируемой

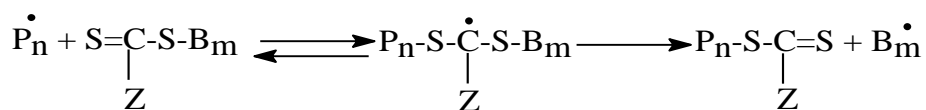
длинной отдельных блоков, их разной последовательностью и химической природой [9, 70-111].

Для синтеза блок-сополимеров по ОПЦ-механизму можно использовать два подхода [69,73]:

1) одностадийный (т.е. протекающий без выделения промежуточных продуктов) синтез блок-сополимеров возможен путем введения в реакционную среду следующего мономера после полного расхода предыдущего. Однако при таком синтезе всегда будет существовать “переходная” область на границе между блоками, поскольку трудно достичь 100% конверсию предыдущего мономера и существует вероятность протекания сополимеризации 1-го и 2-го мономера;

2) по-стадийный синтез (двух-, трех- и т.д.). На первой стадии – получают полимерный ОПЦ-агент, представляющий собой гомо- или сополимер заданной ММ и содержащий активную *тиокарбонильную группу*. На второй стадии этот полимер в заданной концентрации добавляют к свежей порции другого мономера или смеси мономеров, *содержащей инициатор*; длина второго – растущего блока регулируется концентрацией полиОПЦ-агента и конверсией мономера, и т.д.

В принципе, какой бы подход не был использован, необходимым условием контролируемого синтеза блок-сополимеров с заданной молекулярной массой и узким молекулярно-массовым распределением является высокая активность образующегося полимера и содержащего тиокарбонильную группу $P_n-S-C(Z)-$ в реакции обратимой передачи цепи, в ходе которой происходит обмен с макрорадикалом “чужого” мономера V_m^\bullet тиокарбонильной группой:



Фактически речь идет о направлении фрагментации интермедиата $P_n-S-C^\bullet(Z)-SB_m$, которое определяется природой уходящих групп – полимерных заместителей P_n и V_m . В общем случае эти направления неэквивалентны; распад интермедиата может приводить к регенерации исходных компонентов, либо к отщеплению макрорадикала V_m^\bullet и образованию нового полимерного ОПЦ-агента $P_nSC(=S)Z$. Это напрямую связано с тем, в каком порядке мономеры будут вовлекаться в полимеризацию. Таким образом, присоединяющийся к полимерному ОПЦ-агенту новый полимерный заместитель должен быть худшей уходящей

группой в интермедиате, либо сравнимой с полимерным заместителем в исходном полимерном ОПЦ-агенте [9].

Известно, что ОПЦ-агенты такие как дитиоэфиры или тритиокарбонаты пригодны для контролируемой полимеризации более активных мономеров, например, стирола и (мет)акрилатов [71]. Однако такие ОПЦ-агенты ингибируют или значительно замедляют полимеризацию менее активных мономеров, таких как винилацетат, N-винилпироллидон. В то же время дитиокарбаматы и ксантаты являются пригодными для полимеризации менее активных мономеров и не эффективны в полимеризации более активных мономеров. Таким образом задача контролируемого синтеза блок-сополимеров типа поли(более активный мономер)-блок-поли(менее активный мономер) является достаточно сложной, а во многих случаях невозможной с использованием классического ОПЦ-процесса.

Действительно, например, при синтезе блок-сополимеров на основе полиметакрилатов и полиакрилатов или полиметакрилатов и полистирола, полиакрилатный и полистирольный заместители являются более худшими уходящими группами, чем полиметакрилатный заместитель. Поэтому соответственные полиОПЦ-агенты обладают чрезвычайно низкой эффективностью в полимеризации метакрилатных мономеров и для такого синтеза сначала необходимо получить полиметакрилатный ОПЦ-агент и далее запустить его в полимеризацию второго сомономера [9, 72-74, 91]. Однако, если один из блоков является статистическим сополимером стирола и ММА, то в этом случае безразлично, какой полимерный ОПЦ-агент использовать для синтеза диблок-сополимера – полистирол, ПММА или сополимер на их основе [77].

В работах [72, 76, 92] было показано, что при синтезе блок-сополимеров на основе полистирола и поли(*n*-бутилакрилата), поли(*n*-бутилакрилата) и поли(*трет*-бутилакрилата) и их статистических сополимеров оба полимерных заместителя в интермедиате (V_m и P_n) как уходящие группы ведут себя примерно одинаково. Это означает, что в этом случае порядок использования мономеров в ходе синтеза не играет роли, и любой из них можно использовать для синтеза исходного полиОПЦ-агента. Такая же закономерность наблюдается и при полимеризации стирола с акриловой кислотой или с ее эфирами [112], а так же стирола с 4-винилпиридином [93].

Несколько научных групп [94-102] показали как преодолеть проблему порядка использования мономеров, комбинируя полимеризацию с переносом атома и ОПЦ-полимеризацию.

Однако кардинальное решение проблемы в рамках ОПЦ-процесса пришло сравнительно недавно. Moad и Rizzardo в своих работах [103, 104] сообщили о новом классе так называемых «switchable RAFT-agents», которые позволили решить проблему получения узкодисперсных блок-сополимеров строения поли(менее активный мономер)-блок-поли(более активный мономер) или поли(более активный мономер)-блок-поли(менее активный мономер).

В последнее время возрастает большой интерес к получению мультиблок-сополимеров, т.е. с количеством блоков более чем три.

С одной стороны, узкодисперсные мультиблок-сополимеры ввиду их более высокой структурной сложности труднее синтезировать, чем ди и три-блок-сополимеры, а следовательно возрастает и их цена. Таким образом, очевидно, использование мультиблок-сополимеров выгодно лишь в том случае, когда они превосходят по определенным свойствам своих низших собратьев. Хорошим примером является использование блок-сополимеров в качестве компатибилизаторов смесей гомополимеров, когда две термодинамически несовместимые фазы гомополимеров «сшиваются» вместе интерфазноактивным агентом, т.е. блок-сополимером в данном случае. Хорошая совместимость гомополимеров является очень важным аспектом нужных хороших механических свойств конечного материала. Измерения вязкого разрушения образцов в работах Дадмуна [113, 114] с соавторами показали, что АВАВА и ВАВАВ пентаблок-сополимеры, где А – полистирол, В – ПММА, оказались более лучшими компатибилизаторами (коэффициент вязкого разрушения – 22.4 дж/м²) смеси двух гомополимеров, чем соответствующие диблок-сополимеры (коэффициент вязкого разрушения – 15.9 дж/м²) и АВА и ВАВ три-блок-сополимеры (коэффициент вязкого разрушения – 14.1 дж/м²). При этом авторы показали, что образование петель в мультиблок-сополимере на межфазной границе гомополимеров обеспечивает эффективную совместимость. Интересным фактом было уменьшение данного эффекта при переходе к гептаблок-сополимерам как АВАВАВА так и ВАВАВАВ типов. Для них коэффициенты вязкого разрушения были значительно

ниже (16.8 дж/м²) и близки к коэффициентам вязкого разрушения для диблок-сополимеров. Авторы объясняли такое поведение уменьшением длины отдельных блоков в гептаблок-сополимерах, уменьшением блочности (общая среднечисловая молекулярная масса всех блок-сополимеров была одинакова). Для сравнения так же был измерен коэффициент вязкого разрушения для статистического сополимера (14.8 дж/м²).

Ниже мы подробнее обсудим механизм ОПЦ-полимеризации и ее закономерности, поскольку именно этот метод был использован в настоящей работе для синтеза блок-сополимеров.

1.2 Полимеризация по механизму обратимой передачи цепи

В 1998 г., т.е. позже, чем были открыты полимеризация с переносом атома и полимеризация по механизму обратимого ингибирования, Chiefari, Moad и Rizzardo, с соавторами докладывали о новом типе контролируемой радикальной полимеризации, в которой были использованы серосодержащие соединения общей формулы Z–C(=S)–S–R [21, 22]. Этот процесс получил в англоязычной литературе название RAFT – reversible addition–fragmentation chain transfer, как уже упоминалось выше, мы его для краткости обозначили как ОПЦ.

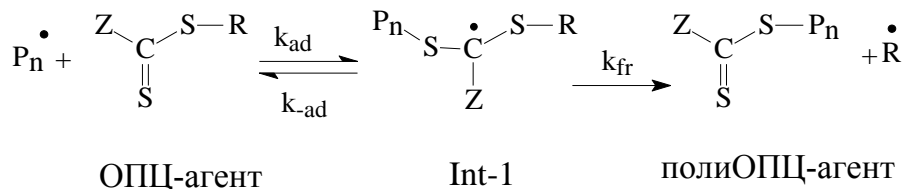
В качестве ОПЦ-агентов используют соединения, содержащие тиокарбонильную группу (C(=S)–S) (эфир дитиокарбоновых кислот, ксантаты, дитиокарбаматы, тритиокарбонаты) [21, 22]. Этот процесс сразу показался привлекательным для многих исследователей, т.к. в достаточно мягких условиях его можно было использовать практически для всех мономеров, полимеризующихся по радикальному механизму. Процесс менее требователен к очистке компонентов, в отличие от живой ионной или полимеризации с переносом атома [75, 115]. Температуру чаще всего подбирают так, чтобы рост цепи и иницирование происходили с приемлемой скоростью, а основное равновесие (см. схему ниже, реакция 1.2) было смещено в сторону обмена радикалами, а не образования стабильных частиц – интермедиатов.

Первые же доклады касательно синтеза блок-сополимеров данным методом происходят из работ той же научной группы, в которых метакриловые макромономеры были использованы в качестве агентов обратимой передачи цепи [116]. Однако было показано, что процесс обратим лишь для гомополимеризации

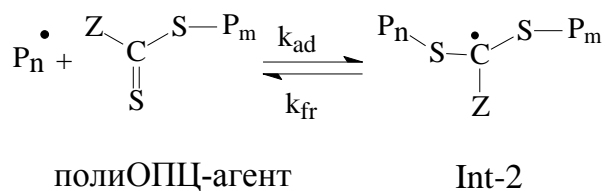
самых же метакриловых мономеров с участием их макромономеров. Блок-сополимеризация с другими мономерами была не эффективна. Авторы полагали, что вследствие низкой активности, реакции передачи цепи на такие макромономеры не могли конкурировать с реакцией роста цепи и особенно при высокой концентрации мономера. Очевидно, что для протекания процесса блок-сополимеризации требовался более активный агент передачи цепи. Прорыв пришел с получением различных более активных серосодержащих агентов обратимой передачи цепи и детальным изучением механизма элементарных стадий процесса, в которых сочетались экспериментальные исследования с теоретическим моделированием. Следует отметить, что в настоящее время статьи по ОПЦ-полимеризации составляют более одной трети от всех статей, посвященных контролируемым радикальным процессам [117].

1.2.1 Механизм полимеризации с обратимой передачей цепи

Механизм ОПЦ-полимеризации наряду с обычными для радикальной полимеризации элементарными реакциями инициирования и роста цепи включает специфические для ОПЦ-процесса обратимые реакции передачи цепи [118-120]:



Z = Alk, Ar, S-Alk, S-Ar и др.; R = Alk, Ar, S-Alk, S-Ar и др.



При наличии в системе заметной концентрации свободного ОПЦ-агента R-SC(=S)Z макрорадикал P_n[•] присоединяется к нему с образованием радикального интермедиата Int-1, который затем фрагментирует на радикал R[•] и полимерный ОПЦ-агент. Реакция радикала R[•] иницирует образование нового радикала роста P_m[•]. ПолиОПЦ-агент участвует в аналогичной последовательности обратимых реакций присоединения и фрагментации, образуя в качестве промежуточного

продукта радикальный интермедиат Int-2. При его фрагментации наблюдается “оживление” макрорадикалов, которые участвуют в реакции роста цепи до следующего акта присоединения к исходному (если он еще остался) или к полимерному ОПЦ-агенту. В результате этого ММ полимера по ходу реакции линейно повышается с конверсией, а за счет многократного повторения актов передачи цепи длина цепей макрорадикалов усредняется, и ММР получаемого полимера сужается. Выделенный из реакционной смеси полимер содержит активную группу Z-C(=S)-S-, и после введения в новую порцию мономера (того же или другого) способен продолжать процесс ОПЦ-полимеризации. Именно на этом факте и основан синтез блок-сополимеров данным методом.

1.2.2 Выбор агента обратимой передачи цепи

Важной характеристикой любого ОПЦ-агента является его активность в полимеризации, т.е. участие в реакции обратимой передачи цепи. Чем больше актов передачи цепи происходит за время полимеризации, тем заметнее усреднение полимерных цепей по длине и тем уже ММР получаемого полимера. Поэтому в качестве количественной характеристики эффективности ОПЦ-агента в ОПЦ-полимеризации удобно принять константу передачи C_n , т.е. отношение константы скорости передачи цепи к константе скорости роста ($C_n = k_n/k_p$, где k_n и k_p – константы скорости реакций передачи и роста цепи, соответственно), которую можно определять, используя разные методы [71, 72, 74, 121]. Значение константы C_n определяется природой растущего радикала (т.е. мономера), стабилизирующей группы Z и уходящей группы R. В таблице 1 представлены некоторые значения констант передачи, известные из литературы для ОПЦ-полимеризации разных мономеров в присутствии как низкомолекулярных, так и высокомолекулярных ОПЦ-агентов [73].

Чем выше эффективность исходного ОПЦ-агента, тем быстрее он расходуется в реакции передачи цепи, превращаясь в полимерный ОПЦ-агент. Эффективность полимерного ОПЦ-агента в полимеризации оказывается всегда выше, чем исходного низкомолекулярного ОПЦ-агента (таблица 1.1, [73]) . Это обстоятельство связано, с одной стороны, с тем, что при фрагментации радикального интермедиата Int-2 всегда высвобождается полимерный ОПЦ-агент и “оживает” макрорадикал, т.е. оба направления фрагментации радикального

интермедината Int-2 при $m \gg 1$ и $n \gg 1$ кинетически эквивалентны. С другой стороны, недавно было показано, что константа скорости прямой реакции взаимодействия полимерных ОПЦ-агентов с низкомолекулярными радикалами, на 1 – 2 порядка выше, чем низкомолекулярных ОПЦ-агентов [122].

Таблица 1.1 Значения $C_{п}$ для ОПЦ-агентов с различными уходящими группами

ОПЦ-агент	уходящая группа	мономер	$C_{п}$
Бензилдитиобензоат	$-\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$	Стирол ММА	190 0.2
<i>Трет</i> -бутилдитиобензоат	$-\text{C}(\text{CH}_3)_3$	Стирол нБА ММА	110 100 0.7
4-S-дитиобензоат 4-цианопентановой кислоты	$-\text{C}(\text{CH}_3)(\text{CN})(\text{CH}_2)_2\text{COOH}$	ММА	40
Цианизопропилдитиобензоат	$-\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{CN}$	ММА	>50
Дибензилтритиокарбонат	$-\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$	Стирол нБА тБА	53 70 40
<i>Ди-трет</i> -бутилтритиокарбонат	$-\text{C}(\text{CH}_3)_3$	ВА	>100
S-тиобензоил(тиогликолевая кислота)	$-\text{CH}_2\text{COOH}$	стирол	5
S,S'-бис(метил-2-изобутират)тритиокарбонат	$-\text{C}(\text{CH}_3)_2(\text{COOCH}_3)$	ММА	1
Полистиролдитиобензоат	-ПС	Стирол	>1000
Полиметилметакрилатдитиобензоат	-ПММА	ММА	>300
Поли(<i>n</i> -бутилакрилат)дитиобензоат	-ПБА	нБА	>300
Полистиролтритиокарбонат	-ПС	Стирол	>1000
Поли(<i>n</i> -бутилакрилат)-тритиокарбонат	-ПБА	нБА	>200
Поли(<i>трет</i> -бутилакрилат)-тритиокарбонат	-ПТБА	тБА	>200

Таким образом, для эффективной ОПЦ-полимеризации [75, 123-126] необходимо, чтобы: 1) исходный низкомолекулярный и полимерный ОПЦ-агенты имели активную $\text{C}=\text{S}$ двойную связь; 2) фрагментация интермединатов Int-1 и Int-2 происходила быстро (слабая связь S-R в интермединате) и интермединаты не участвовали в побочных реакциях; 3) Int-1 должен преимущественно расщепляться с образованием полимерного ОПЦ-агента; 4) радикал R^\bullet должен эффективно реинициировать полимеризацию.

Как уже отмечалось выше, наиболее часто в ОПЦ-полимеризации используют дитиобензоаты и тритиокарбонаты, которые применялись и в

настоящей работе. Ниже мы рассмотрим специфические черты полимеризации с их участием.

1.2.3 Особенности полимеризации в присутствии дитиобензоатов

Дитиобензоаты являются эффективными и остаются на данный момент самыми популярными ОПЦ-агентами по крайней мере для контролируемого синтеза метакрилатов и метакриламидов, где они показывают лучший контроль над молекулярно-массовыми характеристиками полимеров по сравнению с другими агентами обратимой передачи цепи [69, 75, 126]. Однако их использование в контролируемой (co)полимеризации стирола и акрилатов значительно снизилось за последние годы ввиду более предпочтительного использования для этих целей тритиокарбонатов, которые легче синтезировать, они менее чувствительны к гидролитической и другим формам расщепления, а так же в большинстве случаев они показывают отсутствие в замедлении полимеризации [69, 127, 128]. Но следует отметить, что дитиобензоаты все же имеют одно характерное преимущество перед тритиокарбонатами – это возможность разнообразных трансформаций концевой дитиобензоатной группы [9, 70-111], что позволяет использовать полученные продукты в биомедицинских целях [129] и оптоэлектронике [130].

Анализ литературных данных позволяет выявить ряд общих закономерностей в полимеризации мономеров в присутствии дитиобензоатов [71, 73]:

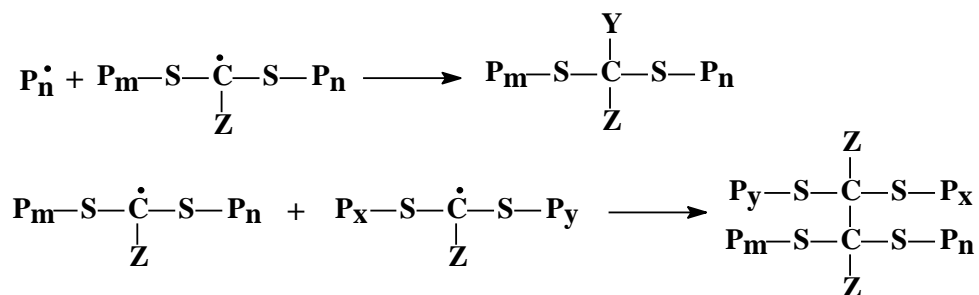
- молекулярная масса образующихся полимеров линейно возрастает с конверсией, а коэффициенты полидисперсности полимеров оказываются достаточно низкими ($M_w/M_n = 1.1-1.2$) даже при высоких конверсиях, что принципиально отличает полученные полимерные продукты от полученных в классической радикальной полимеризации;
- все полученные полимеры, выделенные из реакционной среды и введенные в свежую порцию мономера и инициатора, способны "оживать" и продолжать процесс за счет участия в реакции обратимой передачи цепи активных групп этих полимеров, т.е. макромолекулы, полученные в ОПЦ-полимеризации, сами являются полимерными ОПЦ-агентами;

- активность всех полимерных ОПЦ-агентов в реакции обратимой передачи цепи оказывается значительно более высокой, чем активность низкомолекулярных ОПЦ-агентов;
- начальная и общая скорость ОПЦ-полимеризации ниже, чем скорость классических радикальных процессов; эффект замедления проявляется сильнее при увеличении концентрации ОПЦ-агента и понижении температуры; он также уменьшается в ряду ММА – стирол – алкилакрилаты – N-винилпирролидон – винилацетат;
- введение полимерных ОПЦ-агентов в реакционную систему обычно в меньшей степени снижает скорость полимеризации, чем добавление низкомолекулярных ОПЦ-агентов.

Большинство известных дитиобензоатов эффективны в полимеризации стирола и акрилатов; для метакриловых мономеров их количество существенно меньше. Тем не менее, эта проблема была решена с помощью простого приема: если синтезировать олигомерный ПММА в присутствии высокой концентрации малоэффективного ОПЦ-агента и ввести этот олигомер в полимеризацию ММА, то вследствие высокой эффективности полимерного ОПЦ-агента легко удастся контролировать молекулярно-массовые характеристики ПММА [131].

На примере полимеризации стирола и *n*-бутилакрилата с бензилдитиобензоатом и *трет*-бутилдитиобензоатом [132, 133] была установлена прямая связь между стабильностью интермедиатов и кинетическими закономерностями ОПЦ-процесса. Так, высокая стационарная концентрация Int-1 (полимеризация в присутствии *трет*-бутилдитиобензоата) является причиной ингибирования полимеризации на начальных конверсиях. Если интермедиат Int-1 оказывается нестабильным, а Int-2 относительно стабильным (полимеризация в присутствии бензилдитиобензоата), то стационарная скорость процесса устанавливается медленно, и уже при относительно невысоких концентрациях ОПЦ-агента наблюдается замедление полимеризации. Если оба интермедиата – Int-1 и Int-2 – нестабильны (полимеризация ММА в присутствии различных дитиобензоатов), то стационарная скорость процесса устанавливается так же быстро, как и в классической радикальной полимеризации, а замедление наблюдается лишь при высоких концентрациях ОПЦ-агента (>0.1 моль/л).

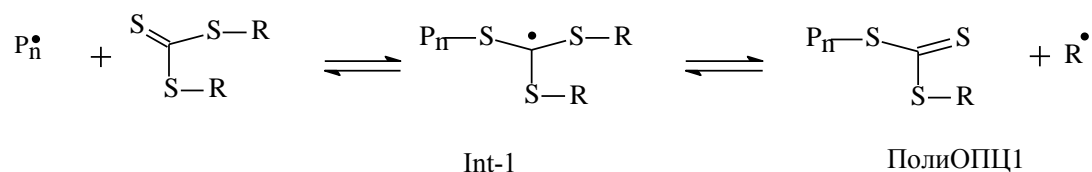
Замедление полимеризации после установления стационарной скорости, согласно принятой гипотезе, вызвано протеканием реакций обрыва с участием интермедиатов [134]:

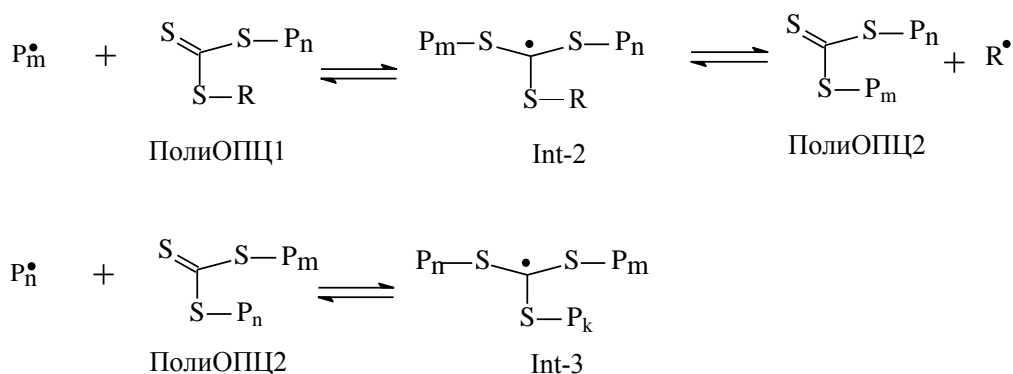


Кинетический анализ показывает, что в широком интервале концентраций ОПЦ-агента, преимущественно должен протекать перекрестный обрыв (реакция интермедиата с макрорадикалом), и только при достаточно высоких концентрациях ($> 10^{-1}$ моль/л) будет становиться заметным вклад квадратичного обрыва интермедиатов [131]. Замедление полимеризации в присутствии дитиобензоатов избежать нельзя, однако его влияние можно понизить за счет повышения температуры полимеризации или понижения концентрации ОПЦ-агента. Оба этих фактора приведут к уменьшению концентрации интермедиатов и, следовательно, снизят их влияние на кинетику процесса.

1.2.4 Особенности полимеризации в присутствии тритиокарбонатов

Тритиокарбонаты – это эфиры тритиоугольной кислоты с общей формулой $\text{R}^1\text{SC}(=\text{S})\text{SR}^2$. Все тритиокарбонаты, описанные в литературе, можно разделить на два класса: симметричные, содержащие две одинаковые уходящие группы ($\text{R}^1=\text{R}^2=\text{R}$), и несимметричные – $\text{R}^1\neq\text{R}^2$ (в этом случае одна из групп чаще всего является “плохой” уходящей группой и представляет собой, как правило, первичный алкил). Введение симметричных тритиокарбонатов в полимеризационную систему приводит к появлению третьей реакции обратимой передачи цепи. Механизм этого процесса можно представить следующим образом [135]:





Закономерности влияния природы уходящей и стабилизирующей групп на активность ОПЦ-агента сохраняются для тритиокарбонатов. В целом, они менее эффективны, чем дитиобензоаты, что связано с меньшим значением константы скорости присоединения ОПЦ-агента к макрорадикалу [70, 75, 136, 137]. Тем не менее, они позволяют получать узкодисперсные полимеры с контролируемой молекулярной массой и могут быть применены в синтетической практике.

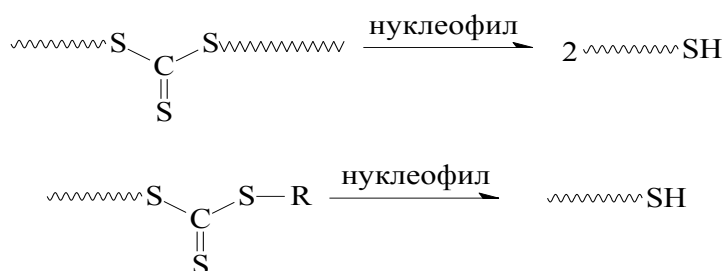
Анализ литературных данных позволяет сформулировать закономерности, типичные для тритиокарбонатов [73, 135].

- Во-первых, полимерные тритиокарбонаты являются существенно более эффективными ОПЦ-агентами, чем низкомолекулярные. Таким образом, данное явление – более высокой эффективности полимерных ОПЦ-агентов по сравнению с низкомолекулярными – оказалось общим для тритиокарбонатов и дитиобензоатов [77].
- Во-вторых, существует однозначная взаимосвязь между стабильностью радикальных интермедиатов и кинетикой процесса. Чем стабильнее образующийся радикальный интермедиат, тем существеннее выражено замедление полимеризации. В случае стирола замедление полимеризации практически не наблюдается (этому отвечает низкая стационарная концентрация интермедиатов), в случае винилпирролидона, винилацетата и бутилакрилатов замедление выражено ярко (в этих системах удается надежно фиксировать радикальные интермедиаты).
- В третьих, в ОПЦ-полимеризации квадратичный обрыв макрорадикалов может играть заметную кинетическую роль на глубоких конверсиях, особенно тогда, когда введение ОПЦ-агента в полимеризацию практически не влияет на концентрацию макрорадикалов по сравнению с классической радикальной полимеризацией. В условиях низкой концентрации ОПЦ-агента, т.е. образования

высокомолекулярного полимера, на глубоких конверсиях наблюдается гель-эффект. Однако значение M_w/M_n образующегося на предельных конверсиях полимера при этом остается все равно заметно более низким, чем при полимеризации в отсутствие ОПЦ-агента.

Замедление и ингибирование полимеризации в случае тритиокарбонатов проявляется в существенно меньшей степени, чем в случае дитиобензоатов. Это связано с тем, что $Z=S-R$ – более слабая стабилизирующая группа. Например, скорость полимеризации стирола в присутствии дибензилтритиокарбоната сравнима со скоростью классической радикальной полимеризации [76].

Другой специфической чертой полимеризации в присутствии симметричных тритиокарбонатов является положение стабилизирующей тритиокарбонильной группы внутри цепи макромолекулы, а не на ее конце, как в случае дитиобензоатов. Это было доказано для некоторых полимеров следующим экспериментом: при обработке раствора полимера нуклеофильным реагентом (амином, гидроксидом натрия и др.) образуется полимерный тиол, молекулярная масса которого уменьшается примерно в два раза по сравнению с исходным полимером [68]:



В работе [135] был предложен оригинальный метод определения положения тритиокарбонильной группы в цепи. Для этой цели необходимо нагреть при повышенных температурах ($\sim 80^\circ\text{C}$) раствор полимера и радикального инициатора (взятого в избытке по сравнению с полимером) в инертном растворителе и по окончании реакции проанализировать ММ-характеристики продукта реакции. Если молекулярная масса продукта такой модельной реакции практически не изменяется, то полимеризация протекает по двухстадийному механизму, если молекулярная масса понижается примерно в 2 раза, то по трехстадийному механизму.

Использование тритиокарбонатов в контролируемом синтезе открывает новые возможности для получения полимеров различной архитектуры (линейных и

звездообразных) и строения (гомо- и сополимеров); часто тритиокарбонаты используют для получения амфифильных симметричных триблок-сополимеров [78-90].

1.2.5 Модификация тиокарбонильной группы

Процесс удаления или трансформации тиокарбонильной группы в полученных полимерах продолжает притягивать все большее внимание ученых в последние годы. К настоящему времени существует широкий круг подходов для модификации. Все они имеют свои преимущества и ограничения в зависимости от планируемых применений [9, 70-111]. В основном разработаны методики для модификации тиокарбонильной группы в монофункциональных ОПЦ-агентах, чаще всего дитиобензоатах.

Гомополимеры, полученные методом ОПЦ-полимеризации содержат в своем составе активную тиокарбонильную группу. Введение гомополимера в полимеризацию с другим мономером и радикальным инициатором, таким образом, дает возможность получения различных блок-сополимеров [9, 70-111] (рис.1.1, реакция 1). Использование нуклеофилов (амины, гидроксиды, боргидриды) является одним из наиболее хорошо изученных способов модификации тиокарбонильной группы [69, 138] (реакция 2). Следует отметить, что выбор нуклеофильного агента и условий проведения эксперимента зависит от химической природы полимера, который помимо активной тиокарбонильной группы может иметь в своем составе различные функциональные группы. После модификации продукты содержат уже тиольную группу и, используя метод click-chemistry (например взяв в качестве второго компонента полимер, содержащий активную концевую двойную С=С связь или концевой спейсер с такой связью) можно осуществлять синтез различных блок-сополимеров [69, 138] (реакция 3). Реакции термоллиза так же хорошо изучены, как эффективный метод модификации тиокарбонильной группы [69, 138] (реакция 4). При этом следует подчеркнуть, что структура звеньев самого полимера и разные функциональности должны быть стабильны к условиям термоллиза, который, для эффективного удаления тиокарбонильной группы обычно протекает при температурах 120–200 °С.

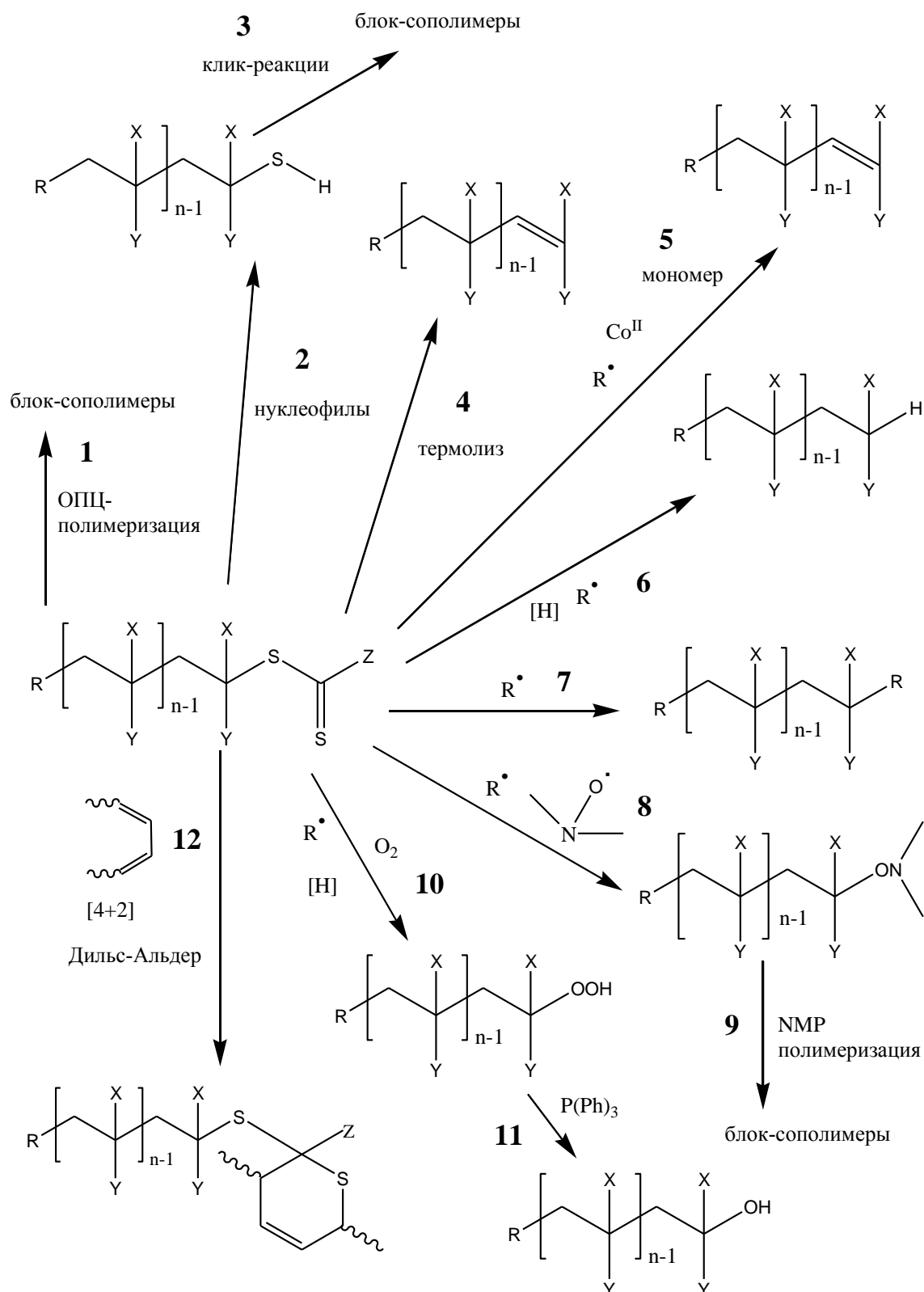


Рисунок 1.1 Различные методы модификации дитиобензоатной группы Z-C(=S)-S

При добавлении к гомополимерам метилметакрилата или бутилметакрилата, полученных на дитиобензоатах, небольших количеств $[(\text{CH}_3(\text{OH})_2\text{Co}(\text{dmgBF}_2)_2)]$, при этом $[(\text{CH}_3(\text{OH})_2\text{Co}(\text{dmgBF}_2)_2)]:[\text{поли(ОПЦ)}] = 1:80000$ и радикального инициатора, например ДАК, происходит полное удаление тиокарбонильной

группы и образование макромономера с крайне низкой степенью полидисперсности [69] (реакция 5).

Реакции каталитического восстановления для удаления тиокарбонильной группы так же описаны в литературе [69] (реакция 6). В качестве Н-донора чаще всего используются соединения олова – Bu_3SnH , которые позволяют удалять различные дитиобензоатные группы в полимерах.

Введение радикального инициатора, например ДАК, в раствор полимера в инертном растворителе, например бензоле, позволяет эффективно удалять тиокарбонильную группу [69, 73, 86, 138, 139] (реакция 7).

Введение системы радикальный инициатор/нитроксил, например ДАК/ТЕМПО, в раствор гомополимера с активной тиокарбонильной группой, позволяет заменять тиокарбонильную группу на нитроксильную [69] (реакция 8). Дальнейшие подходы полимеризации по механизму обратимого ингибирования дают возможность для получения различных блок-сополимеров (реакция 9).

Концевая тиокарбонильная группа может быть легко модифицирована в гидрокси-группу в две стадии [69]: 1) нагревание раствора полимера в ТГФ с радикальным инициатором, чаще всего ДАК, на воздухе, что приводит к образованию перекисной концевой группы (реакция 10). 2) обработка полученного раствора трифенилфосфином (реакция 11).

ОПЦ-агенты и поли-ОПЦ-агенты, содержащие в своем составе электроноакцепторную Z-группу, могут быть подвержены реакциям Дильс-Альдера с подходящими диенами [69, 138] (реакция 12). Полученные таким образом продукты имеют на конце макромолекул двойную связь и могут быть использованы в качестве макромономеров для синтеза блок-, привитых, звездообразных и сетчатых полимеров [69].

Таким образом, несмотря на активное применение и популяризацию контролируемых радикальных процессов по методу обратимого ингибирования и полимеризации с переносом атома, за последние лет десять именно полимеризация по механизму обратной передачи цепи (ОПЦ) стала наиболее мощным и универсальным подходом для синтеза блок-сополимеров заданной молекулярной массы и узкими коэффициентами полидисперсности. Более широкая

адаптация и распространение данного метода в химии полимеров может быть объяснена рядом преимуществ этого процесса по сравнению с другими методами контролируемой радикальной полимеризации среди которых: более высокая толерантность многих функциональных мономеров к условиям данного процесса; промышленная доступность многих агентов обратимой передачи цепи, относительно простой синтез их более экзотических структур, необходимых в крайне сложных и редких случаях; протекание процесса при тех же температурах, что и классическая радикальная полимеризация; контролируемый синтез сополимеров вплоть до глубоких конверсий удается осуществлять в широком интервале состава мономерных смесей; возможность получения большого разнообразия сложных макромолекулярных архитектур, что лежит в специфике и многообразии агентов обратимой передачи цепи; простой подход в осуществлении контролируемой эмульсионной полимеризации; многочисленные возможности модификации активной группы агента обратимой передачи цепи в полученных полимерах, вплоть до ее легкого удаления, что дает перспективные возможности использования полученных продуктов в медицине, зеленой химии, косметической промышленности, оптоэлектронике [117].

1.3 Методы получения мультиблок-сополимеров

Получение мультиблок-сополимеров может быть осуществлено тремя различными подходами.

Наиболее традиционный метод – это использование процессов поликонденсации телухелатных полимеров, содержащих на концах функциональные группы. Недостаток данного метода – это низкий контроль молекулярно-массового распределения полученных продуктов, а так же, чаще всего они характеризуются нерегулярным чередованием блоков, конечные продукты композиционно-неоднородны [140-142].

Второй подход заключается в использовании методов контролируемых свободно-радикальных процессов и последовательного введения мономеров в полимеризацию [143-147]. Полученные продукты композиционно однородны, хороший контроль количества блоков и их четкой последовательности в чередовании.

Третья стратегия – относительно новое направление, но она подразумевает так же использование методов контролируемых радикальных процессов, однако в качестве инициатора используются не моно и бифункциональные агенты, а мультифункциональные агенты, несущие более чем 10 иницирующих центров [148-158]. Таким образом, в принципе, данный подход может дать возможность получать мультиблок-сополимеры с количеством блоков 20 и более всего лишь за две стадии последовательного добавления мономеров. Однако недостатки данного метода проявляются, во-первых, в том, что полученные конечные продукты характеризуются высокими коэффициентами полидисперсности, а, во-вторых, количество блоков оказывается ниже предполагаемого, т.е. количества иницирующих групп в исходном низкомолекулярном агенте, вследствие радикальных миграций активного центра по ходу процесса полимеризации.

Таким образом, комбинируя преимущества ОПЦ-полимеризации в синтезе блок-сополимеров по сравнению с другими методами свободно-радикальных процессов дает надежды на получение мультиблок-сополимеров с заданными характеристиками.

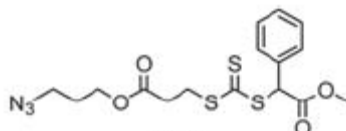
Синтез мультиблок-сополимеров методом ОПЦ-процесса осуществляется с использованием трех основных стратегий [69].

Наиболее традиционный подход включает взаимодействие телехелатных полимеров, которые содержат подходящие концевые группы и соответственно могут взаимодействовать друг с другом по принципу click-chemistry. С помощью такого подхода были синтезированы биodeградируемые мультиблок-сополимеры на основе N-(2-гидроксипропил)метакриламида, который является наиболее часто используемым водорастворимым и биосовместимым компонентом в сополимерах, используемых в качестве носителей противораковых лекарств, таких как например доксорубин [159-161]. В качестве агента обратимой передачи цепи был использован дитиобензоат 4-цианопентановой кислоты. В настоящих работах основная задача заключалась в получении конечного продукта четко заданной молекулярной массы и с четко заданными длинами отдельных блоков, так как в ряду работ было показано, что чем больше молекулярная масса поли(N-(2-гидроксипропил)метакриламида), тем эффективнее происходит его накопление в клетках опухоли, а соответственно увеличивается терапевтическая эффективность в

целом [162]. При этом сам по себе высокомолекулярный небиodeградируемый поли(N-(2-гидроксипропил)метакриламид) может откладываться в клетках разных органов и соответственно оказывать токсический эффект, приводящий к клеточному апоптозу. Поэтому необходима именно мультиблочная структура в которой будут чередоваться блоки, обеспечивающие биодиградируемость полимера, например олигопептиды, и блоки поли(N-(2-гидроксипропил)метакриламида) четко заданной молекулярной массы, ниже, чем например почечный порог, для эффективного вывода продуктов из организма. Использование ОПЦ-процесса в данном случае несомненно превосходит другие методы, так как именно факт наличия активной тиокарбонильной группы, во-первых, дает возможность получать узкодисперсный полимер (конечные продукты характеризовались коэффициентами полидисперсности меньше 1.20) с четко заданной молекулярной массой, а во-вторых эта группа легко подвергается последующим модификациям, при этом ее частичное наличие, либо полное отсутствие в конечном продукте исключает ее влияние на токсичность конечного полимера.

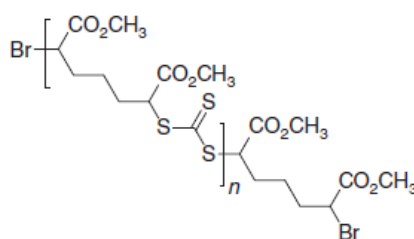
Вторая стратегия полагается на простое последовательное введение мономеров в полимеризацию. В работе [163] таким методом были синтезированы серии амфифильных блок-сополимеров от двух до пяти последовательно соединенных блоков поли(диметиламиноэтилметакрилата) и ПММА. Синтез начинали с получения поли(диметиламиноэтилметакрилата) с использованием кумилдитиобензоата. Выход конечных продуктов превышал 90 %, однако от стадии к стадии наблюдалось увеличение коэффициента полидисперсности полимеров от 1.26 до 1.83. Изучение поведения полученных блок-сополимеров в водном растворе показало незначительное увеличение размеров образующихся мицелл при переходе от диблок-сополимера к пентаблок-сополимеру (10–12 нм), что указывает на сворачивание цепочек и сильную компактизацию гидрофобного ядра ПММА, при этом агрегационное число в мицеллах тетраблок-сополимера было ровно в два раза меньше агрегационного числа в мицеллах диблок-сополимера, что так же подтверждалось теоретическими расчетами методом Монте-Карло. Из полученных результатов ученые смогли сделать вывод о структуре образующихся мицелл. В работе [164] были синтезированы ди- и

тетраблок-сополимеры с разными комбинациями мономеров таких как стирол, метилакрилат, н-бутилакрилат, трет-бутилакрилат, N,N-диметилакриламид, N-изопропилакриламид и метилметакрилат. В качестве агента обратимой передачи цепи был использован сложный несимметричный тритиокарбонат несущий концевую азидную группу для последующих click-реакций и прививки полученных полимеров на поверхность частиц кремнезема:

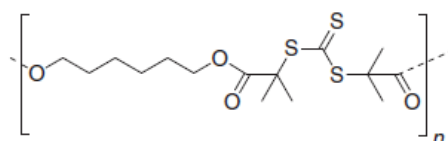


Использование кремнезема в качестве развитой поверхности дает возможность получать мультиблок-сополимеры с высокой степенью композиционной однородности (коэффициент полидисперсности меньше 1.10), а наличие тиокарбонильной группы и возможность ее расщепления, например аминолизом, позволяет получать мультиблок-сополимеры с указанными свойствами в чистом виде [165].

Третья стратегия подразумевает использование или мультифункциональных ОПЦ-агентов или циклических ОПЦ-агентов (когда мультифункциональные ОПЦ-агенты формируются *in situ*). В работе [166] используя мультифункциональный ОПЦ-агент:

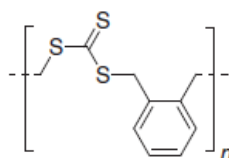


были синтезированы мультиблок-сополимеры на основе стирола и н-бутилакрилата. Однако полученные продукты характеризовались высокими коэффициентами полидисперсности (больше 2.0). В работе [167], используя мультифункциональный тритиокарбонат:

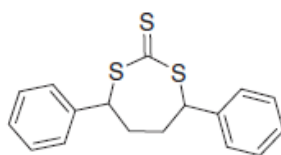


были синтезированы мультиблок-сополимеры на основе стирола и трет-бутилстирола, однако как и в предыдущем случае коэффициенты

полидисперсности превышали значение 2.0. Используя мультифункциональный ОПЦ-агент [168]:



были получены термочувствительные мультиблок-сополимеры на основе N,N-диметилакриламида и N-изопропилакриламида. В работе [169] используя циклический ОПЦ-агент:



был осуществлен синтез термочувствительных мультиблок-сополимеров на основе N-изопропилакриламида и трет-бутилакрилата.

Таким образом, ОПЦ-полимеризация в настоящее время является одним из наиболее перспективных подходов для получения различных полимерных структур с заданными свойствами, при этом блок-сополимеры занимают достаточно передовое место среди этих структур. В зависимости от конкретной цели разные стратегии ОПЦ-полимеризации дают возможность синтезировать мультиблок-сополимеры с заданными свойствами.

1.4 Поведение блок-сополимеров в неселективных растворителях

Хорошо известно, что блок-сополимеры склонны к мицеллообразованию в растворителях, селективных к одному из блоков. Для самого простого случая, когда нерастворимый блок диблок-сополимера формирует ядро таких структур (термодинамическое качество растворителя для него плохое), в то время как растворимый блок формирует корону (термодинамическое качество растворителя для него хорошее). При переходе к три- и мультиблок-сополимерам образуются более сложные структуры, однако характер мицеллообразования не меняется. Явлению мицеллообразования в данных условиях посвящено множество работ, как с теоретических, так и с экспериментальных точек зрения, вследствие потенциальной возможности применения таких мицеллярных систем в различных областях техники и медицины [68]. При переходе от селективного растворителя к

неселективному, т.е., когда растворитель является термодинамически хорошим для всех блоков в блок-сополимере, с первого взгляда, мицеллообразование должно отсутствовать и в растворе должны наблюдаться единичные макромолекулы.

1.4.1 Конформация блок-сополимеров в неселективных растворителях

Большинство экспериментальных работ по изучению поведения блок-сополимеров в неселективных растворителях в разбавленных растворах в основном связаны с рассмотрением конформаций этих сополимеров [68]. В случае самого простого варианта – диблок-сополимера, одни ученые предлагают сегрегированную конформацию (а и б, рис. 1.2), в которой разные по химической природе блоки занимают отдельные области в пространстве вследствие термодинамически невыгодных взаимодействий между различными сегментами. Таким образом, конфигурация каждого соответственного гомополимера (блока) сохраняется в блок-сополимере. Другие ученые описывают диблок-сополимер как состоящий из двух взаимно проникающих статистических клубков (в и г, рис.1.2). Данная интерпретация ведет к существованию большего количества конформаций.

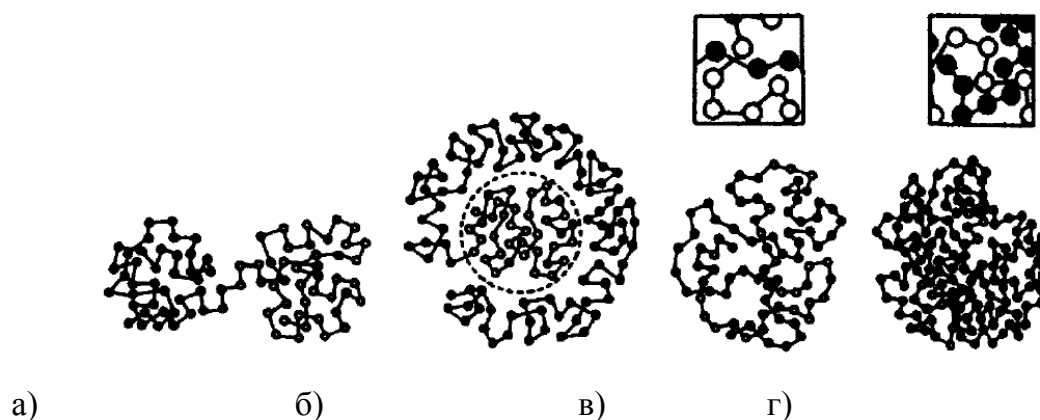


Рисунок 1.2. Возможные конформации цепочек диблок-сополимера в растворе [68] (пояснение в тексте)

Моделированием методом Монте-Карло было показано, что по сравнению с диблок-сополимером типа АВ, блок А в триблок-сополимере типа ВАВ более развернут в одном и том же хорошем растворителе [170, 171]. Сумарные размеры мультиблок-сополимера возрастают с увеличением числа блоков при том же составе и молекулярном весе. Данные теоретических расчетов хорошо согласовывались с экспериментальными результатами измерения рассеянного

света и визкозиметрическими измерениями поведения в растворе полистирол-блок-ПММА и ПММА-блок-поли(стирол)-блок-ПММА и статистического сополимера стирола и ММА.

Некоторые ученые, основываясь на экспериментах по динамическому светорассеянию и визкозиметрическим измерениям, пришли к заключению, что блок-сополимеры имеют сегрегированную конформацию [172], в то время как другие, используя те же методы, пришли к противоположным выводам [173].

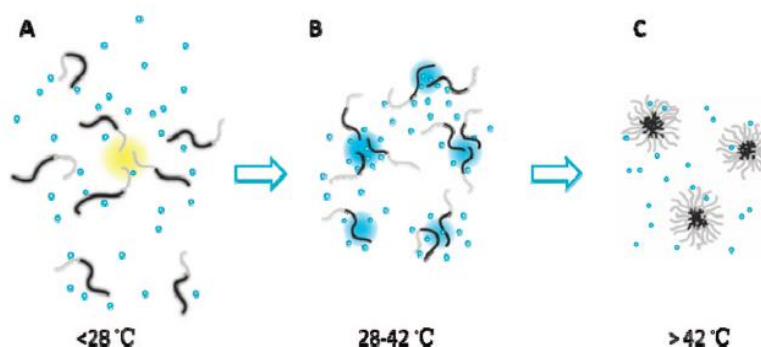
Используя метод светорассеяния, Танака с соавторами [174] изучали поведение нескольких блок-сополимеров на основе стирола и ММА в 2-бутаноне, который является хорошим растворителем для обоих блоков. Ученые сравнивали значения расстояния между центрами масс и сумму индивидуальных радиусов вращения двух блоков и пришли к выводу, что сегрегированная конформация не согласуется с результатами их измерений. Аналогичные результаты были получены в работах Кента [175].

Ионеску и соавторы, используя метод малоуглового нейтронного рассеяния, изучали поведение диблок-сополимера стирола и изопрена в толуоле (хорошем растворителе) и циклогексане (θ -растворителе для полистирола и хорошем для полиизопрена). Авторы не обнаружили доказательства в пользу межмолекулярной сегрегации блоков [176]. Прудхомм и Байвотер получили аналогичные результаты [177]. К таким же результатам пришли ученые [178], изучая поведение диблок-сополимеров стирола и 2-винилпиридина в хорошем растворителе. Однако, используя тот же подход, Хан и Мозер [179], пришли к противоположным результатам.

Топп с соавторами, исследуя поведение диблок-сополимера поли(этиленоксид)-блок-поли(N-изопропилакриламида) в разбавленном водном растворе, наблюдал образование агрегатов при температуре ниже нижней критической температуры растворения (НКТР) блока поли(N-изопропилакриламида) [180]. НКТР для поли(N-изопропилакриламида) составляет около 30.9 °C. Аннака с соавторами сообщил об образовании “разупорядоченных мицелл”, образованных поли(этиленоксид)-блок-поли(N-изопропилакриламидом) при температуре 17 °C [181]. Автор объяснил существование таких структур, используя подход солубилизации пирена и изучив спектры его эмиссии.

Берлинова, Новаков наблюдали тот же эффект [182]. Тенху, Ана пришли к таким же выводам [183, 184].

Ли и соавторы синтезировали поли(этиленоксид)-*блок*-поли(N-изопропилакриламид) методом ОПЦ-полимеризации и используя метод динамического и статического светорассеяния провели тщательное исследование их поведения в разбавленном водном растворе при разных температурах, концентрациях и углах измерения рассеянного света [185]. Авторы наблюдали одну и ту же картину бимодального характера распределения частиц по размерам (средний гидродинамический радиус составил 3 и 100 нм) при 15 °С во всех случаях: при концентрации полимера от 0.1–1.0 г/мл и угле 30°; концентрации полимера 0.1 г/мл и углах 30-60-90°. Исходя из $M_n = 12000$ г/моль блок-сополимера, авторы относили первую моду к единичным макромолекулам (юнимерам) и вторую моду к агрегатам. С ростом температуры ученые наблюдали постепенное исчезновение первой моды юнимеров и сдвиг второй моды агрегатов от 100 к 20 нм, что указывало на образование мицелл типа ядро-корона [186]. При 55°С наблюдалась только единственная мода (20 нм). Из полученных результатов авторы предложили механизм мицеллообразования при разных температурах: образование ассоциатов при 25 °С, рыхлые агрегаты при температурах 28-42 °С и, наконец мицеллы выше 42 °С:



При этом авторы полагают, что движущей силой образования таких агрегатов является термодинамическая несовместимость блоков.

Похожее поведение было замечено Хуангом [187] при изучении кривых светорассеяния поли(этиленоксид)-*блок*-поли(транс-N-(2-этокси-1,3-диоксан-5-ил)акриламида). Ниже НКТР полимер показывал бимодальное распределение на

кривых светорассеяния, однако массовое содержание агрегатов было достаточно низким по сравнению с единичными макромолекулами.

Эдельман, с соавторами, используя метод светорассеяния, изучал поведение диблок-сополимера поли(этиленоксид)-блок-ПММА в ряду неселективных растворителей таких как ТГФ, ацетон, хлороформ, диоксан и 2,2,2-трифторэтанол [188]. Автор наблюдал бимодальное распределение частиц по размерам: агрегаты со средним гидродинамическим радиусом частиц на порядок больший, чем средний гидродинамический радиус единичных макромолекул, наблюдались во всех растворителях кроме диоксана. Измерение поверхностного натяжения и спектров ПМР так же показали, что агрегаты не являются мицеллами.

Ке с соавторами методом светорассеяния изучал поведение поли(этиленоксид)-блок-поли(N,N-диметилакриламида) в разбавленных водном и органическом растворах [189]. Независимо от концентрации, угла рассеяния, соотношения блоков, автор наблюдал одну и ту же картину бимодального распределения частиц по размерам в водном растворе: 5 и 150 нм. Количество агрегатов при этом было значительным. При переходе от водного раствора к ТГФ количество агрегатов снижалось, что объяснялось отсутствием возможности образования водородных связей в ТГФ. Добавление большого количества соли к водному раствору полимера полностью подавляло процесс агрегации.

Таким образом, поведение блок-сополимеров в неселективных растворителях коренным образом отличается от их поведения в селективных растворителях. Химическая природа блоков, при этом, и природа растворителя играют важную роль в процессах самоорганизации блок-сополимеров, образовании более сложных молекулярных структур.

1.5 Постановка задачи

Анализ представленных литературных данных показывает, что количество работ, посвященных синтезу узкодисперсных мультиблок-сополимеров (т.е. с количеством блоков более чем три), к настоящему времени невелико. Еще меньше исследований по получению узкодисперсных амфифильных мультиблок-сополимеров с блоками разной химической природы (более двух), а мультиблок-сополимеры на основе стирола, н-бутилакрилата и акриловой кислоты вообще не описаны. При этом синтез таких структур, сочетающих в себе преимущества

блочной структуры и полифункциональности является довольно актуальной задачей. Интерес к этим объектам значителен, так как в некоторых случаях (мультиблок-сополимеры на основе стирола и бутилакрилата), используя именно мультиблочную структуру, удается достичь эффекта, более сильного, по сравнению с эффектом их низших собратьев (диблок- и триблок-сополимеров).

Основываясь на данных литературного обзора следует отметить, что свойства мультиблок-сополимеров в твердой фазе и растворе практически не описаны. Так, мы не нашли информации о поведении мультиблок-сополимеров в неселективных растворителях. При этом, исходя из уже известной информации, образующиеся в амфифильных диблок-сополимерах структуры коренным образом отличаются от классических мицеллярных образований.

Кроме того, одним из подходов, который планируется использовать в настоящей работе, является применение для синтеза мультиблок-сополимеров симметричных бифункциональных тритиокарбонатов. Традиционно считается, что в этом случае полимерная цепочка растет симметрично в два конца, и активная группа располагается строго в центре макромолекулы. Однако в нашей лаборатории на единичных примерах было показано, что это не всегда так. При этом систематического исследования данного вопроса проведено не было. Фундаментальная значимость данной проблемы велика особенно в свете синтеза мультиблок-сополимеров. На первой стадии такого синтеза образуется гомополимер с тритиокарбонатной группой внутри цепи, на второй – триблок-сополимер, на третьей – пентаблок-сополимер и т.д. Однако если тритиокарбонатная группа по какой-либо причине оказывается концевой, то на второй стадии вместо триблок-сополимера образуется диблок-сополимер.

Таким образом, целью настоящей работы явилось исследование закономерностей образования блок-сополимеров на основе стирола, *n*-бутилакрилата и акриловой кислоты с разной последовательностью их соединения в цепи в условиях ОПЦ-полимеризации с использованием как монофункциональных, так и бифункциональных ОПЦ-агентов, и сравнительном изучении влияния состава и структуры мультиблок-сополимеров на их физико-химические свойства.

Глава 2. Экспериментальная часть

2.1 Исходные вещества и их очистка

Стирол (Ст) фирмы “Fluka”, *n*-бутилакрилат (БА), *трет*-бутилакрилат (ТБА) и 4-винилпиридин (4-ВП) фирмы “Acros” очищали перегонкой в вакууме в токе аргона (табл. 2.1).

Таблица 2.1. Характеристики мономеров

Мономер	$T_{\text{кип.}}, ^\circ\text{C}$	Давление паров, мм. рт. ст.	n_D^{25}
Стирол	50	33	1.5463
БА	65	80	1.4156
ТБА	45	45	1.4080
4-ВП	65	30	1.5490

Цианоизопротилдитиобензоат (ЦИБ), 4-*S*-дितिобензоат 4-цианопентановой кислоты (ЦКБ), дибензилтретиокарбонат (БТК), ди-*трет*-бутилтретиокарбонат (ТТК), *S,S'*-*бис*-(метил-2-пропионат)третиокарбонат (МАТК), *S,S'*-*бис*-(метил-2-изобутират)третиокарбонат (ММАТК) использовали в качестве агентов обратимой передачи цепи; ОПЦ-агенты были синтезированы и охарактеризованы в лаборатории ранее и использовались в работе без дополнительной очистки.

Идентификация по ^1H ЯМР спектру **ЦИБ** (в CDCl_3 – 7.28 м.д.): синглет 1.91 м.д., мультиплет 7.0–8.0 м.д.; **ЦКБ** (в CDCl_3): синглет 1.95 м.д., дуплет 2.3–3.0 м.д., мультиплет 7.0–8.0 м.д., синглет (ушир.) 9.0–10.0 м.д.; **БТК** (в CDCl_3): синглет 4.80 м.д., мультиплет 7.0–8.0 м.д.; **ТТК** (в CDCl_3): синглет 1.49 м.д.; **МАТК** (в CDCl_3): дублет 1.6 м.д., синглет 3.7 м.д., квартет 4.8 м.д.; **ММАТК** (в CDCl_3): синглет 1.6 м.д., синглет 3.7 м.д.

Цианоизопротил додецил третиокарбонат (**ЦИДТК**) фирмы “Aldrich” использовали в качестве агента обратимой передачи цепи без дополнительной очистки.

Динитрил-азо-*бис*-изомасляной кислоты (**ДАК**) использовали в качестве радикального инициатора, перекристаллизовывали из этилового спирта, затем сушили в вакууме до постоянного веса ($T_{\text{п}} = 108^\circ\text{C}$). Хранили в холодильнике без доступа света.

Бензол фирмы “Acros” (ч.д.а.), применяемый в качестве растворителя при лиофильной сушке, дополнительной очистке не подвергали ($T_{\text{кип}} = 80.1^{\circ}\text{C}$, $n_D^{20}=1.5011$). Тетрагидрофуран (ТГФ) фирмы “Химмед”, использовавшийся в анализе полимеров методом гель-проникающей хроматографии и экспериментах по светорассеянию и турбидиметрическому титрованию, очищали двойной перегонкой над гидроксидом калия при атмосферном давлении ($T_{\text{кип}} = 65.6^{\circ}\text{C}$, $n_D^{20}=1.4050$). 1,4-Диоксан фирмы “Химмед” (ч.д.а.), применяемый в качестве растворителя при гидролизе и экспериментах по светорассеянию, перед использованием дважды перегоняли ($T_{\text{кип}} = 101.3^{\circ}\text{C}$, $n_D^{20}=1.4224$). Толуол фирмы “Acros” (ч.д.а.), применяемый в экспериментах по светорассеянию и турбидиметрическому титрованию дважды перегоняли при атмосферном давлении ($T_{\text{кип}} = 110^{\circ}\text{C}$, $n_D^{20}=1,4050$). Диметилформамид (ДМФА) фирмы “Acros” (HPLC), применяемый в качестве растворителя в экспериментах по светорассеянию, перегоняли в вакууме ($T_{\text{кип}} = 153.0$, $n_D^{25}=1.4269$). Диметилсульфоксид (ДМСО) фирмы “Acros” (HPLC), применяемый в качестве растворителя при очистке полимеров диализом, дополнительной очистке не подвергали ($T_{\text{кип}} = 189.0^{\circ}\text{C}$, $n_D^{20}=1.4795$).

2.2 Синтез полимерных агентов обратимой передачи цепи

Реакционные смеси готовили растворением рассчитанного количества инициатора ДАК и ОПЦ-агента в свежеперегнанном мономере. Приготовленные растворы разливали по ампулам, дегазировали до остаточного давления 5×10^{-3} мм рт.ст. и ампулы отпаивали. Образцы помещали в термостат, разогретый до 80°C на требуемое время. По окончании полимеризации образцы охлаждали в жидком азоте и растворяли в 10-кратном избытке бензола, после чего сушили лиофильно. В случае поли(4-винилпиридина) полимер сушили из смеси (метанол : бензол = 1 : 1 по объему). Конверсию полимеров определяли гравиметрически. Условия проведения полимеризации стирола, БА, ТБА и 4-винилпиридина и молекулярно-массовые характеристики продуктов полимеризации приведены в табл. 2.2.

Таблица 2.2. Условия проведения полимеризации и молекулярно-массовые характеристики синтезированных гомополимеров, T=80 °C

Полимер	ОПЦ-агент	[ОПЦ], моль/л	[ДАК], моль/л	Время, ч	Конверсия, %	$M_n \times 10^{-3}$	M_w/M_n
ПС-1	ЦИБ	0.2	0.010	16	11	1.0	1.20
ПС-2	ЦКБ	0.09	0.010	45	61	6.0	1.16
ПС-3	ЦКБ	0.063	0.005	45	65	8.0	1.12
ПС-4	ЦКБ	0.032	0.005	45	74	20	1.20
ПС-5	БТК	0.2	0.005	22	42	2.0	1.27
ПС-6	БТК	0.15	0.010	47	58.2	3.7	1.18
ПС-7	БТК	0.145	0.010	45	92	5.7	1.24
ПС-8	БТК	0.15	0.010	24	58.2	3.6	1.24
ПС-9	ТТК	0.1	0.010	24	59.6	6.4	1.30
ПС-10	МАТК	0.1	0.010	20	61.0	6.9	1.09
ПС-11	ММАТК	0.1	0.010	20	56.4	5.6	1.24
ПС-12	ЦИДТК	0.1	0.010	24	83	6.1	1.09
ПВП-1	БТК	0.1	0.010	24	96.0	11.7	1.60
ПВП-2	ТТК	0.1	0.010	24	92.0	9.6	1.52
ПВП-3	МАТК	0.1	0.010	22	90.0	11.5	1.70
ПВП-4	ММАТК	0.1	0.010	22	90.0	10.9	1.49
ПБА-1	ЦКБ	0.24	0.001	45	57	2.6	1.14
ПБА-2	БТК	0.06	0.0033	22	90.0	10.0	1.24
ПБА-3	БТК	0.1	0.0010	19	90.0	8.7	1.14
ПБА-4	ТТК	0.1	0.0010	19	90.0	7.5	1.23
ПБА-5	МАТК	0.1	0.0010	17	85.6	12.8	1.20
ПБА-6	ММАТК	0.1	0.0010	17	85.6	9.7	1.09
ПТБА-1	БТК	0.2	0.001	22	85.4	4.5	1.13
ПТБА-2	ЦИДТК	0.2	0.007	22	83.0	3.5	1.15
ПТБА-3	БТК	0.2	0.001	22	85.4	4.5	1.13
ПТБА-4	ТТК	0.1	0.001	24	95.1	9.4	1.11
ПТБА-5	МАТК	0.1	0.001	17	94.3	15.3	1.08
ПТБА-6	ММАТК	0.1	0.001	17	74.5	10.0	1.10

Для синтеза полистирола, поли(*n*-бутилакрилата) и поли(*трет*-бутилакрилата) также использовали двухстадийный синтез (табл. 2.3). На первой стадии (в качестве ОПЦ-агента использовали МАТК) полимеризацию останавливали при конверсии мономера 20–30%, полимер выделяли и вводили его в свежую порцию того же мономера и инициатора на второй стадии и далее проводили полимеризацию до предельной конверсии.

Таблица 2.3. Условия проведения двухстадийного синтеза полимеров и их молекулярно-массовые характеристики

Стадия	Полимер	[ОПЦ-агент], моль/л	[ДАК], моль/л	Время, ч	Конверсия , %	$M_n \times 10^{-3}$	M_w/M_n
1	ПС-13	0.1	0.01	3	23.0	3.2	1.10
2	ПС-14	0.1	0.01	21	82.6	25.6	1.08
1	ПБА-7	0.1	0.001	0.5	16.0	2.5	1.11
2	ПБА-8	0.1	0.001	24	90.0	12.6	1.40
1	ПТБА-7	0.1	0.001	0.4	46.0	6.2	1.22
2	ПТБА-8	0.1	0.001	18	90.0	24.2	1.14

Введем обозначения синтезированных гомополимеров:

- полистиролдитиобензоаты **ПС-1 – ПС-4**, полученные в присутствии дитиобензоатов;
- полистиролтретиокарбонаты **ПС-5 – ПС-14**, полученные в присутствии симметричных третиокарбонатов;
- поли(4-винилпиридин)третиокарбонаты **ПВП-1 – ПВП-4**, полученные в присутствии симметричных третиокарбонатов;
- поли(*n*-бутилакрилат)дитиобензоат (**ПБА-1**), полученный в присутствии дитиобензоата;
- поли(*n*-бутилакрилат)третиокарбонаты **ПБА-2 – ПБА-8**, полученные в присутствии симметричных третиокарбонатов;
- поли(*трет*-бутилакрилат)третиокарбонаты **ПТБА-1 – ПТБА-8**, полученные в присутствии симметричных третиокарбонатов.

2.3 Синтез блок-сополимеров

2.3.1 Синтез блок-сополимеров на основе полистирола и поли(*n*-бутилакрилата)

2.3.1.1 Синтез в присутствии дитиобензоатов

Для синтеза блок-сополимеров готовили раствор полимерного ОПЦ-агента и ДАК в “чужом” мономере. Например, для синтеза диблок-сополимера (Блок-1) в 5 мл БА растворили 0.00082 г ДАК (10^{-3} моль/л), к полученному раствору добавили 0.5 г ПС-1 (0.1 моль/л), залили в ампулу и дегазировали на вакуумной установке, ампулу отпаивали и помещали в термостат, разогретый до 80°C на 22 ч. Полимер выделяли лиофильно из бензола на вакуумной установке и охарактеризовывали методом ГПХ. На следующей стадии Блок-1 (10^{-1} моль/л) и ДАК (10^{-2} моль/л) растворяли в свежеперегнанном стироле, заливали смесь в ампулу, дегазировали и отпаивали. Ампулу помещали в термостат и полимеризовали при 80°C в течение 24 ч. Полимер лиофильно высушивали и охарактеризовывали методом ГПХ. Аналогичным образом проводили последующие стадии, добавляя в реакционную систему заданный мономер (стирол или БА). Во всех экспериментах по блок-сополимеризации стирола использовали концентрацию ДАК, равную 10^{-2} моль/л, а *n*-бутилакрилата – 10^{-3} моль/л. Схема эксперимента приведена ниже, а условия синтеза и молекулярно-массовые характеристики продуктов обобщены в табл. 2.4.



Таблица 2.4. Условия синтеза и молекулярно-массовые характеристики блок-сополимеров, полученных с участием ПС-1

Полимер	Конверсия, %	Время, Ч	[ОПЦ], моль/л	$M_n \times 10^{-3}$	$M_n^{\text{теор}} \times 10^{-3}$	M_w/M_n
Блок-1	30.7	22	0.1	4.1	3.8	1.09
Блок-2	20.8	70	0.1	9.4	6.0	1.09
Блок-3	47.5	50	0.05	18.7	17.9	1.30
Блок-4	17	38	0.03	51.6	23.8	1.21

Примечание: Теоретическое значение M_n рассчитано по уравнению $M_n = q[M]_0/[ОПЦ]_0$

Аналогичным образом с использованием ПС-2 – ПС4 и ПБА-1 получали диблок- и триблок-сополимеры стирола и БА (табл. 2.5):

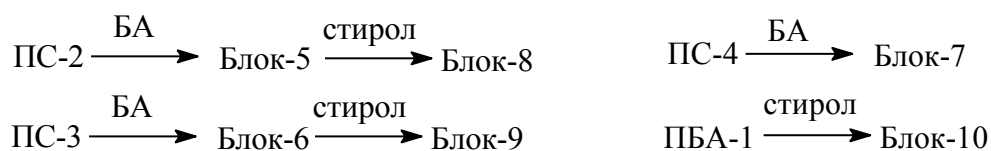


Таблица 2.5. Условия синтеза и молекулярно-массовые характеристики блок-сополимеров с участием дитиобензоатов на основе ПС и ПБА

Полимер	Конверсия, %	Время, ч	[ОПЦ], моль/л	$M_n \times 10^{-3}$	$M_n^{\text{теор}} \times 10^{-3}$	M_w/M_n
Блок-5	75	47	0.036	38.0	27.0	1.46
Блок-6	75	47	0.018	55.0	50.0	1.90
Блок-7	84	47	0.018	64.4	60.0	2.08
Блок-8	10	1	0.01	41.8	39.0	1.74
Блок-9	10	1	0.01	56.4	60.0	2.09
Блок-10	53	20	0.026	4.8	6.0	1.36

2.3.1.2 Синтез в присутствии тритиокарбонатов

Блок-сополимеры стирола и БА с участием симметричных тритиокарбонатов синтезировали по описанной выше методике (п.2.3.1.1). Схема эксперимента приведена ниже, а условия синтеза и молекулярно-массовые характеристики блок-сополимеров обобщены в табл. 2.6.

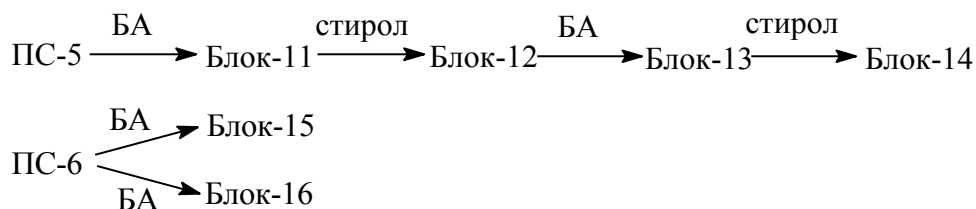


Таблица 2.6. Условия синтеза и молекулярно-массовые характеристики блок-сополимеров, полученных в присутствии ПС-5 и ПС-6

Полимер	Конверсия, %	Время, ч	[ОПЦ], моль/л	$M_n \times 10^{-3}$	$M_n^{\text{теор}} \times 10^{-3}$	M_w/M_n
Блок-11	15	1	0.1	2.7	3.5	1.26
Блок-12	51.4	24	0.1	8.3	7.4	1.23
Блок-13	66.5	50	0.05	33.5	20.2	1.15
Блок-14	54.3	38	0.014	60.9	68.6	1.10
Блок-15	97.6	20	0.053	10.6	8.0	1.18
Блок-16	27	1	0.05	21.0	17.0	1.21

2.3.2 Синтез амфифильных блок-сополимеров

2.3.2.1 Синтез блок-сополимеров стирола, *n*-бутилакрилата и акриловой кислоты

Синтез мультиблок-сополимеров под действием бифункционального симметричного тритиокарбоната проводили в три стадии, используя в качестве исходного ОПЦ-агента БТК, с последующим кислотным гидролизом. Полученные до гидролиза блок-сополимеры охарактеризовывали методами ГПХ (табл. 2.7), ИК- и ЯМР-спектроскопии, а после гидролиза – методом ИК- и ЯМР-спектроскопии.

Схема синтеза (таблица 2.7):

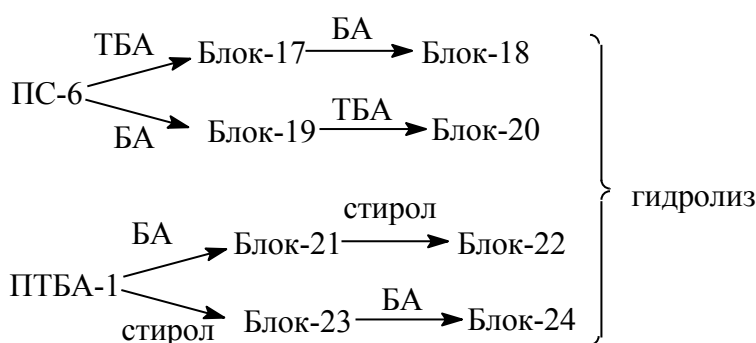
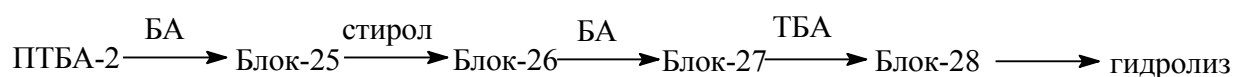


Таблица 2.7. Условия синтеза и молекулярно-массовые характеристики мультиблок-сополимеров, полученных в присутствии ПС-6 и ПТБА-1

Полимер	Конверсия, %	Время, ч	[ОПЦ], моль/л	$M_n \times 10^{-3}$	$M_n^{\text{теор}} \times 10^{-3}$	M_w/M_n
Блок-17	84.3	45	0.10	10.6	11.5	1.19
Блок-18	86.0	3	0.044	22.8	28.9	1.21
Блок-19	79.6	48	0.10	11.4	11.1	1.17
Блок-20	58.4	3	0.035	21.9	26.2	1.23
Блок-21	90.2	22	0.086	13400	13.9	1.09
Блок-22	51.5	21	0.05	37900	22.6	1.15
Блок-23	63.0	22	0.086	14000	11.1	1.11
Блок-24	70.0	20	0.048	21300	27.1	1.20

Синтез аналогичных мультиблок-сополимеров под действием монофункционального тритиокарбоната ЦИДТК осуществляли по схеме:



Условия синтеза и молекулярно-массовые характеристики полученных блок-сополимеров приведены в табл. 2.8.

Таблица 2.8. Условия синтеза и молекулярно-массовые характеристики пентаблок-сополимера, полученного в присутствии ЦИДТК

Полимер	Конверсия, %	Время, ч	[ОПЦ], моль/л	$M_n \times 10^{-3}$	M_w/M_n
Блок-25	83	18	0.074	10.0	1.34
Блок-26	46	22	0.04	15.2	1.78
Блок-27	60	22	0.02	31.2	1.66
Блок-28	72	18	0.01	46.5	2.18

2.3.2.2 Синтез блок-сополимеров *n*-бутилакрилата и акриловой кислоты

Триблок-сополимеры на основе *n*-бутилакрилата и акриловой кислоты проводили по методике, описанной в п.2.3.1.1, используя в качестве исходного ОПЦ-агента БТК. Полимеры выделяли, охарактеризовывали методом ГПХ (табл. 2.9), после чего подвергали кислотному гидролизу. Схема эксперимента приведена ниже:

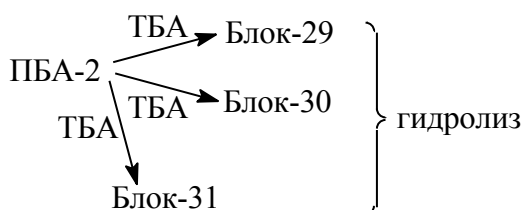


Таблица 2.9. Условия синтеза и молекулярно-массовые характеристики триблок-сополимеров, полученных в присутствии бифункционального БТК

Полимер	Конверсия, %	Время, ч	[ОПЦ], моль/л	$M_n \times 10^{-3}$	$M_n^{\text{теор}} \times 10^{-3}$	M_w/M_n
Блок-29	75	90	0.02	15.0	15.0	1.25
Блок-30	85	46	0.033	34.0	30.0	1.30
Блок-31	86	21	0.01	68.0	100.0	1.55

2.3.2.3 Синтез триблок-сополимера стирола и акриловой кислоты в присутствии БТК

Триблок-сополимер на основе стирола и акриловой кислоты проводили по схеме (по методике, описанной в п.2.3.1.1), используя в качестве исходного ОПЦ-агента БТК:



Охарактеризовываемый методом ГПХ блок-сополимер (табл. 2.10) был подвергнут кислотному гидролизу.

Таблица 2.10. Условия синтеза и молекулярно-массовые характеристики триблок-сополимера, полученного в присутствии бифункционального БТК

Полимер	Конверсия, %	Время, ч	[ОПЦ], моль/л	$M_n \times 10^{-3}$	$M_n^{\text{теор}} \times 10^{-3}$	M_w/M_n
Блок-32	97.6	20	0.04	26.0	30.0	1.20

2.3.2.4 Гидролиз блок-сополимеров

Блок-сополимеры Блок-18, Блок-20, Блок-22, Блок-24, Блок-28, Блок-29, Блок-30, Блок-31 и Блок-32 подвергали кислотному гидролизу. Для этого навеску полимера растворяли в 10-кратном избытке 1,4-диоксана. К полученному раствору добавляли концентрированную HCl из расчета 1 мл на 1 г полимера. Гидролиз проводили при интенсивном перемешивании при 85°C в течение 6 ч.

По окончании реакции, в случае Блок-18, Блок-20, Блок-22, Блок-24, отгоняли растворитель на роторе. К полученному сухому остатку добавляли раствор NaOH (pH≈11), интенсивно перемешивали по возможности до полного растворения. Далее проводили диализ полученного раствора против бидистиллированной воды, и полимер выделяли методом лиофильной сушки из водного раствора на вакуумной установке. Далее полученные полимеры растворяли в ДМСО, добавляли небольшие количества HCl_{конц.} и перемешивали до полного растворения продуктов. Затем вели диализ полученных растворов против бидистиллированной воды и полимеры выделяли методом лиофильной сушки из водного раствора на вакуумной установке.

В случае Блока-28 отгоняли растворитель на роторе, растворяли сухой остаток в бидистиллированной воде и диализовали против бидистиллированной

воды. Полимер выделяли методом лиофильной сушки из водного раствора на вакуумной установке.

Для гидролизованных Блока-29, Блока-30, Блока-31 и Блока-32 выделение продукта проводили следующим образом: отгоняли растворитель на роторе, растворяли остаток в свежей порции диоксана и полимер выделяли методом лиофильной сушки на вакуумной установке; эту процедуру для каждого полимера повторяли трижды.

2.4 Удаление дитиобензоатной и тритиокарбонатной групп

Для удаления, содержащихся в структуре полимеров дитиобензоатной или тритиокарбонатной групп, готовили раствор полимера (0.01 г) и ДАК (0.1 моль/л) в бензоле. Раствор заливали в ампулу, смесь дегазировали и ампулу отпаивали. Образец нагревали при 80°C в течение 24 ч. Полимер выделяли лиофильно из раствора в бензоле и охарактеризовывали методом ГПХ.

2.5 Анализ полимеров методом гель-проникающей хроматографии²

Молекулярно-массовые характеристики образцов полимеров определяли методом гель-проникающей хроматографии (ГПХ) по полистирольным стандартам на жидкостном хроматографе “Waters” с рефрактометрическим детектором и УФ-детектором, тремя колонками, наполненными ультрастирагелем с размером пор 10³, 10⁵ Å и линейной колонкой. ГПХ-анализ проводили в ТГФ при 35°C при скорости потока 0.9 мл/мин.

В случае поли(4-винилпиридина) молекулярно-массовые характеристики определяли на хроматографе GPC-120 фирмы “PolymerLabs”. Анализ проводили при 50°C в ДМФА, содержащем 0.1 мас. % LiBr, со скоростью потока 1 мл/мин. Для разделения использовали две колонки PLgel 5 µm MIXED B ($M = 5 \times 10^2 - 1 \times 10^7$). ММ рассчитывали по ПММА-стандартам.

2.6 Анализ полимеров методом ИК-спектроскопии³

Блок-сополимеры анализировали на вакуумном ИК-фурье спектрометре IFS-66v/s (“Bruker”). Для качественного анализа образец смешивали с матрицей (сухим

² ГПХ-анализ был выполнен к.х.н. с.н.с. Гариной Е.С. Обработку результатов проводил автор.

³ Анализ полимеров методом ИК-спектроскопии проводили в ИНХС имени А.В. Топчиева под руководством к.х.н., в.н.с. Костиной Ю. В. Обработку результатов проводил автор.

KBr, прозрачным в ИК-области), прессовали в таблетку и регистрировали ИК-спектр в режиме пропускания на вакуумном ИК-фурье спектрометре IFS-66v/s (“Bruker”) в области 4000–400 см⁻¹. При этом в оптическом отделении создавали вакуум (4×10^{-4} бар), из кюветного отделения воздух не откачивали. Этих условий достаточно, чтобы при регистрации ИК-спектров в них не обнаруживалось полос поглощения CO₂ и воды из воздуха. Точную навеску образца для приготовления таблетки не брали, т.к. для качественного анализа достаточно того, чтобы значения оптической плотности самой интенсивной полосы поглощения не превышали 2 у.е, и были хорошо разрешены.

Для сравнения состава образцов в массе и на поверхности были зарегистрированы ИК-спектры НПВО (нарушенное полное внутреннее отражение) образцов (без смешения их с матрицей, прозрачной в ИК-области) в области 4000–600 см⁻¹ (кристалл Zn/Se однократного ПВО, характеристики кристалла: коэффициент преломления 2.4, глубина проникновения 2.0 мкм). Обработку ИК-спектров проводили в программном пакете OPUS (“Bruker”).

2.7 Анализ полимеров методом ЯМР-спектроскопии⁴

Спектры ЯМР ¹H регистрировали при 70°C на спектрометре “VARIAN XR-400” и рабочих частотах 400 и 100 МГц соответственно. Так же часть образцов исследовали на спектрометре Bruker DRX 500. Образцы готовили растворением полимеров в DMSO-d₆ и CDCl₃. В качестве внутреннего стандарта использовали значения хим. сдвигов протонов растворителя.

2.8 Исследование термостойкости полимеров методом дериватографии⁵

Дериватограммы образцов полимеров регистрировали на дериватографе «Q-1500-D» фирмы «МОМ» (Венгрия), позволяющем одновременно записывать временную зависимость разницы температур между исследуемым образцом и эталоном (в качестве эталона был использован Al₂O₃) – дифференциальный термический анализ, и регистрировать изменение массы исследуемого образца в зависимости от температуры – термогравиметрический анализ. Во всех

⁴ Анализ полимеров методом ЯМР-спектроскопии проводили на кафедре органической химии химического факультета МГУ (съёмку образцов проводил к.х.н. Шляхтин А.В.) и на кафедре аналитической химии IPF, Дрезден, Германия. Обработку результатов проводил автор.

⁵ Эксперименты проводили на кафедре ВМС под руководством к.х.н., доц. Королева Б.А. Обработку результатов проводил автор.

экспериментах брали навеску блок-сополимера 200 мг; скорость нагрева (V_T) составляла 5 °С/мин, а скорость движения бумаги на самописце (V_6) – 1 мм/мин; чувствительность измерения температуры термопар – ДТА=250 мкВ; используемый диапазон температур: от $T_{\text{комн.}}$ до $T=800^\circ\text{C}$.

Расчет температуры перехода проводили по формуле $T_{\text{перехода}} = T_{\text{комн.}} + \frac{V_T \cdot l}{V_6}$,

где l – расстояние (мм) от начала регистрации; процент потери массы (%) = nS/G , где n – конечное деление шкалы, S – чувствительность аналитических весов ($TG=1$ мВ), G – масса навески=200 мг.

2.9 Исследование полимеров методом дифференциальной сканирующей калориметрии⁶

Температуры стеклования полученных полимеров были изучены методом дифференциальной сканирующей калориметрии с использованием системы TA Instruments Q 1000 в интервале температур от –80 до 180 °С, скоростью сканирования ± 2 К/мин, амплитудой сканирования ± 0.31 К, периодом сканирования 40 с с циклами нагревания–охлаждения–нагревания в атмосфере азота.

2.10 Исследование поведения блок-сополимеров в органических растворителях методом динамического светорассеяния⁷

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

Кросс-корреляционные функции флуктуаций интенсивности рассеянного света $g_2(\tau)$ при исследовании динамического светорассеяния измеряли с помощью

⁶ Эксперименты проводили на кафедре аналитической химии IPF, Дрезден, Германия под руководством Häussler L. Обработку результатов проводил автор.

⁷ Эксперименты проводили на кафедре ВМС под руководством к.х.н., доц. Литманович Е.А. Обработку результатов проводил автор. Автор благодарит за помощь в обсуждении результатов к.х.н., доц. Лысенко Е.А.

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

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

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

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

2.11 Турбидиметрическое титрование полимеров

Турбидиметрическое титрование амфифильных мультблок-сополимеров проводили при 25°C путем добавления толуола или ТГФ в раствор полимера в ТГФ или смеси толуол/ТГФ (2.5/1) с концентрацией раствора 2.0 мг/мл при длине волны 430.6 нм на фотометре КФК-3-01-ЗОМЗ. Измерение оптической плотности проводили, добавляя второй растворитель (толуол или ТГФ) и в рабочую ячейку, и в ячейку сравнения.

2.12 Оценка стерической энергии исходных, промежуточных и конечных продуктов реакции обратимой передачи цепи⁸

Наиболее устойчивую конформацию интермедиатов, исходных веществ и продуктов фрагментации интермедиатов, соответствующей минимуму потенциальной энергии, определяли с помощью программы Chem3D Ultra 9.0 (CambridgeSoft) методом молекулярной механики. Результатом процедуры минимизации энергии в данной программе является локальный минимум, поэтому для расчетов использовали модели с различающейся исходной конформацией, и за

⁸ Моделирование проводили в Санкт-Петербургском государственном технологическом институте (техническом университете) под руководством д.х.н., проф. Сивцова Е. В.

результат принимали минимальный из ряда полученных. Модельными соединениями служили соответствующие тритиокарбонаты и радикальные интермедиаты, имеющие полимерные заместители с $P_n = 5$ и 10 с концевыми группами, отвечающими по строению уходящей группе конкретного агента ОПЦ.

2.13 Изучение диаграмм фазового состояния⁹

Растворимость полимеров исследовали методом лазерной микроинтерферометрии [190]. Все измерения проводили на пленках ПС толщиной $120 - 150$ мкм, которые получали методом прессования. Образцы пленок ПС размером 5 на 10 мм помещали между двумя оптически прозрачными стеклами толщиной 5 мм, на внутренние поверхности которых методом термовакуумного напыления предварительно был нанесен полупрозрачный слой металла (нихром) с высоким показателем отражения. С помощью металлических фиксаторов разной толщины (например, 100 и 120 мкм для пленки ПС толщиной 120 мкм) формировали небольшой клиновой угол (около 5°). При температурах на $20 - 30$ К выше температуры стеклования ПС образцы приводили в оптический контакт с внутренними поверхностями стекол. При этом добивались, чтобы наибольшая сторона образца располагалась перпендикулярно ребру клина. В этом случае направление диффузионного потока совпадает с направлением интерференционных полос. Полученную таким образом ячейку помещали в диффузионную кювету, заданная температура в которой поддерживалась с точностью ± 1 К. Далее капилляр заполняли расплавом триблок-сополимера стирола и *n*-бутилакрилата. Момент соприкосновения фаз полимеров считали началом диффузионного процесса.

В качестве источника света использовали гелий-неоновый лазер с длиной волны 632 нм. Интерференционную картину фиксировали с помощью цифровой видеокамеры с передачей изображения на компьютер. Измерения проводили в режиме ступенчатого подъема и понижения температуры от 280 до 500 К. Обработка интерферограмм не отличалась от традиционной.

⁹ Эксперименты проводили в ИФХЭ РАН им. Фрумкина под руководством к.х.н. Никуловой У.В. и д.х.н., проф. Чалых А.Е.

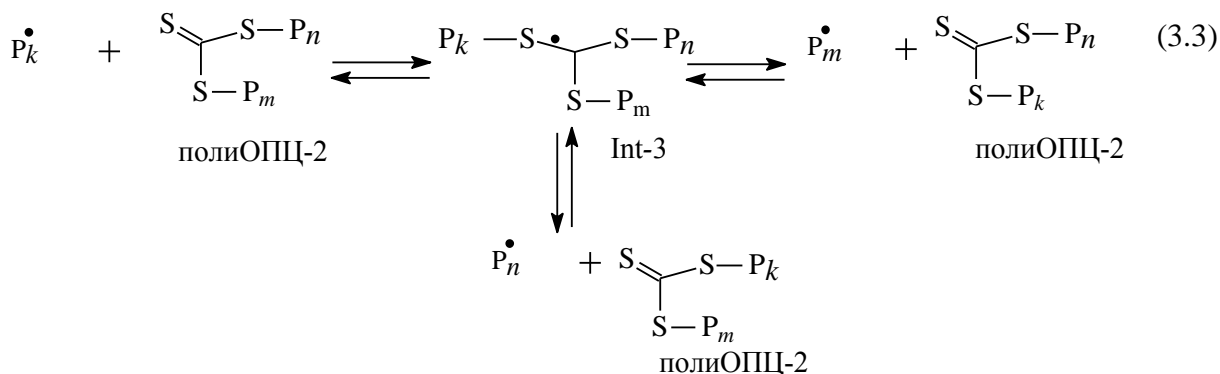
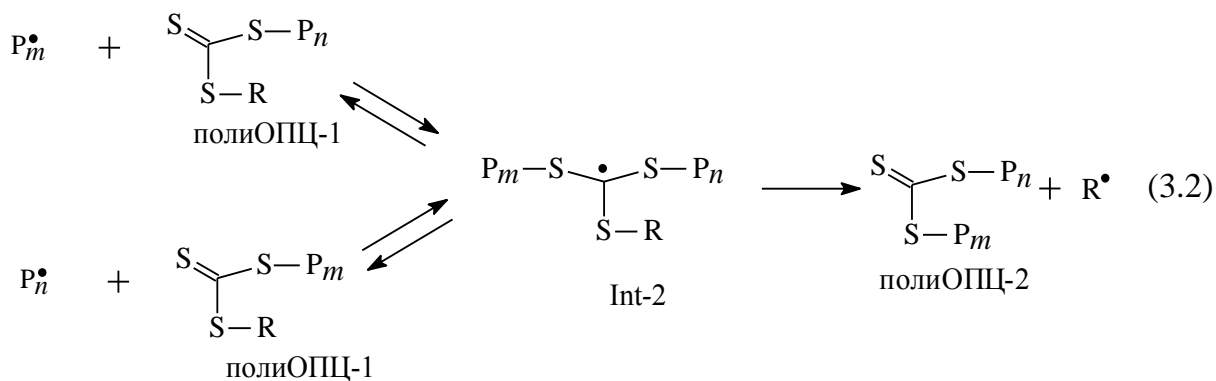
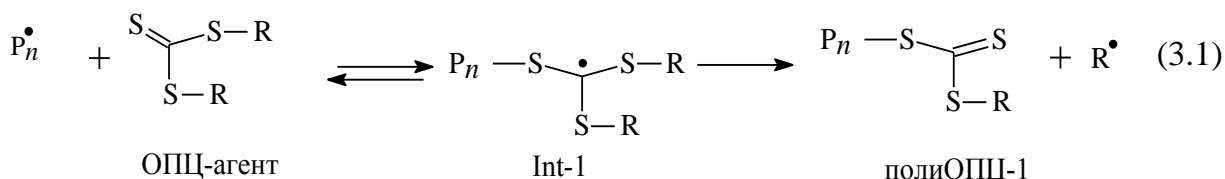
Глава 3. Результаты и их обсуждение

3.1 Влияние природы мономера и “уходящей” группы в симметричном тритиокарбонате на положение тритиокарбонатной группы в макромолекуле

При использовании для контролируемого синтеза (со)полимеров симметричных тритиокарбонатов – бифункциональных ОПЦ-агентов общей формулы R-S-C(=S)-S-R внедрение мономера в цепь может происходить в один или в два конца относительно тритиокарбонатной группы:



Это следует из механизма ОПЦ-полимеризации под действием тритиокарбонатов, в структуре которых содержатся две одинаковые уходящие группы R:

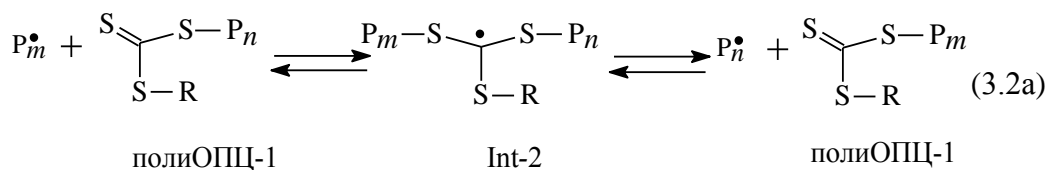


Радикал P_n[•], возникающий при иницировании полимеризации за счет распада инициатора, обратимо присоединяется к ОПЦ-агенту с образованием

радикального интермедиата Int-1 (реакция 3.1). Этот интермедиат также может превращаться в полимерный ОПЦ-агент (полиОПЦ-1), отщепляя в виде радикала одну из уходящих групп R[•], реиницирующего полимеризацию. ПолиОПЦ-1 вступает в аналогичную реакцию взаимодействия с другим макрорадикалом P_m[•], при этом образуется интермедиат Int-2, который может высвободить один из полимерных заместителей в виде макрорадикала, способного к дальнейшей полимеризации (реакция 3.2). Если указанный интермедиат фрагментирует с отщеплением второй уходящей группы R[•], то в системе возникает новый полимерный ОПЦ-агент – полиОПЦ-2. Последний также будет вовлекаться в последовательность реакций присоединения–фрагментации, в ходе которых образуется интермедиат Int-3 (реакция 3.3). Независимо от пути распада интермедиата Int-3 в системе всегда регенерируется макрорадикал, способный к участию в реакции роста цепи.

При таком механизме тритиокарбонатная группа находится внутри цепи, а рост макромолекулы происходит в оба конца относительно нее. При этом положение тритиокарбонатной группы может быть различным: либо она находится близко к центру цепи, либо смещена к одному из ее концов.

Однако возможен и другой вариант реализации ОПЦ-механизма под действием симметричных тритиокарбонатов. Если при распаде интермедиата Int-2 группа R по каким-то причинам не отщепляется, то полиОПЦ-2 не образуется, и стадия 3.3 не реализуется. Тогда процесс идет через стадии 3.1 и 3.2, а последнюю можно представить следующим образом:



В подобном процессе также происходит постоянная регенерация макрорадикалов, способных к реакции роста, следовательно, псевдоживой механизм полимеризации сохраняется. При таком механизме тритиокарбонатная группа находится на конце цепи, а макромолекула растет от “головой” к “хвосту”, т.е. в один конец.

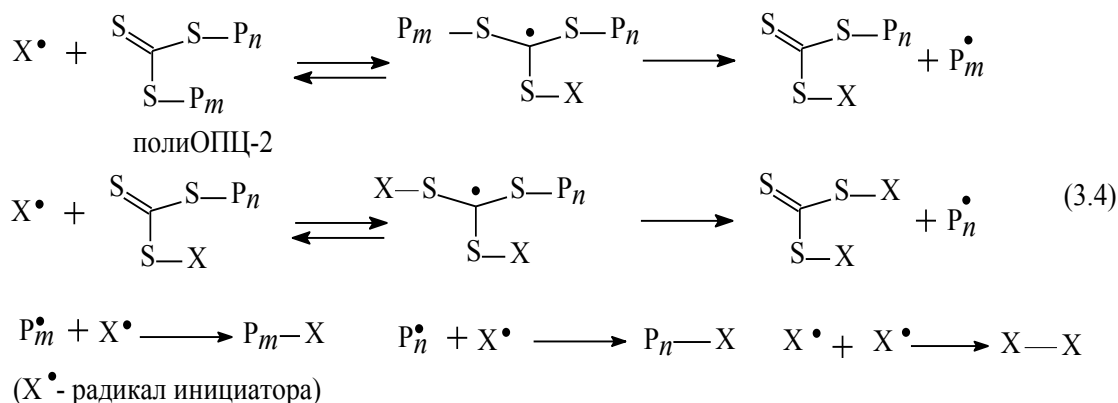
Данное обстоятельство является весьма важным, так как при использовании полученных полимеров в качестве ОПЦ-агентов в полимеризации “чужого” мономера для синтеза блок-сополимеров в зависимости от положения тритиокарбонатной группы могут образовываться различные продукты: триблок-сополимеры, если группа расположена внутри цепи, и диблок-сополимеры, если она находится на конце цепи. Если в исходном полимерном ОПЦ-агенте тритиокарбонатная группа не является концевой, но находится близко к одному из концов полимерной цепи, то концевые полимерные заместители в образующемся триблок-сополимере будут заметно отличаться по своей длине. Очевидно, что при использовании триблок-сополимеров в качестве полимерных ОПЦ-агентов также возможно образование различных продуктов. Кроме того, при проведении ОПЦ-сополимеризации мономеров с разной активностью в зависимости от положения тритиокарбонатной группы в цепи различной оказывается градиентная структура макромолекулы: состав может меняться от концов к центру или от одного конца к другому.

Обнаруженная ранее возможность образования полимеров с различным положением тритиокарбонатной группы в макромолекуле [191, 192] требует детального исследования и обобщения. С этой целью на примере мономеров винилового ряда (стирола, 4-винилпиридина, *n*- и *трет*-бутилакрилата) и четырех симметричных тритиокарбонатов с различными уходящими группами (БТК, ТТК, МАТК и ММАТК) мы подробно изучили влияние природы мономера, уходящей группы в симметричном тритиокарбонате и условий проведения синтеза на положение тритиокарбонатной группы в полимерной цепи.

Для определения положения тритиокарбонатной группы в макромолекуле мы использовали разработанную ранее в нашей лаборатории методику. Ее суть заключается в следующем: полимер нагревают с избытком радикального инициатора в инертном растворителе при 80 °С в течение времени, превышающем его 10 периодов полураспада (обычно для этих целей использовали ДАК и время эксперимента составляло 24 ч) [191, 192]. Избыток инициатора необходим для того, чтобы образующиеся при распаде ДАК цианизопропильные радикалы X^\bullet вовлекались преимущественно в реакцию с полиОПЦ-агентом и радикалами,

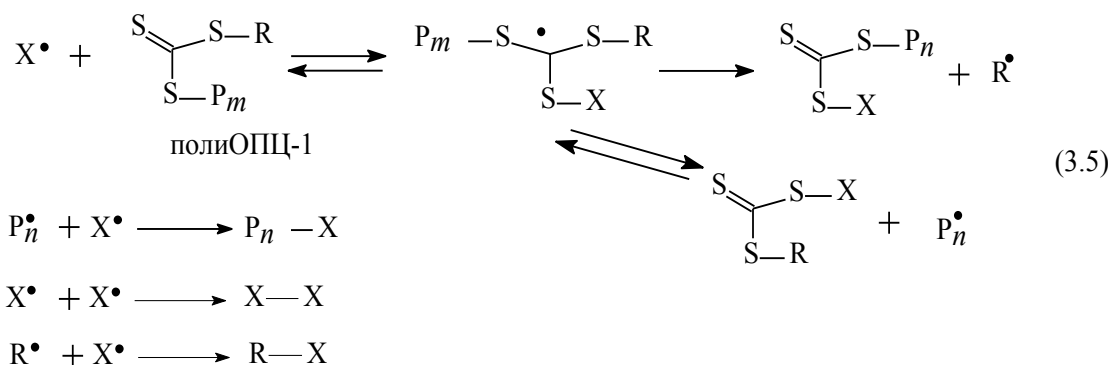
возникающими в реакционной смеси, а высокая температура обеспечивает высокую скорость распада инициатора и быструю фрагментацию интермедиатов.

Рассмотрим возможные реакции, протекающие в отсутствие мономера в данной системе. Если при полимеризации реализовывался трехстадийный механизм ОПЦ, то:



Из схемы (реакции 3.4) видно, что при нагревании полиОПЦ-2 ($P_nSC(=S)SP_m$) с избытком ДАК в инертном растворителе происходит последовательное отщепление полимерных заместителей от полиОПЦ-2. Высвобождающиеся макрорадикалы взаимодействуют с радикалами инициатора, в результате чего образуются продукты с более низкой ММ, чем у полиОПЦ-2. При этом если тритиокарбонатная группа находится близко к центру цепи, то ММ уменьшится примерно вдвое, если она смещена к одному из концов макромолекулы, то образуется набор макромолекул с ММ меньшей, чем у исходного полимера, что приведет к уширению ММР продукта реакции за счет низкомолекулярной ветви кривой. Кроме того, будут образовываться низкомолекулярные соединения $X-X$ и $X-SC(=S)S-X$.

При двухстадийном механизме ОПЦ:



В результате взаимодействия полиОПЦ-1 ($P_nSC(=S)SR$) и радикалов инициатора будет образовываться полимер примерно с той же молекулярной массой, что у исходного полиОПЦ-1, и низкомолекулярные соединения $X-X$, $R-X$ и $R-SC(=S)S-X$ (реакции 3.5).

Мы не рассматриваем возможные реакции взаимодействия радикальных интермедиатов друг с другом или другими радикалами вследствие низкой их концентрации (в условиях эксперимента эти интермедиаты нестабильны).

Анализируя молекулярно-массовые характеристики продуктов реакции до и после нагревания с ДАК, можно оценить положение тритиокарбонатной группы в макромолекуле.

Однако прежде всего необходимо доказать, что выбранные условия эксперимента (100-кратный мольный избыток ДАК по отношению к полимеру и время реакции более 10 периодов его полураспада) являются оптимальными. Это мы показали на примере полистирола, полученного под действием БТК. Мы приготовили серию растворов в бензоле с одинаковой концентрацией ПС (4×10^{-3} моль/л; в расчете на тритиокарбонатную группу) и разной концентрацией ДАК ($4 \times 10^{-1} - 4 \times 10^{-4}$ моль/л), после дегазации реакционные смеси нагревали в течение одного и того же времени (22 ч) при 80°C , продукты реакции высушивали лиофильно из бензола и анализировали методом ГПХ. На рис. 3.1 приведены нормированные к единичной площади кривые ГПХ полистирола до и после прогрева с ДАК.

Учитывая схемы (3.4) и (3.5), проанализируем значения наиболее вероятной массы пиков прогретого при разных концентрациях ДАК полимера.

$[ДАК]_0 = 4 \times 10^{-1}$ моль/л (в 100 раз больше, чем ПС) – кривая ГПХ прогретого с ДАК полимера (кривая 2) становится бимодальной: $M_{\text{пик}} = 3000$ и 400 , т.е. высокомолекулярная мода сдвинулась в область низких молекулярных масс относительно исходного полимера ($M_{\text{пик}} = 3800$), а наиболее вероятная масса пика низкомолекулярной моды превышает значение молекулярной массы продуктов рекомбинации цианизопропильных и бензильных радикалов в разной комбинации, а также тритиокарбоната с этими заместителями (136, 145, 154 и 253 г/моль), т.е. отвечает продукту рекомбинации цианизопропильного радикала с олигомерным радикалом стирола с 3 – 4 заместителями. Согласно реакциям 3.4 и 3.5, это

означает, что тритиокарбонатный фрагмент находится внутри цепи, но полимерные заместители заметно различаются по своей длине, т.е. это асимметричное строение цепи с точки зрения расположения в ней тритиокарбонатной группы.

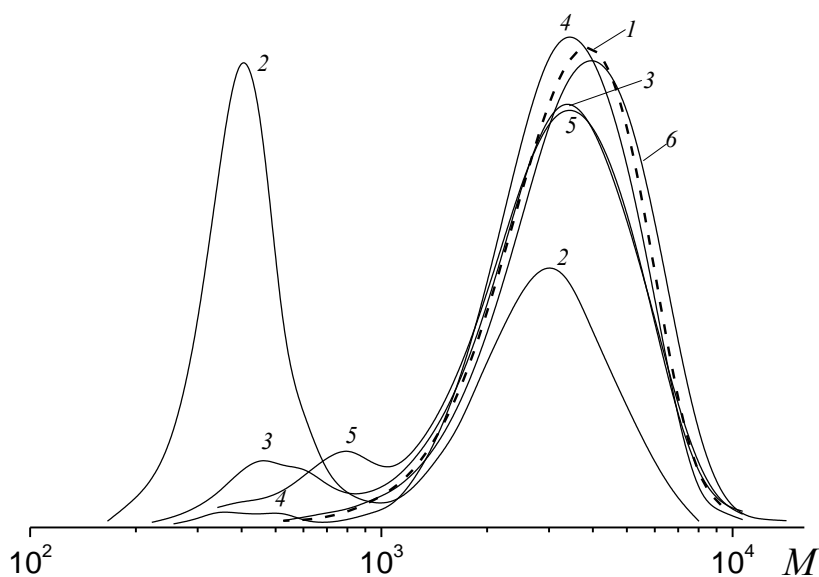


Рисунок 3.1. Нормированные кривые ГПХ исходного ПС (4×10^{-3} моль/л) (1) и прогретого с ДАК (2–5); $[\text{ДАК}]_0 = 4 \times 10^{-1}$ (2), 4×10^{-2} (3), 4×10^{-3} (4), 1×10^{-3} (5) и 4×10^{-4} моль/л (6)

$[\text{ДАК}]_0 = 4 \times 10^{-2}$ моль/л (в 10 раз больше, чем ПС) – положение высокомолекулярной моды также изменилось ($M_{\text{пик}} = 3400$), но в меньшей степени, а низкомолекулярная мода представляет собой наложение нескольких мод ($M_{\text{пик}} = 450$ – 500 и 600) (кривая 3).

$[\text{ДАК}]_0 = 4 \times 10^{-3}$ моль/л (эквимолярная концентрации ПС) – данные ГПХ (кривая 4) аналогичны рассмотренному выше случаю.

$[\text{ДАК}]_0 = 1 \times 10^{-3}$ моль/л (в 4 раз меньше, чем ПС) – кривая ГПХ прогретого с ДАК полимера также бимодальная: $M_{\text{пик}} = 3400$ и 800 , т.е. низкомолекулярная мода сдвинулась в область высоких молекулярных масс по сравнению с рассмотренными выше случаями.

$[\text{ДАК}]_0 = 1 \times 10^{-4}$ моль/л (в 40 раз меньше, чем ПС) – кривые ГПХ исходного и прогретого с ДАК полимера практически совпадают.

Таким образом, при 100-кратном мольном избытке инициатора цианизопропильные радикалы взаимодействуют с ПС и захватывают высвобождающиеся макрорадикалы. При 10-кратном избытке инициатора часть

радикалов роста рекомбинирует друг с другом, что приводит к повышению молекулярной массы высокомолекулярной и низкомолекулярной мод и их асимметрии. Дальнейшее понижение концентрации инициатора приводит к увеличению доли квадратичного обрыва радикалов роста и, соответственно, уменьшению доли радикалов роста, захватываемых цианизпропильными радикалами. В итоге, при 40-кратном недостатке инициатора по сравнению с ПС практически все радикалы роста рекомбинируют друг с другом и кривые ГПХ продукта модельной реакции и исходного полимера совпадают.

Таким образом, мы полагаем, что стократный мольный избыток ДАК по отношению к концентрации полимера является оптимальным при изучении расположения тритиокарбонатной группы в макромолекуле.

Наши эксперименты показали, что при $T = 80$ °С время прогрева смеси, содержащей ПС (4×10^{-3} моль/л) и ДАК (4×10^{-1} моль/л), 2, 4 или 22 ч никак не влияет на качественную картину изменения ММР. Однако вследствие того, что анализ ГПХ проводится при повышенной температуре, а продукты прогрева выделяют лиофильным высушиванием в последующих экспериментах использовали время нагревания 22 – 24 ч, чтобы избежать попадания инициатора в хроматографические колонки.

Получив первые результаты об асимметричном строении цепи, мы посчитали необходимым доказать, что используемый нами набор колонок ГПХ позволяет регистрировать низкомолекулярные и олигомерные соединения, отвечающие продуктам рекомбинации радикалов инициатора с радикалами уходящей группы или олигомерными радикалами, а также низкомолекулярный тритиокарбонат (реакции 3.4 и 3.5).

С этой целью с использованием монофункционального тритиокарбоната ЦИДТК был синтезирован полистирол ПС-12 (табл. 2.2, с. 47); в этом случае тритиокарбонатный фрагмент, соединенный с додецильной группой расположен на конце цепи ($\text{ПС-S-C(=S)-S-C}_{12}\text{H}_{25}$). Методом ГПХ мы исследовали сам ОПЦ-агент, ПС-12 и продукты их нагревания с ДАК в бензоле (для ПС-12 использовали условия, аналогичные описанным выше, а для ЦИДТК – концентрация ДАК была эквимолярна концентрации ОПЦ-агента) (рис. 3.2).

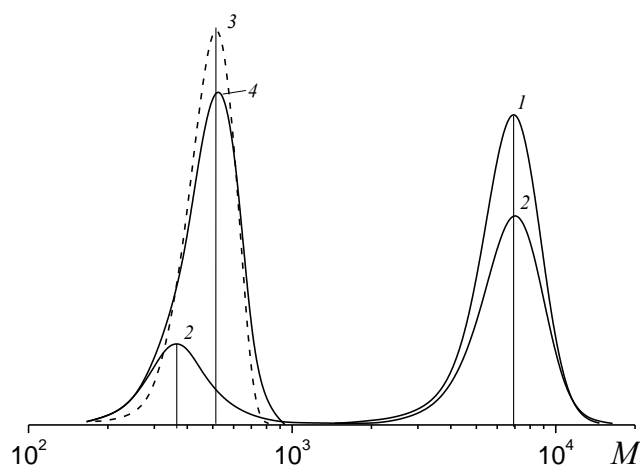
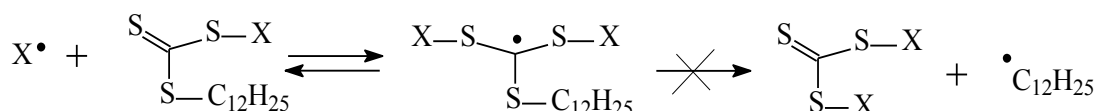


Рисунок 3.2. Нормированные кривые ГПХ ПС-12 до (1) и после (2) прогрева с ДАК, ЦИДТК до (3) и после (4) прогрева с ДАК.

На полученных кривых ГПХ видно, что после прогрева ПС-12 с ДАК (кривая 2) возникают две моды: высокомолекулярная, положение и форма которой совпадает с модой исходного ПС-12 ($M_{\text{пик}}=6900$, кривая 1), и низкомолекулярная асимметричная мода с $M_{\text{пик}}=340$. Для того, чтобы понять, каким продуктам отвечает эта мода, методом ГПХ были проанализированы ЦИДТК (кривая 3) и продукты его нагревания с ДАК в бензоле (кривая 4). Видно, что кривые 3 и 4 практически совпадают. Это означает, что отщепление додецильного радикала в интермедиате не происходит:



Также можно утверждать, что не протекает побочная реакция перекрестного обрыва цианизопропильного радикала ($X\cdot$) и интермедиата или квадратичного обрыва интермедиатов, вследствие чего масса продукта должна была бы увеличиться на 136 г/моль или на 409 г/моль по сравнению с молекулярной массой ЦИДТК, и кривая ГПХ прогретого с ДАК ЦИДТК сдвинулась бы в сторону больших молекулярных масс относительно исходного ОПЦ-агента. Отсутствие на кривой ГПХ (кривая 4) моды, отвечающей продуктам обрыва цианизопропильных радикалов, вероятно, может быть связано с тем, что при лиофильной сушке эти продукты оказались летучими, и были частично потеряны при выделении образца.

В случае прогрева ПС-12 с ДАК, концентрация последнего была на два порядка выше, поэтому часть продуктов обрыва радикалов инициатора могла

остаться в образце. В результате этого низкомолекулярная мода на кривой 2 стала асимметричной и сместилась в сторону более низких молекулярных масс по сравнению с кривыми 3 и 4.

Мы провели еще один независимый эксперимент: синтезировали диблок-сополимер ПС-блок-ПБА (Блок-1, табл. 2.4, стр. 49) на основе монофункционального дитиобензоата ЦИБ, в котором на одном из концов цепи располагается группа $-S-C(=S)-Ph$, и прогрели его с избытком ДАК (рис. 3.3).

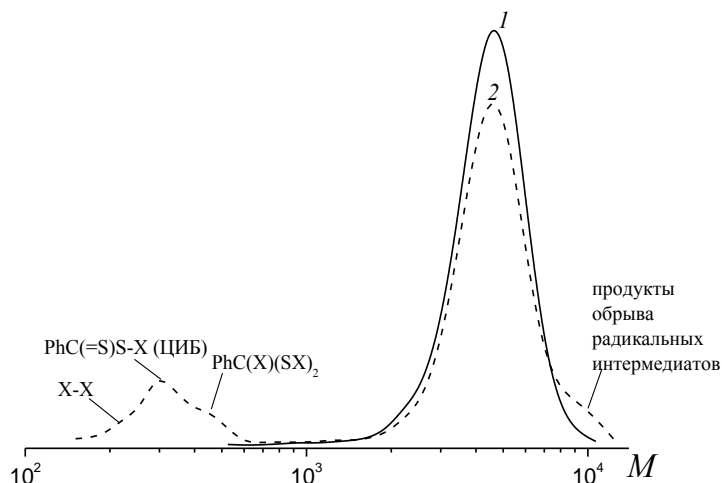
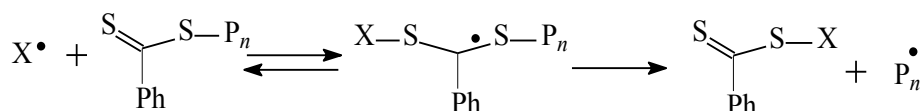


Рисунок 3.3. Нормированные кривые ГПХ Блока-1 до (1) и после (2) прогрева с ДАК.

На рис. 3.3 видно, что основная мода после прогрева остается на месте, небольшое высокомолекулярное плечо связано с образованием продуктов обрыва радикальных интермедиатов, которые в случае полимерных дитиобензоатов остаются устойчивыми даже при 80°C [193]. В низкомолекулярной области наблюдается полимодальный пик, который может отвечать продуктам квадратичного обрыва радикалов инициатора ($X-X$, $M_{\text{пика}} \sim 200$), ОПЦ-агенту – ЦИБ – продукту замещения полимерного заместителя цианизпропильным радикалом ($M_{\text{пик}} \sim 300$):



и продуктам обрыва интермедиата этого ОПЦ-агента $PhC\cdot(SX)_2$ и радикалов инициатора ($M_{\text{пик}} \sim 400$).

На этих примерах, применяя для синтеза полимеров разные ОПЦ-агенты, мы показали, что исследование продуктов прогрева полимера с тиокарбонильной группой методом ГПХ с использованием имеющегося набора хроматографических колонок (см. п. 2.8) позволяет судить о положении тиокарбонильной группы в цепи и корректно относить наблюдаемые пики на хроматограммах к тем или иным продуктам.

Перейдем к анализу влияния природы мономера (стирол, 4-винилпиридин, БА и ТБА) и уходящей группы в симметричном тритиокарбонате (БТК, ТТК, МАТК и ММАТК) на положение тритиокарбонатной группы в цепи.

Для стирола все исследованные ОПЦ-агенты являются эффективными, о чем свидетельствует низкое значение коэффициента полидисперсности образцов ПС-8 – ПС-11 (табл. 2.2, стр. 47).

При нагревании ПС-8 – ПС-11 с ДАК независимо от природы уходящей группы в исходном тритиокарбонате ММ продукта реакции понижается по сравнению с исходным полимером, однако вид ГПХ-кривых, а следовательно, и положение тритиокарбонатной группы в цепи различается (рис. 3.4).

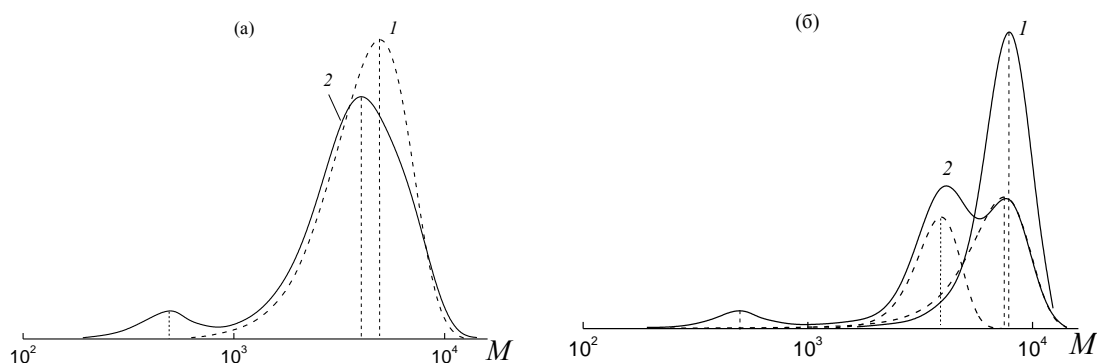


Рисунок 3.4. Нормированные кривые ГПХ ПС-8 (а) и ПС-10 (б), полученных в присутствии БТК и МАТК до (1) и после (2) нагревания со стократным мольным избытком ДАК при 80°C в течение 24 ч.

ПС-8 ($M_{\text{пик}} \sim 4900$), полученный под действием БТК, характеризуется унимодальным ММР (рис.3.4а, кривая 1); после нагревания с ДАК кривая ГПХ полимера становится бимодальной (кривая 2): низкомолекулярной моде отвечает

олигомер с $M_{\text{пик}} \sim 500$, более высокомолекулярной асимметричной моде – полимер с $M_{\text{пик}} \sim 4000$ (т.е. пик сдвинулся в сторону меньших ММ на ~ 1000).

Заметим, что ММ продуктов рекомбинации радикалов инициатора X–X или ОПЦ-агентов RSC(=S)SX и XSC(=S)SX составляет 136, 244 и 267 (R = CH₂C₆H₅). С учетом приведенных выше данных, можно утверждать, что мода с $M_{\text{пика}} \sim 500$ не может отвечать этим продуктам. Согласно схемам реакций 3.4 и 3.5, можно полагать, что рост цепи идет в два конца, однако неравномерно, и тритиокарбонатная группа, хотя и не является концевой, но располагается не в центре цепи. Таким образом, в ПС-8 P_n–S–C(=S)–S–P_m полимерные заместители различаются по своей длине: $n = 3 - 4$ и $m \sim 40$.

Аналогичную картину мы наблюдали для ПС-9 ($M_{\text{пик}} \sim 7600$), синтезированном в присутствии ГТК. После его нагревания с избытком ДАК на кривой ГПХ продукта реакции также появляются две моды: низкомолекулярной моде отвечает олигомер с $M_{\text{пик}} \sim 400$, более высокомолекулярной моде – полимер с $M_{\text{пик}} \sim 5800$ (пик сместился относительно исходного ПС-2 на ~ 1800). И в данном случае тритиокарбонатная группа расположена внутри цепи ближе к одному из ее концов.

Для ПС-10 и ПС-11, образующихся с участием МАТК и ММАТК соответственно, наблюдается другая картина.

Как видно на рис. 3.4б, после прогрева ПС-9 ($M_{\text{пик}} \sim 7800$) с избытком ДАК кривая ГПХ становится тримодальной: наряду с низкомолекулярной модой ($M_{\text{пик}} \sim 500$) видны две высокомолекулярные моды; $M_{\text{пик}}$ одной из них близка к $M_{\text{пик}}$ исходного полимера, другая мода характеризуется $M_{\text{пик}} \sim 4000$ (пунктирные кривые, полученные графическим делением высокомолекулярных мод), т.е. ее ММ практически в два раза меньше, чем у ПС-3. Площадь средней моды ($M_{\text{пик}} \sim 4000$) больше площади остальных мод. На основании приведенных данных можно сделать вывод о том, что в ходе полимеризации стирола с участием МАТК образуется два типа макромолекул: с тритиокарбонатной группой, расположенной практически в центре цепи, и тритиокарбонатной группой смещенной к концу полимерной цепи; При этом массовое соотношение таких макромолекул близко к 1 : 1.

ГПХ-кривая ПС-11 ($M_{\text{пик}} \sim 7700$) после нагревания с избытком ДАК также тримодальная; ее вид аналогичен описанному выше для ПС-10 (рис. 3.4б). Единственное отличие заключается в том, что площадь средней моды в ~ 1.5 раза больше площади низкомолекулярной и второй высокомолекулярной мод. Таким образом, при использовании ММАТК образуются макромолекулы, в которых тритиокарбонатная группа расположена близко к центру цепи или асимметрично ему, т.е. не является концевой.

Обращает на себя внимание следующий факт: в случае асимметричного роста цепи один из полимерных заместителей имеет низкую степень полимеризации (менее 5 звеньев) и, по-видимому, является “плохой” уходящей группой по сравнению с заместителем, содержащим большее число звеньев (15 и выше).

В отличие от стирола для 4-винилпиридина те же ОПЦ-агенты оказываются менее эффективными, на что указывает более высокое значение коэффициента полидисперсности образцов ПВП-1 – ПВП-4 (табл. 2.2, стр. 47).

На рис. 3.5 приведены ГПХ-кривые ПВП-3, полученного под действием МАТК, до (кривая 1) и после (кривая 2) нагревания с ДАК. Обе кривые оказываются унимодальными, однако ММ образца после нагревания с ДАК уменьшилась ($M_{\text{пик}}$ в ~ 2 раза меньше, чем исходного ПВП-3), т.е. можно сделать вывод о том, что рост цепи равномерно идет в два конца, и тритиокарбонатная группа находится близко к центру макромолекулы. При использовании ММАТК (ПВП-4) тритиокарбонатная группа также располагается близко к центру цепи, на что указывает понижение в ~ 2 раза $M_{\text{пик}}$ продукта реакции с ДАК по сравнению с исходным полимером (7700 и 14300 соответственно).

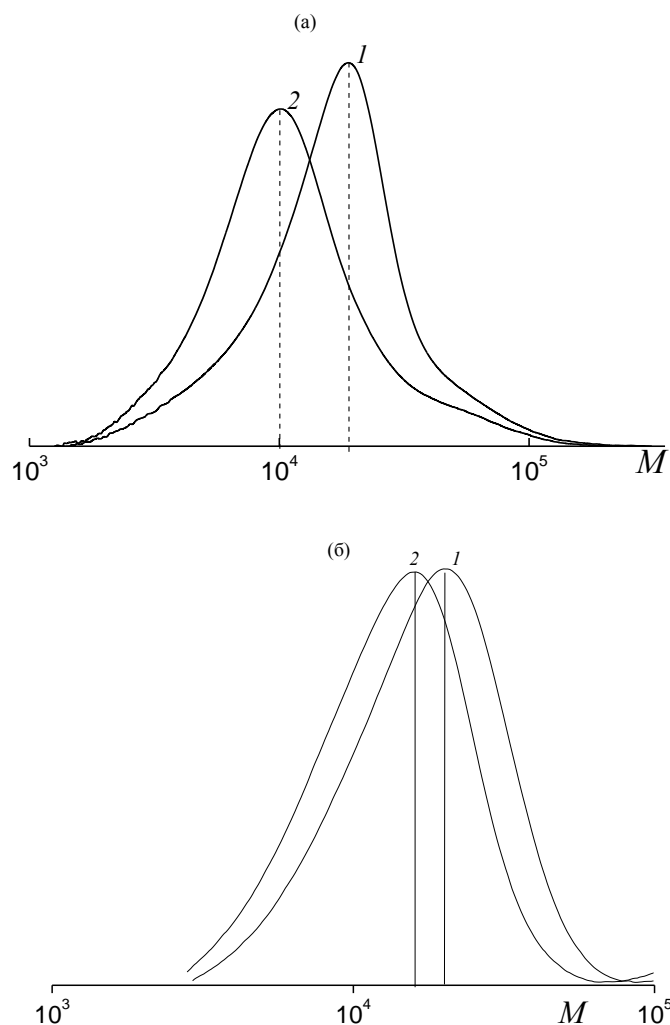


Рисунок 3.5. Нормированные ГПХ-кривые ПВП-3 (а) и ПВП-1 (б), полученного в присутствии МАТК и БТК, до (1) и после (2) нагревания со стократным мольным избытком ДАК при 80°C в течение 24 ч.

В случае БТК (ПВП-1, рис. 3.5б) и ТТК (ПВП-2) более выражена асимметрия в длине полимерных заместителей: тритиокарбонатная группа располагается ближе к одному из концов макромолекулы. Для ПВП-1 $M_{\text{пик}}$ уменьшается от 20000 до 15700 для исходного и нагретого с ДАК полимера, а для ПВП-2 – от 22800 до 20700 соответственно.

Для акрилатов (БА и ТБА), как и для стирола, все исследованные ОПЦ-агенты являются эффективными, что подтверждается низкими значениями коэффициентов полидисперсности синтезированных полимеров (табл. 2.2, стр. 47). Однако эксперименты по нагреванию продуктов полимеризации с ДАК показывают, что положение тритиокарбонатной группы в цепи для ПБА (ПБА-3 – ПБА-6) и ПТБА (ПТБА-3 – ПТБА-6) различается.

После нагревания ПБА-3, полученного в присутствии БТК (рис. 3.6а, кривая 1), с избытком ДАК (кривая 2) ГПХ-кривая становится полимодальной: в низкомолекулярной области появляется широкая мода с $M_{\text{пик}} \sim 500$, в высокомолекулярной области наблюдается мода, представляющая собой суперпозицию двух пиков (пунктирные кривые) с $M_{\text{пик}} \sim 10600$ (совпадает с исходным ПБА-1) и $M_{\text{пик}} \sim 5900$. Наличие олигомерного пика позволяет заключить, что рост цепи идет в два конца: у большей части макромолекул тритиокарбонатная группа располагается вблизи конца цепи, у оставшихся макромолекул она расположена практически в центре цепи; их массовое соотношение составляет $\sim 2 : 1$.

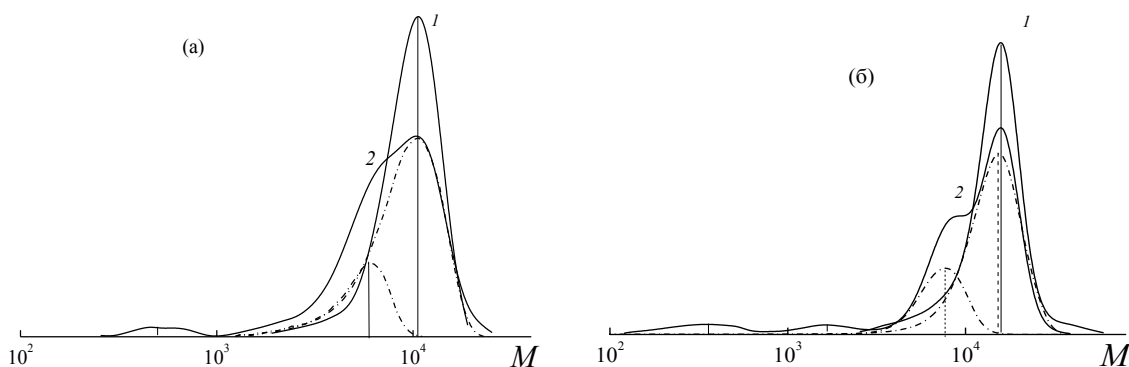


Рисунок 3.6. Нормированные кривые ГПХ ПБА-3 (а) и ПБА-5 (б), полученных в присутствии БТК и МАТК, до (1) и после (2) нагревания с избытком ДАК; пояснения в тексте.

Похожий характер роста полимерной цепи, т.е. в два конца с асимметричным и симметричным положением тритиокарбонатной группы, наблюдается для ПБА-4, ПБА-5 (рис. 3.6б) и ПБА-6, полученных в присутствии ТТК, МАТК и ММАТК соответственно.

В случае ПТБА для всех образцов (ПТБА-3 – ПТБА-6) наблюдается следующая картина: значение $M_{\text{пик}}$ полимера, нагретого с избытком ДАК, не изменяется по сравнению с $M_{\text{пик}}$ исходного ПТБА, однако низкомолекулярная ветвь основной моды асимметрична относительно высокомолекулярной (рис. 3.7). Кроме того, на всех хроматограммах ПТБА, нагретого с ДАК, видна широкая олигомерная мода в интервале $M \sim 200 - 700$. Приведенные результаты позволяют

сделать вывод о том, что преобладает рост цепи в один конец, однако наличие плеча в области $M \sim 4000 - 6000$ на ГПХ-кривых ПТБА после нагревания с ДАК (рис. 3.7, кривые 2, заштрихованная область) указывает на способность небольшой части цепей расти в оба конца.

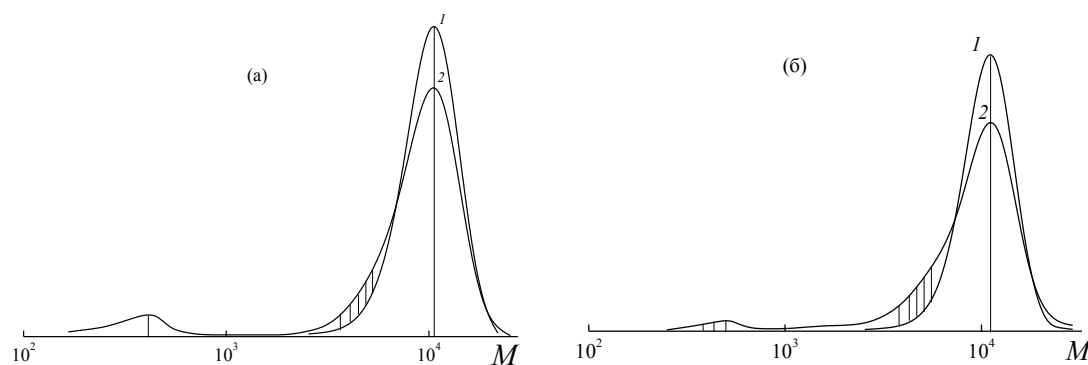


Рисунок 3.7. Нормированные кривые ГПХ ПТБА-3 (а) и ПТБА-6 (б), полученных в присутствии БТК и ММАТК, до (1) и после (2) нагревания с избытком ДАК; пояснения в тексте.

Таким образом, в проведенных нами экспериментах, когда для синтеза полимеров мы использовали достаточно высокую концентрацию ОПЦ-агента (0.1 моль/л), в большинстве случаев тритиокарбонатная группа располагалась асимметрично центру макромолекулы, а в случае полимеризации ТБА вообще преобладал рост в один конец. Естественно возникает вопрос, можно ли создать такие условия синтеза, чтобы наращивание полимерных заместителей по обе стороны от тритиокарбонатной группы происходило равномерно?

Мы предположили, что решением этой проблемы может стать двухстадийный синтез. На первой стадии следует получить полимер, точнее олигомер, в котором различие в длине полимерных заместителей будет еще невелико, и на второй стадии добавить его к новой порции мономера и инициатора. Тогда, вследствие существенно более высокой эффективности полимерных ОПЦ-агентов по сравнению с низкомолекулярными [122, 136, 194], можно ожидать более частого “оживления” цепей и более равномерного наращивания длины обоих полимерных заместителей.

Для проверки этого предположения мы выбрали МАТК и синтезировали гомополимеры стирола (ПС-13, рис. 3.8, кривая 1), *n*-бутилакрилата (ПБА-7, рис.

3.9, кривая 1) и *трет*-бутилакрилата (ПТБА-7, рис. 3.10, кривая 1); условия их синтеза и молекулярно-массовые характеристики приведены в табл. 2.5 (стр. 45). Полученные полимеры использовали в качестве полимерных ОПЦ-агентов в полимеризации “своего” мономера, инициированной ДАК; условия эксперимента и молекулярно-массовые характеристики продуктов пост-полимеризации (ПС-14, ПБА-8 и ПТБА-8, рис. 3.8 – 3.10, кривые 3) также приведены в табл. 2.5.

Как видно на рис. 3.8, после нагревания ПС-13 со стократным избытком ДАК (кривая 2) его молекулярная масса уменьшается, и на ГПХ-кривой появляются две моды: низкомолекулярной моде отвечает олигомер с $M_{\text{пик}} \sim 500$, более высокомолекулярной моде – полимер с $M_{\text{пик}} \sim 3300$ и плечом (заштрихованная часть кривой) с ММ от 1000 до 2700 ($M_{\text{пик}}$ исходного ПС равна ~ 3600). Следовательно, исходный полистирол содержит макромолекулы с симметричным и асимметричным положением тритиокарбонатной группы в цепи.

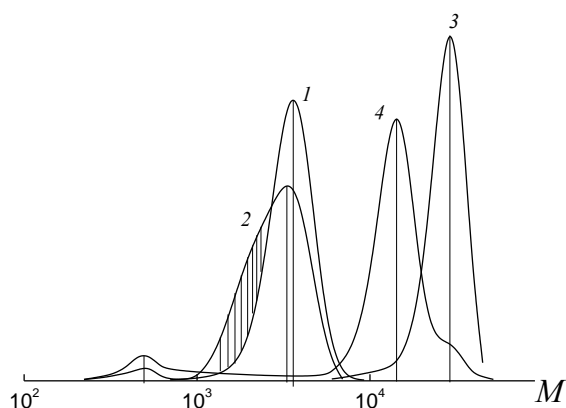


Рисунок 3.8. Нормированные ГПХ-кривые ПС-13 (1, 2) и ПС-14 (3, 4) до (1, 3) и после нагревания (2, 4) с избытком ДАК.

Аналогичным образом мы определили положение тритиокарбонатной группы в продукте пост-полимеризации (кривая 4). Видно, что после нагревания ПС-14 с избытком ДАК на ГПХ-кривой появляется мода с $M_{\text{пик}}$ в два раза меньшей, чем у исходного полимера (14200 и 28500 соответственно); на высокомолекулярной ветви этой моды наблюдается небольшое плечо с $M_{\text{пик}}$, близкой к $M_{\text{пик}}$ исходного полимера. Кроме того, на ГПХ-кривой имеется малоинтенсивная низкомолекулярная мода с $M_{\text{пик}} \sim 500$. Таким образом, наше предположение оправдалось: рост цепи при использовании полимерного ОПЦ-

агента идет преимущественно в два конца, и основным продуктом становится полимер с близкими по длине заместителями $(\text{ПС})_n\text{-S-C(=S)-S-(ПС)}_n$.

На рис. 3.9 приведены результаты аналогичного эксперимента для ПБА.

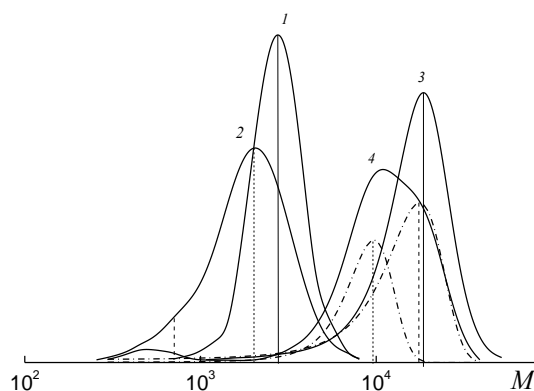


Рисунок 3.9. Нормированные ГПХ-кривые ПБА-7 (1, 2) и ПБА-8 (3, 4) до (1, 3) и после нагревания (2, 4) с избытком ДАК.

Видно, что после нагревания ПБА-7 с ДАК (кривая 2) наиболее вероятная молекулярная масса пика уменьшается в 1.35 раза, одновременно с этим в низкомолекулярной области хроматограммы появляется плечо (в интервале $M = 300\text{--}1000$). Следовательно, рост цепи идет в два конца, но тритиокарбонатная группа располагается не в центре цепи (асимметрия положения тритиокарбонатной группы).

После нагревания продукта пост-полимеризации ПБА-8 с избытком ДАК (кривая 4) наблюдается результат, близкий к описанному выше для ПС. Кривая ГПХ полимера становится бимодальной: низкомолекулярной моде отвечает олигомер с $M_{\text{пик}} \sim 500$, высокомолекулярная мода является суперпозицией двух мод (пунктирные кривые) с $M_{\text{пик}} \sim 9600$ и 17800 ($M_{\text{пик}}$ ПБА-8 ~ 18700 , кривая 3). Это свидетельствует о том, что рост цепи происходит в оба конца, появляется заметное количество цепей, у которых тритиокарбонатная группа находится практически в центре цепи, но у ~ 60 мас. % цепей асимметрия положения тритиокарбонатной группы сохраняется.

Возможно ли в случае полимеризации ТБА получить такой же результат? Как показал наш эксперимент, это возможно (рис. 3.10).

Исходный ПТБА-7, как следует из анализа данных ГПХ прогретого с ДАК полимера (кривая 2), состоит из макромолекул, растущих в один и в два конца: на

кривой ГПХ видны моды ОПЦ-агента R–SC(=S)S–X ($M_{\text{пик}} \sim 300$), олигомера с $M_{\text{пик}} \sim 600$, а также широкая мода с $M_{\text{пик}} \sim 5600$ и плечом в высокомолекулярной области, положение которого совпадает с модой, отвечающей непрогретому ПТБА ($M_{\text{пик}} \sim 7600$).

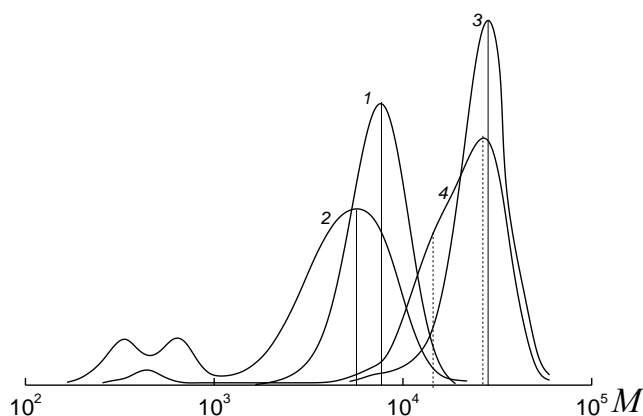


Рисунок 3.10. Нормированные ГПХ-кривые ПТБА-7 (1, 2) и ПТБА-8 (3, 4) до (1, 3) и после нагревания (2, 4) с избытком ДАК.

Прогрев продукта пост-полимеризации ПТБА-8 с избытком ДАК (кривая 4) приводит к образованию олигомера с $M_{\text{пик}} \sim 440$ и полимера, характеризующегося широким ММР за счет наложения двух мод с $M_{\text{пик}}$, близкой к $M_{\text{пик}}$ ПТБА-8 ($M_{\text{пик}} \sim 28600$), и с $M_{\text{пик}} \sim 14000$. Таким образом, доля цепей, растущих в оба конца, повысилась и появились макромолекулы с симметричным расположением в цепи тритиокарбонатного фрагмента.

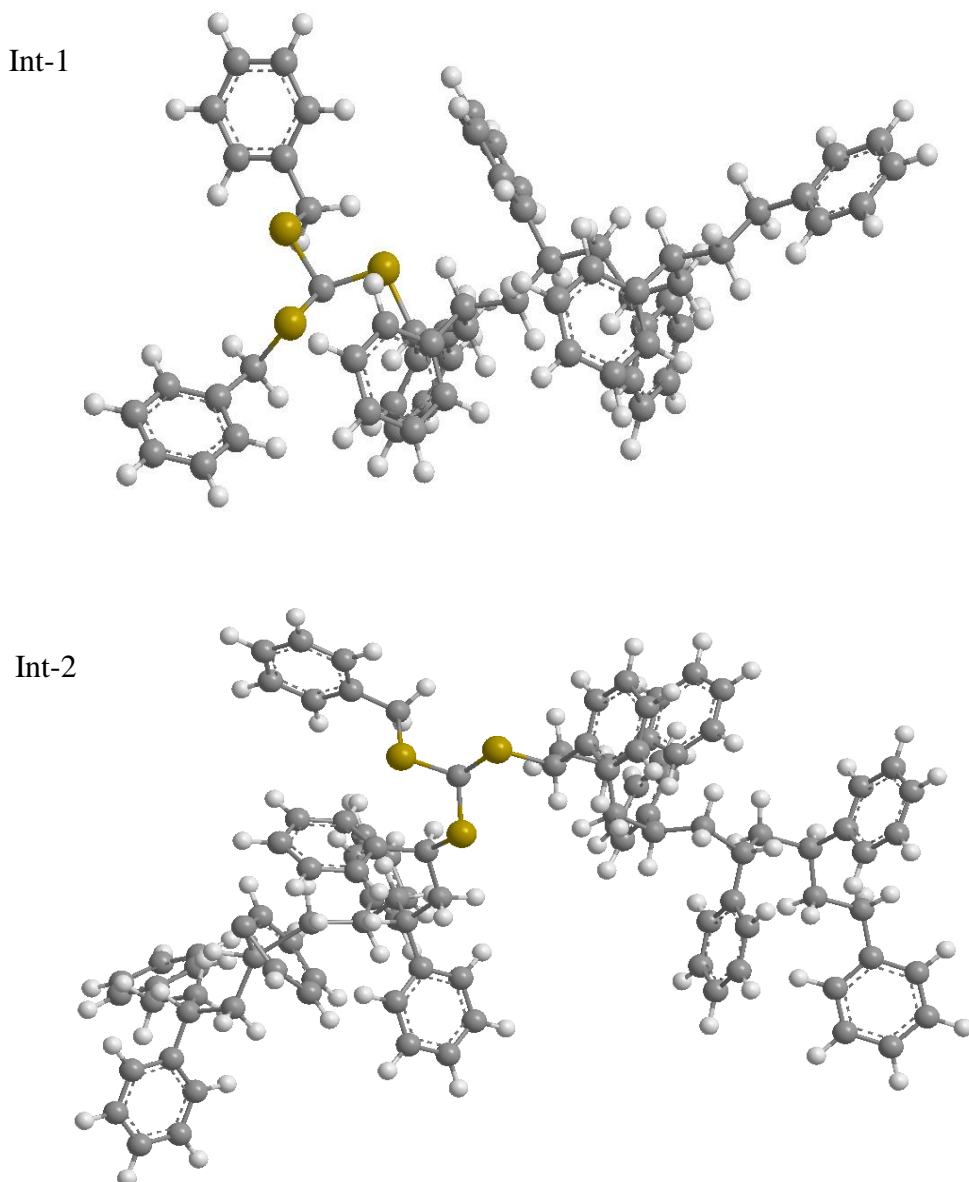
Таким образом, представленные экспериментальные данные свидетельствуют о трех возможных вариантах расположения тритиокарбонатной группы в макромолекуле относительно полимерных заместителей: симметричном, асимметричном и концевом. Их соотношение определяется природой мономера и уходящей группы в ОПЦ-агенте. Во всех случаях повторное использование полимера в качестве полимерного ОПЦ-агента позволяет заметно повысить долю цепей, растущих симметрично.

Из общих соображений причинами этих явлений могут быть: 1) влияние объемных заместителей и, как следствие, возрастание стерического напряжения в ряду интермедиатов Int-1–Int-2–Int-3, приводящего к невозможности в ряде случаев

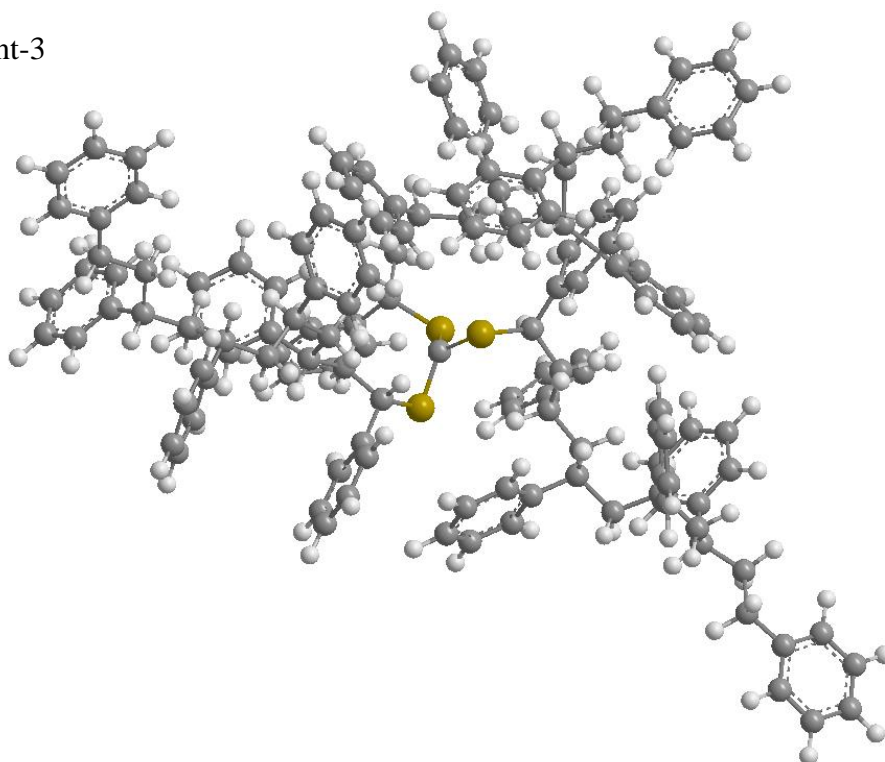
образования интермедиата Int-3; 2) влияние степени полимеризации полимерного заместителя на его способность отщепляться при фрагментации интермедиата.

Например, ранее было показано, что при полимеризации MMA в присутствии ММАТК только одна из двух метил-2-изобутиратных групп в структуре ОПЦ-агента является “уходящей”, в результате рост цепи происходит только в одну сторону от тритиокарбонатного фрагмента. Это, по-видимому, связано с невозможностью образования интермедиата Int-3, что было показано компьютерным моделированием [190].

Для исследованных мономеров и ОПЦ-агентов были рассчитаны значения общей стерической энергии каждого интермедиата (Int-1, Int-2, Int-3) в предположении, что полимерный заместитель содержит пять мономерных звеньев; показано на примере стирола и БТК:



Int-3



Этот расчет подразумевает, что общая стерическая энергия складывается из следующих слагаемых: энергии деформации связей, энергии деформации валентных углов, энергии деформации торсионных углов, энергии Ван-дер-ваальсовых взаимодействий и энергии взаимодействия поляризованных связей.

В табл. 3.1 представлены значения стерической энергии радикальных интермедиатов для всех изученных систем мономер – ОПЦ-агент.

Видно, что для стирола не характерна зависимость стерической энергии ни от вида радикального интермедиата (степени замещения полимерными радикалами), ни от длины полимерных заместителей. Рост энергии ван-дер-ваальсова взаимодействия (для БТК: 40.9 (Int-1), 41.7 (Int-2), 73.6 кДж/моль (Int-3)) компенсируется понижением энергии деформации торсионных углов (–45.7 (Int-1), –46.1 (Int-2), –61.3 кДж/моль (Int-3)). Другими словами, при полимеризации стирола в присутствии тритиокарбонатов стерическая напряженность радикальных интермедиатов не оказывает влияния ни на одну из стадий данного процесса.

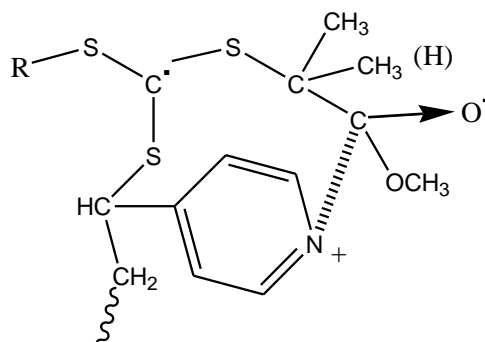
Таблица 3.1. Стерическая энергия (кДж/моль) модельных радикальных интермедиатов, имеющих в своем составе полимерные заместители, состоящие из последовательности 5-ти (в скобках 10-ти) звеньев соответствующего мономера с концевой группой, отвечающей строению ОПЦ-агента

Мономер	Стерическая энергия, кДж/моль											
	БТК			ТТК			МАТК			ММАТК		
	Int-1	Int-2	Int-3	Int-1	Int-2	Int-3	Int-1	Int-2	Int-3	Int-1	Int-2	Int-3
Стирол	-71	-59	-71 (-25)	-4	8	-12 (-12)	88	67	33 (8)	180	113	130 (54)
4-ВП	100	184	427 (900)	159	280	427 (917)	264	385	444 (980)	264	377	561 (1000)
БА	117	368	565 (1210)	214	469	787 (1300)	289	532	837 (1310)	331	502	829 (1320)
ТБА	209	348	528 (1280)	218	444	653 (1260)	314	511	733 (1280)	335	532	754 (1450)

Примечание. В скобках – значение стерической энергии для последовательности десяти звеньев.

Иная картина наблюдается для 4-винилпиридина, ТБА и БА: стерическая энергия увеличивается в ряду Int-1–Int-2–Int-3, причем сильно зависит от длины полимерных радикалов (5 и 10 звеньев). При этом разница в значениях стерической энергии интермедиатов в ряду Int-1 – Int-2 – Int-3 для ПВП более низкая по сравнению с ПБА и ПТБА (табл. 3.1).

Следствием является тот экспериментальный факт, что при полимеризации 4-винилпиридина под действием МАТК и ММАТК рост цепи происходит более симметрично, чем в случае акрилатов. Сдвиг равновесия в сторону образования симметричных структур для ПВП, полученного на МАТК и ММАТК, в отличие от ПС, вероятно, связан также и с полярными эффектами, например, со взаимодействием пары электронов атома азота и дельта плюса карбонильной группы, приводящими к более легкому отщеплению “уходящей” группы $C(CH_3)_2COOCH_3$:



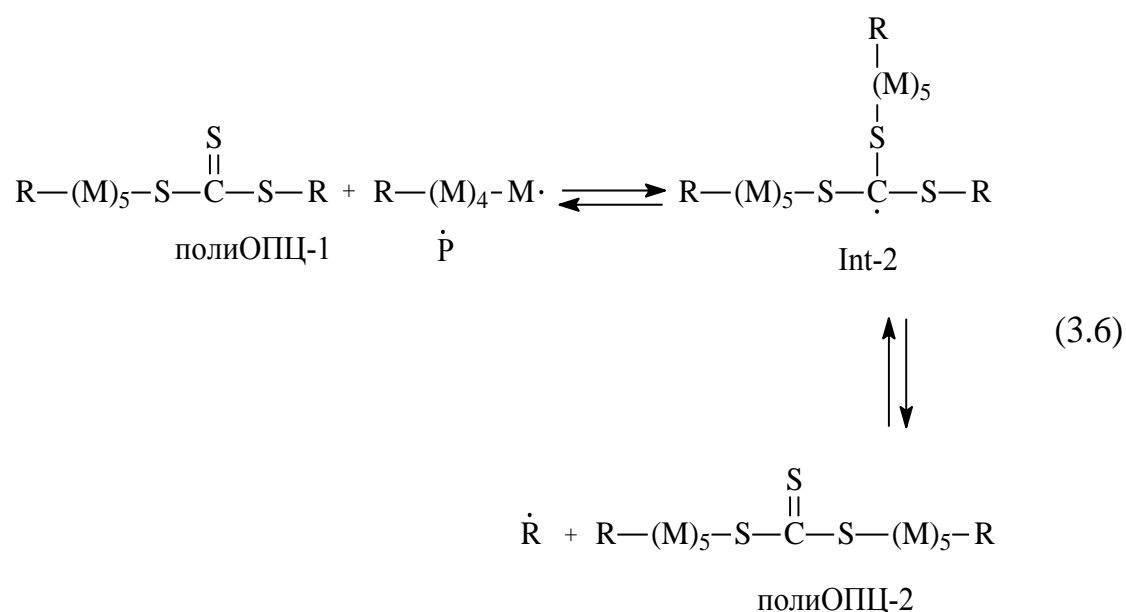
При использовании БТК и ТТК стерическая энергия интермедиатов Int-1 и Int-2 понижается (значение энергии Int-3 для всех ОПЦ-агентов остается примерно одинаковым) и заметно увеличивается асимметрия в росте цепей.

Обращает на себя внимание зависимость стерического напряжения в интермедиатах от природы “уходящей” группы ОПЦ-агента, причем даже для Int-3, в котором “уходящие” группы являются концевыми групп полимерных заместителей. Эта разница, естественно, уменьшается по мере увеличения длины радикалов, как видно из значений стерической энергии Int-3 для полимерных заместителей, состоящих из 5 и 10 мономерных звеньев.

Более полную информацию о характере роста цепи в анализируемом процессе может дать анализ стерической энергии исходных компонентов и продуктов той стадии полимеризации, на которой происходит образование

трителикарбоната с двумя полимерными радикалами (полиОПЦ-2), т.е. осуществляется рост в оба конца.

Рассмотрим модельное равновесие, в котором растущий радикал, состоящий из пяти звеньев мономера и с концевой группой R, соответствующей строению ОПЦ-агента, присоединяется к трителикарбонату полиОПЦ-1, имеющему один полимерный заместитель длиной в пять мономерных звеньев с той же концевой группой R и уходящую группу R (реакция 3.6). При этом образуется радикальный интермедиат Int-2, способный фрагментировать с образованием исходных продуктов (рост в одну сторону) или с отщеплением радикала R• (рост в оба конца):



Соотношение концентраций полиОПЦ-1 и полиОПЦ-2 определяется отношением констант скоростей реакций образования и фрагментации интермедиата Int-2 и стерической энергией исходных компонентов полиОПЦ-1 и R•, а также продуктов полиОПЦ-2 и R• (табл. 3.2). Данные табл. 3.2 в принципе хорошо согласуются с наблюдаемым в эксперименте различием в характере роста цепи ТБА и БА (за исключением систем ТБА–ТТК и ТБА–ММАТК). Суммарная энергия исходных компонентов в случае ТБА ниже, чем продуктов фрагментации в сторону образования полиОПЦ-2, и рост цепи идет преимущественно в одном направлении. Интересно, что энергия интермедиата Int-2 находится часто в некой потенциальной яме, и его фрагментация сопровождается увеличением общей энергии системы. Благодаря этому даже небольшая разница в энергии исходных

компонентов и продуктов реакции обеспечивает высокую специфичность. В случае стирола данное правило работает при полимеризации в присутствии МАТК. Однако очень низкие значения стерической энергии при полимеризации в присутствии БТК для всех компонентов равновесия приводят, видимо, к возможности роста цепи по обоим направлениям, но с большей вероятностью отщепления радикала более высокой молекулярной массы, результатом чего является образование асимметричных структур.

Таблица 3.2. Суммарная стерическая энергия исходных компонентов, радикального интермедиата и продуктов модельного равновесия (3.6)

Система мономер– ОПЦ-агент	Стерическая энергия, кДж/моль		
	полиОПЦ-1 + Р•	Int-2	Р• + полиОПЦ-2
ТБА–БТК	398	348	419
БА–БТК	373	368	335
Стирол–БТК	–71	–59	–42
ВП–БТК	184	184	172
ТБА–ТТК	498	444	122
БА–ТТК	460	470	510
ТБА–МАТК	548	510	553
БА–МАТК	700	532	507
Стирол–МАТК	113	88	88
ВП–МАТК	520	385	528
ТБА–ММАТК	682	532	553
БА–ММАТК	741	502	586

Вернемся к обнаруженному нами явлению – возможности регулировать положение тритиокарбонатной группы в цепи путем повторного использования в полимеризации того же мономера полимерного ОПЦ-агента. В этом случае полимерный ОПЦ-агент, в силу своей более высокой активности, чем низкомолекулярный ОПЦ-агент, взаимодействует с радикалом роста, содержащем одно–два звена. Соответственно, если в структуре образовавшегося Int-3 имеется два коротких и один длинный заместитель (что отвечает асимметричному росту цепи), то лучшей уходящей группой будет заместитель с более высокой степенью

полимеризации. В результате образуется новый полиОПЦ-2 с мало отличающимися друг от друга по длине заместителями P_n и P_m ; его многократное участие в цикле передачи цепи (стадия 3.3) приведет к тому, что тритиокарбонатная группа будет располагаться вблизи центра макромолекулы.

Таким образом, в присутствии симметричных тритиокарбонатов рост цепи может протекать по-разному относительно тритиокарбонатного фрагмента с образованием симметричных, концевых и асимметричных структур. Направление роста цепи зависит как от природы мономера, так и от строения ОПЦ-агента. Центральную роль в определении направления роста играет соотношение вероятностей фрагментации интермедиата Int-2 в сторону образования ОПЦ-1 и ОПЦ-2, что в свою очередь зависит от стерической энергии соответствующих компонентов данного равновесия. Варьируя строение уходящей группы в составе исходного ОПЦ-агента, а также условия синтеза, можно направлять полимеризацию в сторону образования той или иной структуры.

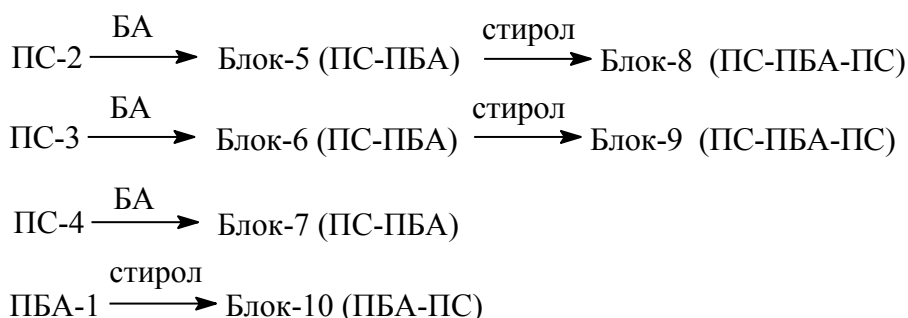
3.2 Синтез мультиблок-сополимеров стирола, *n*- и *трет*-бутилакрилата и акриловой кислоты

Несмотря на многочисленные работы по синтезу разнообразных ди- и триблок-сополимеров методом ОПЦ [9, 70–111], исследования в области синтеза мультиблок-сополимеров, содержащих большее число блоков (четыре, пять и т.д.) только начинаются. В этой части работы мы поставили целью исследовать возможности моно- и бифункциональных ОПЦ-агентов в контролируемом синтезе мультиблок-сополимеров, используя те мономеры (стирол, БА и ТБА), закономерности гомополимеризации которых по ОПЦ-механизму подробно были изучены ранее [135] и найти оптимальные условия для такого синтеза.

3.2.1 Монофункциональные дитиобензоаты для синтеза мультиблок-сополимеров стирола и *n*-бутилакрилата

Для синтеза мультиблок-сополимеров на основе стирола и БА мы использовали два дитиобензоата ЦКБ и ЦИБ, которые, согласно литературным данным, являются эффективными в гомополимеризации данных мономеров [69] и различаются природой “уходящей” группы.

Однако в случае ЦКБ оказалось, что несмотря на узкое ММР исходных полимерных ОПЦ-агентов (ПС-2 – ПС-4 и ПБА-1, табл. 2.2, стр. 47), образующиеся ди- и триблок-сополимеры:



характеризуются более широким ММР за счет появления протяженной низкомолекулярной ветви на кривых ГПХ (рис. 3.11 и табл. 2.5, стр. 50).

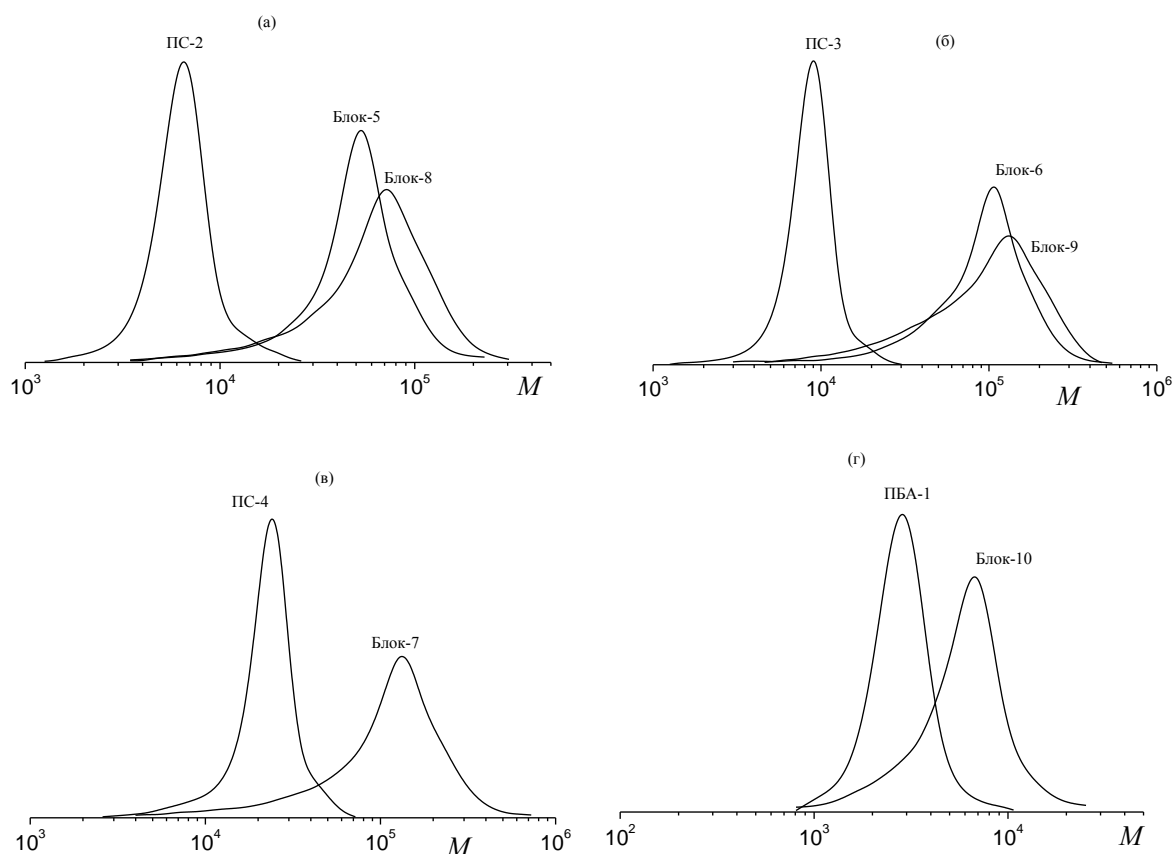


Рисунок 3.11. Нормированные кривые ГПХ блок-сополимеров стирола и БА: (а) ПС-2 и блок-сополимеров на его основе; (б) ПС-3 и блок-сополимеров на его основе; (в) ПС-4 и блок-сополимера на его основе; (г) ПБА-1 и блок-сополимера на его основе. Условия синтеза приведены в табл. 2.5.

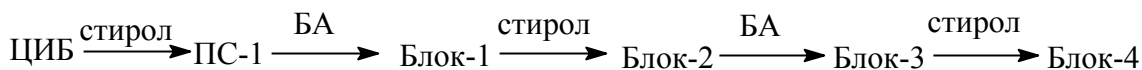
Как показали наши последующие эксперименты использование на первой стадии синтеза вместо ЦКБ другого дитиобензоата – ЦИБ приводит к образованию

узкодисперсных ди- и триблок-сополимеров (Блок-1, Блок-2, табл. 2.4, стр. 49, рис. 3.12а), значение коэффициента полидисперсности составляет 1.1–1.3. Согласно данным ИК-спектроскопии, в ИК-спектре Блока-1 наблюдаются полосы поглощения, отвечающие стирольному блоку: при 600–770 см⁻¹, отвечающие колебаниям С–Н связей в бензольном кольце, 1470 – 1640 см⁻¹ – колебаниям С–С связей в бензольном кольце, 2800–3125 см⁻¹ – валентным колебаниям связи С–С в –Н₂С–СН(Ph) и бутилакрилатному блоку: при 1125–1200 см⁻¹, отвечающих колебаниям С–О связи в –С(О)ОС₄Н₉ группе, при 1670–1730 см⁻¹ – колебаниям –С=О связи в –С(О)ОС₄Н₉ группе и при 1450 см⁻¹, отвечающий колебаниям –С–С связи в –С(О)О–(СН₂)₂–СН₂–СН₃ группе (рис. 3.13).

В обоих случаях в качестве полимерного ОПЦ-агента использовали ПС (или ПБА), содержащий на одном из концов дитиобензоатную группу, обеспечивающую реализацию псевдоживого механизма, а на другом – “уходящую” группу ОПЦ-агента или цианоизопропильный заместитель от инициатора. Объяснить наблюдаемые различия можно следующим образом. Во-первых, как следует из данных табл. 2.5, в экспериментах по синтезу блок-сополимеров Блок-5 – Блок-10 концентрация полимерного ОПЦ-агента сопоставима с концентрацией инициатора. Следовательно, количество цепей, образовавшихся вследствие распада ДАК и оборвавшихся по квадратичному закону (т.е. “мертвых” цепей), сопоставимо с количеством “живых” цепей. И это может служить причиной уширения ММР. Напротив, согласно данным табл. 2.4, концентрация полимерного ОПЦ-агента в синтезе Блока-1 и Блока-2 гораздо выше концентрации ДАК, и вклад “мертвых” цепей в суммарный продукт полимеризации ниже.

Для дальнейших опытов по синтезу мультиблок-сополимеров на основе стирола и *n*-бутилакрилата мы остановили свой выбор на ЦИБ. При этом возникает вопрос: какое количество блоков можно нарастить, сохранив контроль над молекулярно-массовыми характеристиками продуктов?

Используя ЦИБ, мы провели пять стадий полимеризации, в которых поочередно вводили стироли и *n*-бутилакрилат (рис. 3.12б, табл. 2.4, стр.49):



и использовали полимерные ОПЦ-агенты в достаточно высокой концентрации (0.03 – 0.1 моль/л).

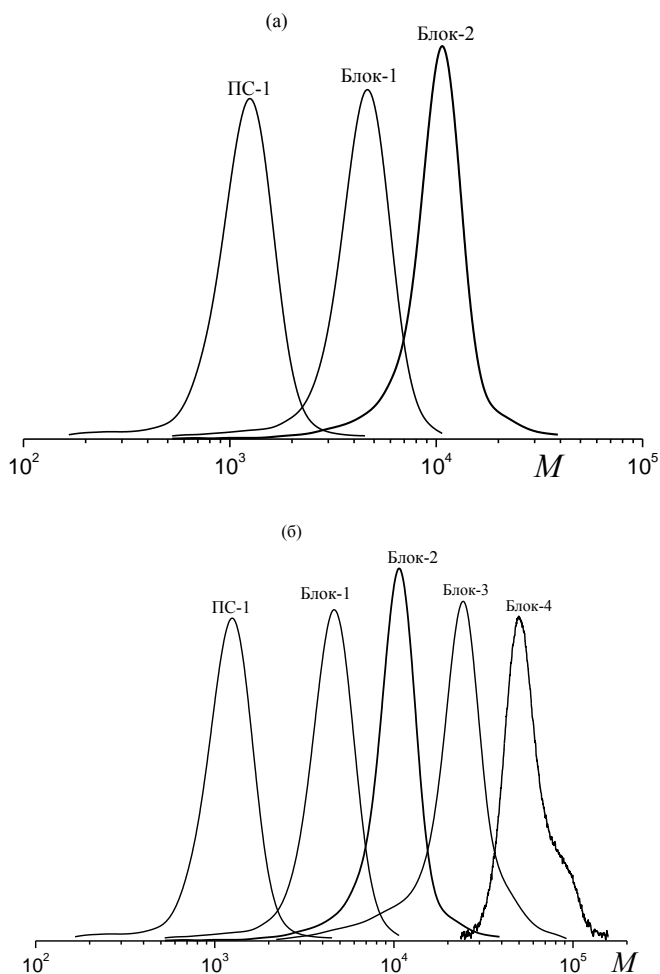


Рисунок 3.12. Нормированные кривые ГПХ блок-сополимеров на основе стирола и БА, полученных под действием ПС-1. Условия синтеза приведены в табл. 2.4.

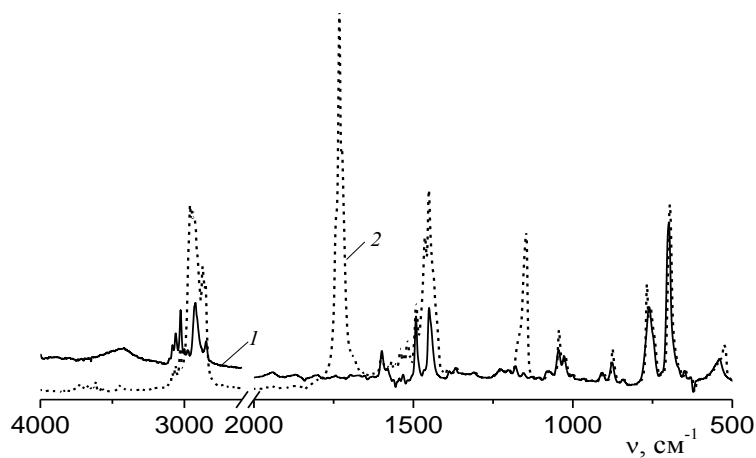
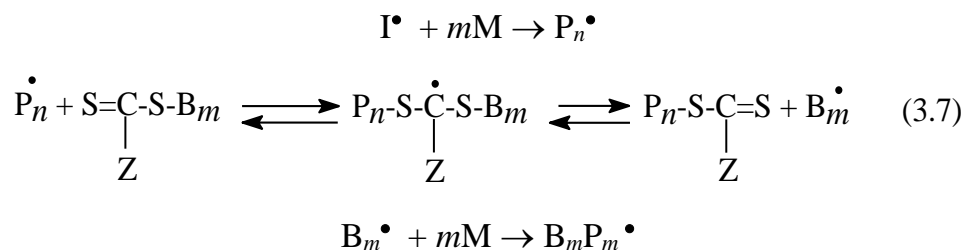


Рисунок 3.13. ИК-спектры ПС-1 (1) и Блока-1(2).

В выбранных для синтеза условиях полимеризацию не удается довести до глубоких конверсий (табл. 2.4). Это характерно для полимеризации стирола и алкилакрилатов в присутствии высоких концентраций дитиобензоатов [131, 193].

На рис. 3.12б видно, что кривые ГПХ полимеров унимодальные и от стадии к стадии последовательно сдвигаются в область высоких молекулярных масс. Отсутствие на хроматограммах следов полимерных ОПЦ-агентов в продуктах блок-сополимеризации подтверждает реализацию псевдоживого механизма процесса и, следовательно, образование блок-сополимеров. Стоит обратить внимание на то, что значение коэффициента полидисперсности блок-сополимеров Блок-1 и Блок-2 оказывается даже более низким, чем для ПС-1 (табл. 2.4). Данный факт доказывает, что как ПС-1, так и ПС-блок-ПБА (Блок-1) являются эффективными ОПЦ-агентами в полимеризации “чужих” мономеров, т.е. “оживление” цепей происходит в ходе синтеза достаточно часто. При этом следует отметить, что на кривой ГПХ Блока-3 (ПС-блок-ПБА-блок-ПС) появляется слабовыраженное плечо в высокомолекулярной области, которое становится более заметным у Блока-4. Соответственно, величина коэффициента полидисперсности для них повышается. Чтобы понять причины этого явления, рассмотрим механизм блок-сополимеризации.

При добавлении полимерного ОПЦ-агента $V_m-SC(=S)Z$ к свежей порции “чужого” мономера M и инициатора в системе протекает ряд последовательных реакций, количество которых существенно больше, чем в гомополимеризации, поскольку в системе одновременно присутствуют макрорадикалы различной химической природы (P_n^\bullet , V_m^\bullet , $V_mP_n^\bullet$):



Ключевым вопросом в синтезе блок-сополимеров является эффективность полимерного ОПЦ-агента в полимеризации “чужого” мономера; фактически речь идет о направлении фрагментации интермедиата, образующегося по реакции (3.7), которое определяется природой уходящих групп – полимерных заместителей P_n и

V_m . Хотя в общем случае эти направления неэквивалентны, для используемых нами мономеров оба полимерных заместителя одинаково легко отщепляются при распаде интермедиата, что доказывается отсутствием уширения ММР на первых двух стадиях. В ходе полимеризации в качестве побочных продуктов могут образовываться гомополимеры или блок-сополимеры, не содержащие тиокарбонильной группы, за счет реакции квадратичной гибели радикалов роста. Долю таких продуктов можно уменьшить: для этого количество радикалов инициатора, образовавшихся при его распаде к моменту окончания или прерывания полимеризации, должно быть много меньше числа молекул введенного полимерного ОПЦ-агента. Значит, для синтеза узкодисперсных блок-сополимеров следует использовать минимум 10-кратный мольный избыток полимерного ОПЦ-агента по сравнению с инициатором. При повторении синтеза, т.е. при использовании полученного блок-сополимера в качестве ОПЦ-агента, количество побочных продуктов – “мертвых” цепей должно возрасти. Таким образом, можно ожидать, что, начиная с n -ой стадии ММР продукта полимеризации будет уширяться. Как видно в табл. 2.4, уже на четвертой стадии значение коэффициента полидисперсности немного увеличилось, а на пятой – на кривой ГПХ Блока-4 появляется плечо в высокомолекулярной области. Предположим, что “мертвые” цепи образуются только за счет распада инициатора. Необходимо обратить внимание на то, что к моменту прерывания полимеризации практически весь инициатор израсходовался. При учете того, что эффективность инициирования составляет ~ 0.5 , концентрация “мертвых” цепей будет равняться концентрации используемого инициатора. Тогда по условиям нашего синтеза ПС-1 содержит 5% “мертвых” цепей, Блок-1 (ПС-блок-ПБА) – $\sim 6\%$, Блок-2 (ПС-блок-ПБА-блок-ПС) – $\sim 16\%$, Блок-3 (ПС-блок-ПБА-блок-ПС-блок-ПБА) – $\sim 18\%$ и Блок-4 (ПС-блок-ПБА-блок-ПС-блок-ПБА-блок-ПС) – $\sim 56\%$. Проведенная оценка показывает, что различие в количестве “мертвых” цепей, которые могли образоваться на второй и третьей стадиях только за счет распада ДАК, минимально (2%). Таким образом, мы приходим к выводу о существовании еще одного источника образования “мертвых” цепей. Можно предположить, что это обрыв с участием радикальных интермедиатов, который характерен для полимеризации акрилатов и стирола с

участием дитиобензоатов, причем для акрилатов он играет большую роль [133, 193].

3.2.2 Монофункциональные тритиокарбонаты для синтеза мультиблок-сополимеров

Описанные выше эксперименты показывают, что использование дитиобензоатов для синтеза мультиблок-сополимеров на основе стирола и акрилатов не является оптимальным. Для хорошего контроля молекулярно-массовых характеристик блок-сополимеров необходимо использовать относительно высокую концентрацию ОПЦ-агента. Это приводит, во-первых, к невысокой конверсии мономера и, во-вторых, к протеканию побочных реакций обрыва с участием интермедиатов, в результате чего уширяется ММР образующихся полимеров. Понижение концентрации ОПЦ-агента решает первую проблему, однако приводит к увеличению количества “мертвых” цепей за счет распада инициатора. Поэтому имеет смысл изменить природу ОПЦ-агента, взяв также монофункциональный агент, но который не будет вызывать замедления полимеризации.

В качестве такого ОПЦ-агента был выбран несимметричный тритиокарбонат ЦИДТК, содержащий в качестве “уходящей” группы цианоизопропильный заместитель, а в качестве стабилизирующей $-S-C_{12}H_{25}$.

В результате пятистадийного синтеза был получен пентаблок-сополимер ПТБА-блок-ПБА-блок-ПС-блок-ПБА-блок-ПТБА:



Условия синтеза и молекулярно-массовые характеристики блок-сополимеров приведены в табл. 2.8 (стр. 52), а кривые ГПХ – на рис. 3.14. Видно, что как гомополимер, так и диблок-сополимер характеризуются относительно узким ММР, однако начиная с третьей стадии полимеризации наблюдается возрастание коэффициента полидисперсности (табл. 2.8). Как и раньше при блок-сополимеризации стирола использовали концентрацию ДАК 10^{-2} моль/л, а акрилатов – 10^{-3} моль/л, т.е. концентрация полимерного ОПЦ-агента в среднем была в 10 раз выше, чем инициатора. Поэтому уширение ММР не может быть связано с образованием “мертвых” цепей за счет распада инициатора. Оно также не

может быть вызвано накоплением продуктов обрыва интермедиатов, поскольку для тритиокарбонатов их стационарная концентрация гораздо ниже, чем для дитиобензоатов, и эта реакция не играет заметной роли в кинетике полимеризации. Можно предположить появление другой побочной реакции – передачи цепи на алкильный заместитель ($C_{12}H_{25}$) стабилизирующей группы ОПЦ-агента, также приводящей к появлению “мертвых” цепей в системе.

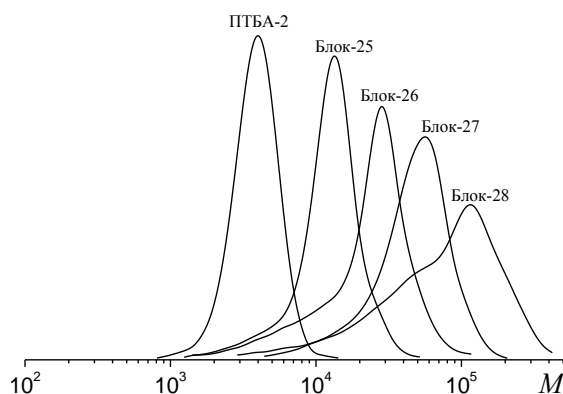


Рисунок 3.14. Нормированные кривые ГПХ блок-сополимеров на основе стирола, БА и ТБА, полученных под действием ПТБА-2. Условия синтеза приведены в табл. 2.8.

Таким образом, использование монофункциональных ОПЦ-агентов оправдано для синтеза ди- и триблок-сополимеров. В случае необходимости получения узкодисперсных блок-сополимеров с большим числом блоков либо выход продукта оказывается низким, либо нарушается контроль молекулярно-массовых характеристик продуктов. Можно предположить, что проблему решит использование бифункционального тритиокарбоната. Это ожидание основано на том, что, во-первых, тритиокарбонат мало влияет на кинетику процесса; во-вторых, в этом случае за меньшее количество стадий удастся получить блок-сополимер с заданным количеством блоков, чем при использовании монофункционального ОПЦ-агента.

3.2.3 Бифункциональные тритиокарбонаты для синтеза мультиблок-сополимеров

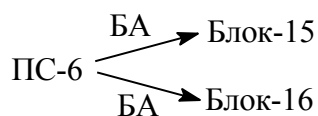
Полученные нами в разделе 3.1 результаты показали, что химическая природа мономера и “уходящей” группы симметричного (бифункционального)

третиокарбоната влияет на направление фрагментации интермедиатов (реакции 3.1 – 3.3) и, как следствие, на расположение в макромолекуле третиокарбонатной группы. Как было показано выше, для ПТБА независимо от природы ОПЦ-агента наблюдался рост преимущественно в один конец (третиокарбонатная группа концевая), для ПБА сосуществование асимметричного и симметричного роста цепи в два конца, для ПС преимущественно симметричный и асимметричный рост цепи. Для дальнейших исследований мы остановили свой выбор на БТК и использовали его как для синтеза блок-сополимеров стирола и *n*-бутилакрилата, так и амфифильных мультиблок-сополимеров.

3.2.3.1 Синтез мультиблок-сополимеров стирола и *n*-бутилакрилата

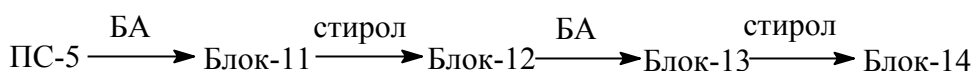
Если при использовании бифункционального ОПЦ-агента обе “уходящие” группы способны отщепляться при фрагментации интермедиата, то на первой стадии полимеризации образуется полимерный ОПЦ-агент, содержащий третиокарбонатную группу внутри цепи; на второй – триблок-сополимер, в котором звенья второго мономера встраиваются между третиокарбонатной группой и концевыми звеньями полимерных заместителей первого мономера; на третьей – пентаблок-сополимер и т.д.

Вначале, как и в предыдущих экспериментах мы провели синтез триблок-сополимеров стирола и БА, чтобы убедиться в возможности контроля молекулярно-массовых характеристик продуктов, используя в качестве полимерного ОПЦ-агента ПС-6 (табл. 2.2, стр. 47):



На рис. 3.15 приведены кривые ГПХ ПС-6 и синтезированных блок-сополимеров (Блок-15 и Блок-16); их молекулярно-массовые характеристики приведены в табл. 2.6, стр. 50. Как мы и ожидали, кривые ГПХ продуктов блок-сополимеризации унимодальны, а сами полимеры характеризуются узким ММР.

В следующих экспериментах мы провели пятистадийный синтез с целью получения мультиблок-сополимера, содержащего девять блоков:



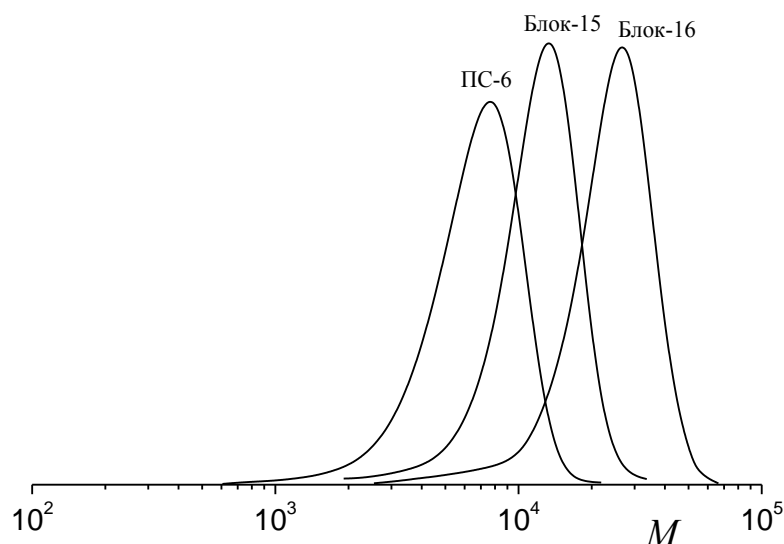


Рисунок 3.15. Нормированные кривые ГПХ блок-сополимеров Блок-15 и Блок-16, полученных под действием ПС-6. Условия синтеза приведены в табл. 2.6.

Условия синтеза приведены в табл. 2.6 (стр. 50) и на рис. 3.16. Видно, что ГПХ-кривые всех полученных продуктов унимодальны и по мере добавления новой порции “чужого” мономера они последовательно смещаются в область более высоких молекулярных масс (рис. 3.16а). Выход продуктов блок-сополимеризации оказывается выше, чем в описанных выше системах с участием дитиобензоатов, хотя время полимеризации ниже, а концентрации ОПЦ-агента сопоставимы. Обращает на себя внимание и следующий важный факт: значение коэффициента полидисперсности последовательно уменьшается от стадии к стадии. В этих синтезах концентрация ОПЦ-агента превышала концентрацию ДАК в 5 – 100 раз. Учитывая, что мы использовали одну и ту же концентрацию ДАК в процессах синтеза с полимерными дитиобензоатами и тритиокарбонатами, можно предполагать, что уширение ММР в первом случае действительно связано с протеканием побочных реакций обрыва с участием интермедиатов, которые не играют заметной роли в полимеризации с тритиокарбонатами.

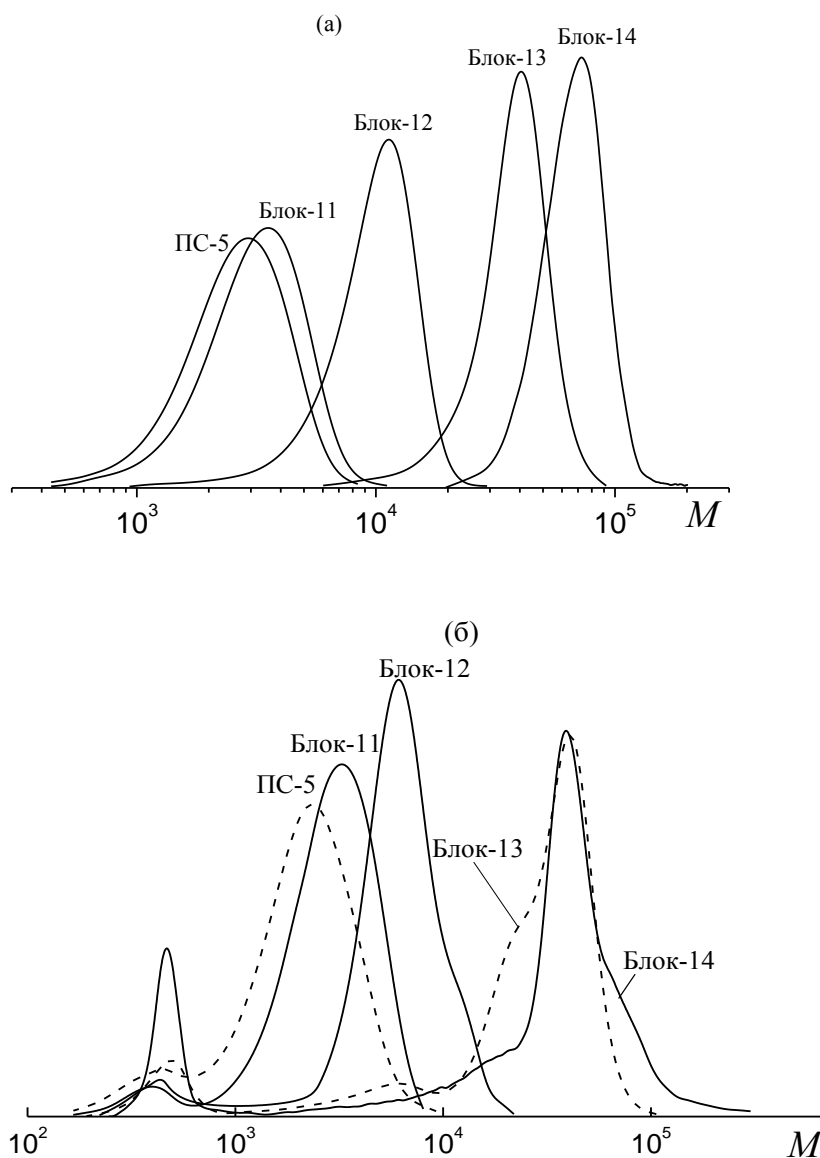


Рисунок 3.16. Нормированные кривые ГПХ ПС-5 и синтезированных блок-сополимеров Блок-11 – Блок-14 до (а) и после (б) нагревания со стократным мольным избытком ДАК в бензоле при 80°С в течение 24 ч. Условия синтеза приведены в табл. 2.6.

Приведенная схема синтеза иллюстрирует последовательность введения мономеров в полимеризацию, но не дает информации о реальном строении мультиблок-сополимеров. Для того чтобы понять, как происходил рост полимерной цепи (симметрично, асимметрично или в один конец) и установить строение мультиблок-сополимеров, мы применили ту же методику, что и в п. 3.1 – нагревание полимера с избытком ДАК в инертном растворителе. Результаты приведены на рис. 3.16б.

После нагревания ПС-5 с инициатором ММ полимера уменьшилась, и на ГПХ-кривых появились две моды: низкомолекулярной моде отвечает олигомер с $M_{\text{пик}} \sim 450$, а более высокомолекулярной моде – олигомер с $M_{\text{пик}} \sim 2.3 \times 10^3$. Это означает, что рост цепи идет асимметрично в два конца, тритиокарбонатная группа, хотя и не является концевой, располагается ближе к одному из концов цепи.

В случае блок-сополимера Блока-11 на ГПХ-кривых также появляются две моды, но положение низкомолекулярной моды для него и ПСК совпадает, а полимерной – различается. Этот факт свидетельствует о том, что рост цепи осуществляется только в один конец за счет того, что короткий полистирольный заместитель в ПС-5, содержащий ~ 4 звена, более “плохая” уходящая группа по сравнению с полимерным заместителем с ~ 20 звеньями. В данном случае образуется триблок-сополимер следующего строения ПС–SC(=S)–S–ПБА–ПС. Необходимо подчеркнуть, что на этой стадии конверсия мономера была низкой и составляла всего 15%. Наши эксперименты по гомополимеризации показали, что в системе ПБА – БТК (ПБА-2) наблюдается рост полимерных цепочек в два конца – асимметричный и симметричный, их соотношение $\sim 2:1$. Мы полагаем, что по сравнению с гомополимеризацией стирола, в случае БА, в первые моменты времени образуются разные по длинам макрорадикалы. Следовательно, в дальнейших актах и рост цепочек возможен по двум путям. Вероятно, в данном случае возможен следующий вариант для объяснения наблюдаемой картины: длина первого присоединившегося ПБА-ного радикала превышает длину ПС-ного радикала в исходном гомополимере (вследствие более высокой активности ПБА радикала и соответственно более высокой общей скорости полимеризации) и следовательно на следующем акте присоединения выбрасывается преимущественно более длинный радикал.

Конверсия мономера на следующей стадии достигала уже $\sim 50\%$. Кривая ГПХ продукта этой реакции (Блок-12) после нагревания с ДАК становится полимодальной: $M_{\text{пик}}$ основной полимерной моды уменьшается примерно вдвое, однако наблюдаются олигомерная мода и плечо в области ММ, отвечающих исходному полимеру. При сопоставлении с кривыми ГПХ Пс-5 и Блока-11 видно, что олигомерные моды у них совпадают, а полимерные нет. Согласно схеме, это должно означать, что рост цепи в системе идет параллельно: преимущественно в

два конца, но существует и часть цепей, растущих в один конец. Таким образом, продукт реакции представляет собой набор макромолекул со структурами $PS-PS-SC(=S)-S-PS-PBA-PS$ и $PS-SC(=S)-S-PS-PBA-PS$. Исходя из наших предположений, в данном случае на первом акте присоединения PS-ного радикала к полимерному ОПЦ-агенту при фрагментации образовавшегося интермедиата будет отщепляться преимущественно PS-PBA-ный радикал. В следующем акте присоединения к полимерному ОПЦ-агенту уже участвует PS-PBA-PS-ный радикал. В образующемся при этом интермедиате все заместители при тритиокарбонатной группе будут эквивалентны по химической природе, и можно ожидать, что их степени полимеризации не будут сильно различаться. Таким образом, вероятность фрагментации интермедиата по обоим направлениям будет близкая, и макромолекулы будут расти преимущественно в два конца.

Кривая ГПХ блок-сополимера Блока-13, прогретого с ДАК, также полимодальна. На основной полимерной моде появляется плечо, отвечающее ММ в ~ 2 раза более низкой, чем ММ основной моды, и две олигомерные моды. При сопоставлении ГПХ-кривых Блока-13 и Блока-12 видно, что олигомерные моды у них совпадают, а полимерные нет. Таким образом, и в данном случае рост цепи идет параллельно в один и в два конца с соотношением $\sim 2 : 1$, и сосуществуют макромолекулы со структурами $PS-PS-PBA-SC(=S)-S-PBA-PS-PBA-PS$ и $PS-SC(=S)-S-PBA-PS-PBA-PS$.

Основная полимерная мода кривой ГПХ продукта, выделенного на последней стадии (Блока-14) после нагревания с ДАК, смещается в область низких ММ (массы пика различаются в 2 раза), однако на ней имеется плечо примерно с той же ММ, что и у блок-сополимера до прогревания, и плечо, лежащее в более низкомолекулярной области; как и в предыдущих экспериментах, наблюдается олигомерная мода. При сопоставлении кривых ГПХ Блока-13 и Блока-14 видно, что все моды, кроме плеча в высокомолекулярной области, у них совпадают. Таким образом, рост цепи происходит и в один, и в два конца, однако преобладают макромолекулы, растущие в два конца: $PS-PS-PBA-PS-SC(=S)-S-PS-PBA-PS-PBA-PS$.

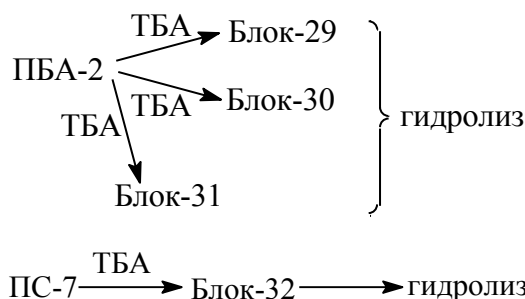
Полученные нами результаты позволяют сформулировать основное требование к эксперименту для синтеза симметричных мультиблок-сополимеров.

При учете того, что при многократном использовании полимерных ОПЦ-агентов их эффективность практически остается постоянной, полимеризацию следует доводить до глубоких конверсий. Именно в этом случае благодаря постоянному оживлению цепей происходит усреднение макромолекул, и тритиокарбонатная группа будет находиться ближе к центру полимерной цепи. Такое положение тритиокарбонатной группы важно с точки зрения создания одинаковых условий для отщепляющихся полимерных заместителей. При этом полимерные ОПЦ-агенты, используемые для синтеза мультиблок-сополимеров, должны быть эффективными в полимеризации “чужих” мономеров.

Таким образом, мы показали, что в случае симметричных тритиокарбонатов удастся получить продукты с высокими выходами на каждой стадии процесса и сохранить контроль над молекулярно-массовыми характеристиками продуктов. Найденные нами закономерности, описывающие формирование макромолекул гомополимеров под действием симметричных тритиокарбонатов оказались справедливыми и для блок-сополимеров.

3.2.3.2 Амфифильные блок-сополимеры стирола, *n*-бутилакрилата и акриловой кислоты

На следующем этапе работы мы перешли к синтезу амфифильных мультиблок-сополимеров, используя в качестве прекурсора акриловой кислоты – *трет*-бутилакрилат. Исследования начали с синтеза триблок-сополимеров на основе *n*-бутилакрилата и акриловой кислоты (*трет*-бутилакрилата), стирола и акриловой кислоты (*трет*-бутилакрилата) с использованием БТК (табл. 2.9, 2.10, стр. 52, 53):



На рис. 3.17 приведены кривые ГПХ ПБА-2 (а) и полученных блок-сополимеров (б – г) до (кривые 1) и после (кривые 2) нагревания с избытком ДАК в бензоле при 80°C

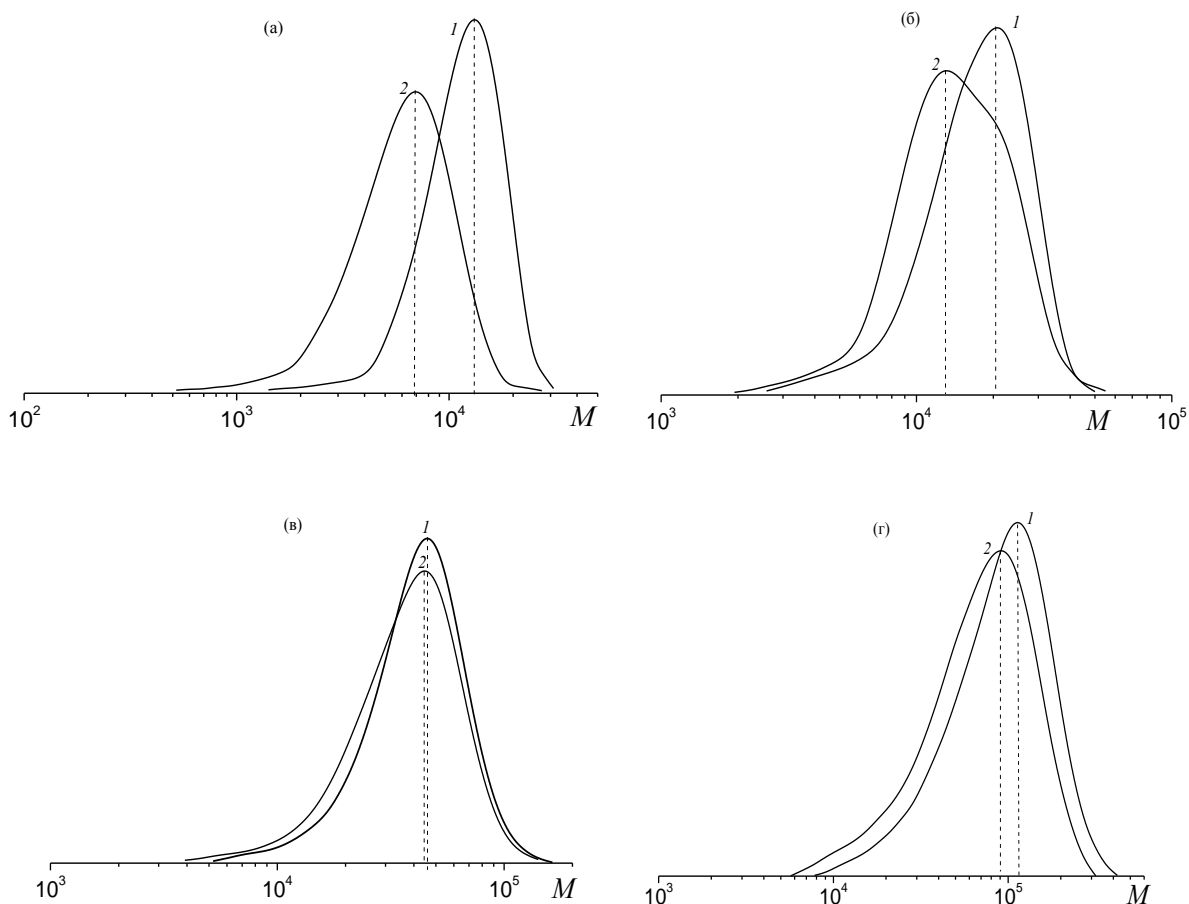
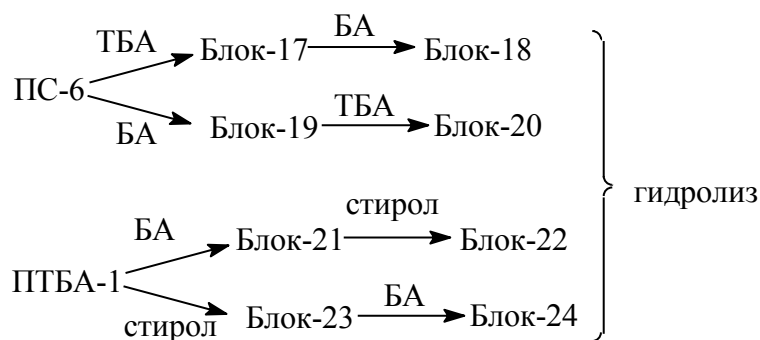


Рисунок 3.17. Нормированные кривые ГПХ ПБА-2 (а) и синтезированных блок-сополимеров Блок-29 (б), Блок-30 (в) и Блок-31 (г) до (1) и после (2) нагревания со стократным мольным избытком ДАК в бензоле при 80°C в течение 24 ч. Условия синтеза приведены в табл. 2.9.

После нагревания с избытком ДАК молекулярная масса исходного ПБА-2 уменьшается в ~ 2 раза, т.е. третиокарбонатный фрагмент располагается примерно в центре макромолекул (рис. 3.17а). Следовательно, независимо от того, как внедряется ТБА в макромолекулу: по одну или по обе стороны от макромолекулы, образуется триблок-сополимер ПБА-блок-ПТБА-блок-ПБА. В случае Блока-29 (рис. 3.17б) рост цепи идет как в два, так и в один конец; Блока-30 – преимущественно в один конец (рис. 3.17в); Блока-31 – преимущественно в два конца (рис. 3.17г). Полученные блок-сополимеры были подвергнуты исчерпывающему кислотному гидролизу (см. экспериментальную часть); в результате химической модификации были получены блок-сополимеры ПБА-блок-ПАК-блок-ПБА.

Далее, мы провели синтез четырех пентаблок-сополимеров, меняя последовательность введения мономеров в полимеризацию:



планируя получить блок-сополимеры следующего строения:

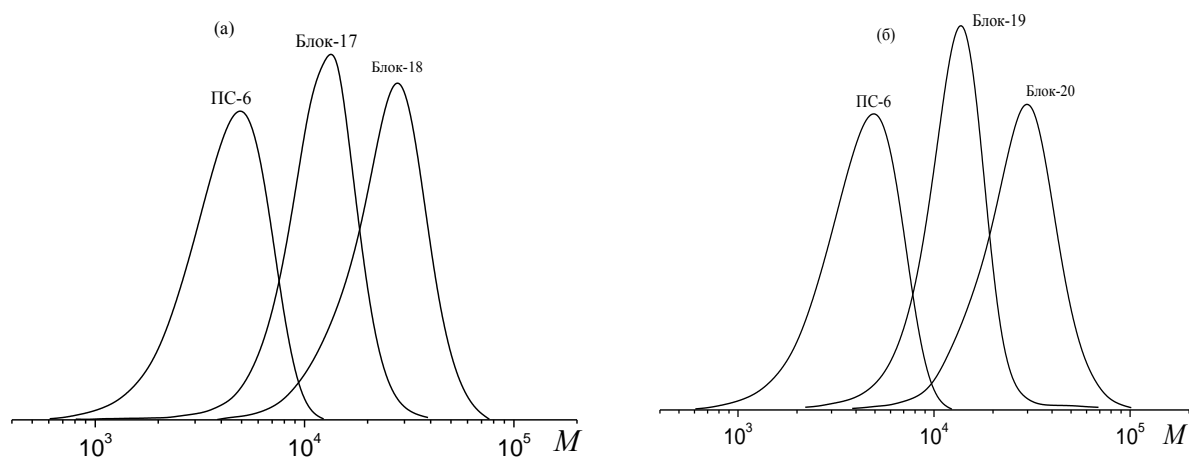
ПС-блок-ПАК-блок-ПБА-блок-ПАК-блок-ПС

ПС-блок-ПБА-блок-ПАК-блок-ПБА-блок-ПС

ПАК-блок-ПБА-блок-ПС-блок-ПБА-блок-ПАК

ПАК-блок-ПС-блок-ПБА-блок-ПС-блок-ПАК

Рассмотрим полученные результаты. На рис. 3.18 представлены кривые ГПХ блок-сополимеров, полученных на основе ПС-6 (а, б) и ПТБА-1 (в, г). Видно, что кривые унимодальны и сдвигаются в область более высоких молекулярных масс по сравнению с кривыми полимерных ОПЦ-агентов, использованных для их синтеза. Выход блок-сополимера на каждой стадии достаточно высок; ММ образующихся блок-сополимеров близка к теоретической величине, а значения коэффициентов полидисперсности остаются достаточно низкими (табл. 2.7).



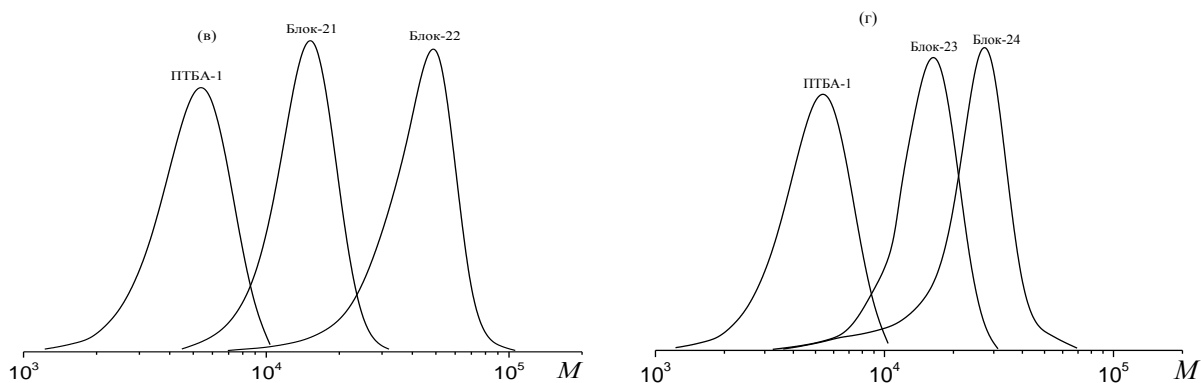


Рисунок 3.18. Нормированные кривые ГПХ ПС-6 и ПТБА-1 и синтезированных блок-сополимеров на их основе. Условия синтеза приведены в табл. 2.7.

Для всех синтезированных продуктов по описанной методике (нагревание полимера с избытком ДАК в инертном растворителе при 80 °С) было изучено строение образовавшихся блок-сополимеров (рис. 3.19).

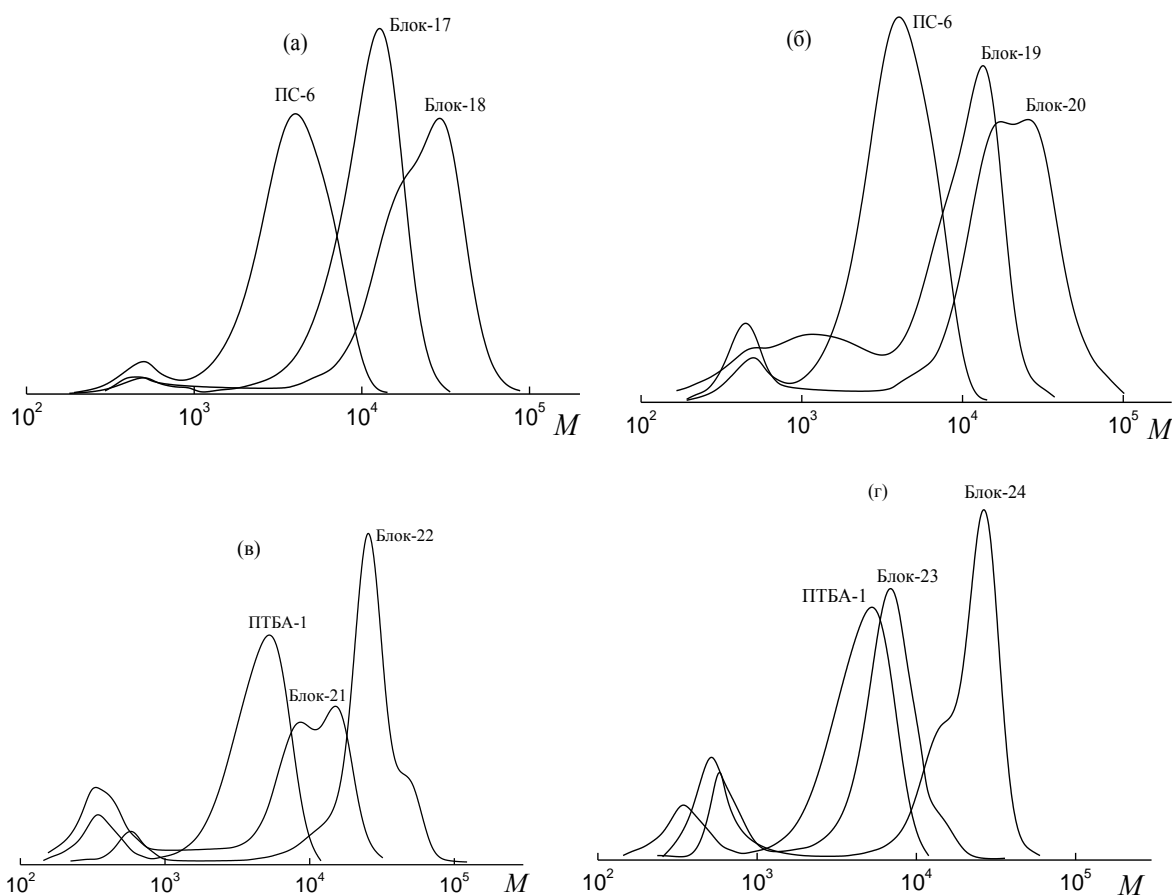
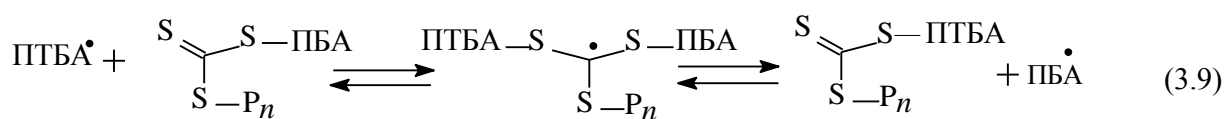
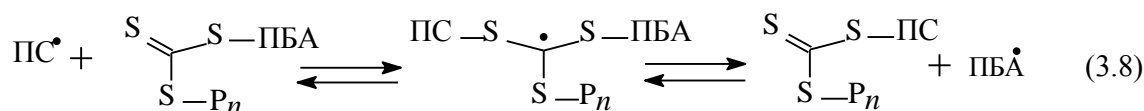
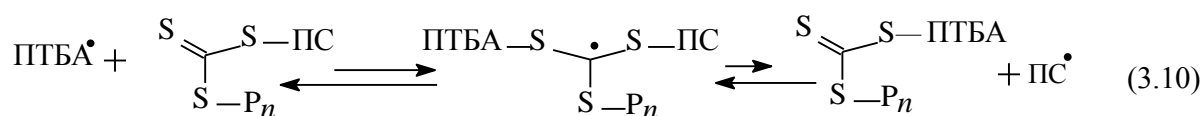


Рисунок 3.19. Нормированные кривые ГПХ ПС-6 и ПТБА-1 и синтезированных блок-сополимеров на их основе после нагревания со стократным мольным избытком ДАК при 80 °С в течение 24 ч.

Анализируя полученные результаты, т.е. соотношение количества цепей, растущих в один и в два конца, и используя рассуждения, приведенные выше, можно сделать вывод о том, что полистирольный и поли(*n*-бутилакрилатный) заместители как уходящие группы близки по своей активности (т.е. оба направления распада интермедиата являются эквивалентными, реакция 3.8), как и поли(*n*-бутилакрилатный) и поли(*трет*-бутилакрилатный) заместители (реакция 3.9):



в то время как полистирольная группа отщепляется хуже поли(*трет*-бутилакрилатной), вероятно, вследствие стерических факторов, и равновесие в реакции 3.10 сдвинуто влево:



Данный факт подтверждается нашими экспериментами по гомополимеризации ПТБА, где для всех ОПЦ-агентов рост макромолекулы осуществляется в один конец (т.е. тритиокарбонатная группа располагается в конце полимерной цепи).

В результате в ходе постадийного синтеза ПС-6 → Блок-17 → Блок-18 образуются макромолекулы двух типов – растущие в один и в оба конца (рис. 3.18, 3.19 и табл.3.3). При изменении порядка введения мономеров в блок-сополимеризацию ПС-6 → Блок-19 → Блок-20 ситуация не изменяется, и в системе также образуются макромолекулы двух типов. Для блок-сополимеров, синтезированных на основе ПТБА-1 – Блок-21 – Блок-24, в принципе были получены аналогичные результаты.

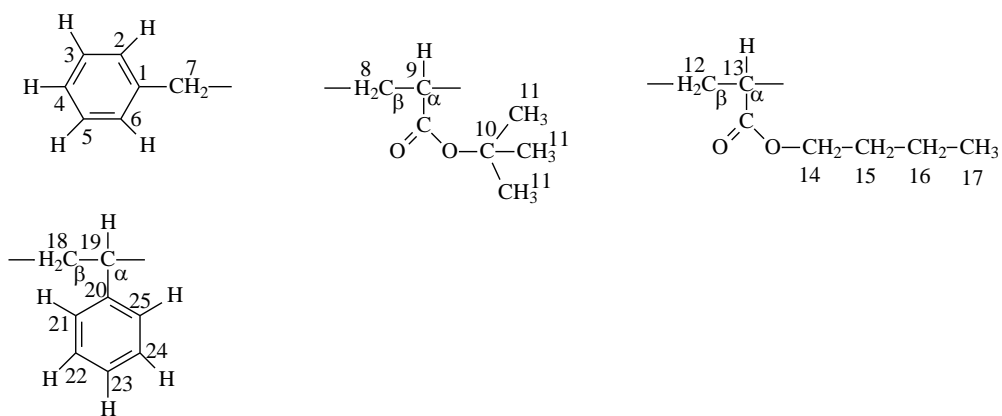
Синтезированные мультиблок-сополимеры были подвергнуты кислотному гидролизу. Поскольку на следующем этапе работы мы изучали поведение этих

продуктов в растворителях, то было важным определить состав полученных блок-сополимеров и доказать полноту гидролиза.

Таблица 3.3. Схематичное строение и состав синтезированных негидролизированных блок-сополимеров

Обозначение	Структура	Ст/БА/ТБА мол. (мас.)%
Блок 18	ПС–ПБА–SC(=S)–S–ПБА– ПТБА –ПС ПС–SC(=S)–S–ПБА– ПТБА –ПС	27/44/29 (27/53/20)
Блок 20	ПС–ПБА–ПТБА–SC(=S)–S–ПТБА–ПБА–ПС ПС–SC(=S)–S–ПТБА–ПБА–ПС	25/21/53 (28/30/42)
Блок 22	ПТБА–ПБА–ПС–SC(=S)–S–ПС–ПБА–ПТБА ПТБА– ПС–SC(=S)–S–ПС–ПБА–ПТБА	68/16/16 (69/20/11)
Блок 24	ПТБА –ПС–ПБА–SC(=S)–S–ПБА– ПС– ПТБА ПТБА –ПС–SC(=S)–S–ПБА–ПС– ПТБА	45/38/17 (43/45/11)

Исходные полимерные ОПЦ-агенты и синтезированные негидролизированные блок-сополимеры были проанализированы методом ПМР-спектроскопии (рис. 3.20 а, в, д). Полимеры общей структуры $\text{PhCH}_2\text{-P}_n\text{-SC(=S)S-P}_m\text{-CH}_2\text{Ph}$ включают наряду с соответствующими мономерными звеньями две концевые группы от ОПЦ-агента БТК:

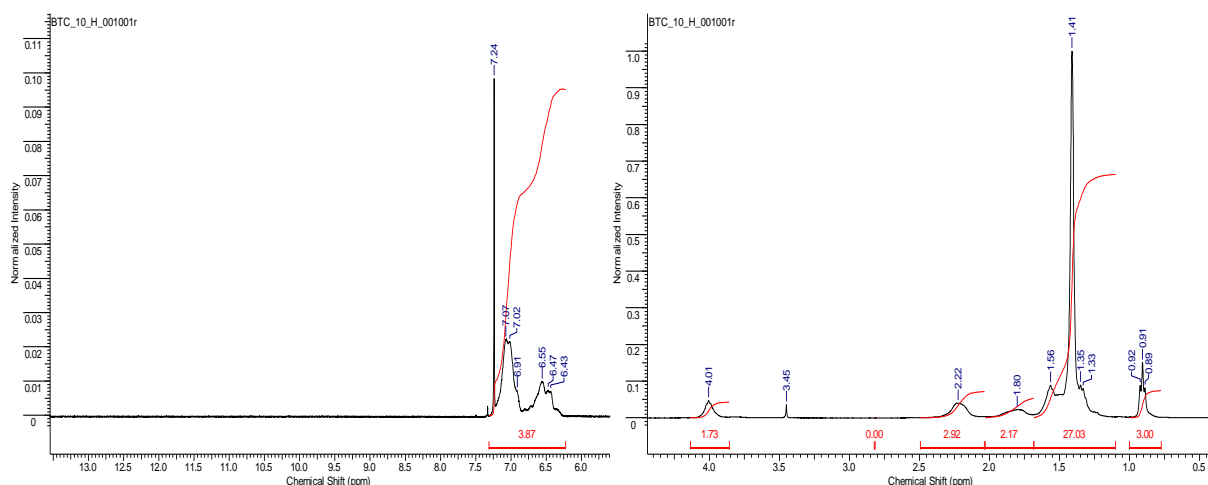


В ПМР-спектре ПС-6 и ПТБА-1 кроме сигналов протонов мономерных звеньев видны сигналы протонов концевых бензильных групп (7.39–7.42 м.д.); в спектрах блок-сополимеров Блок-18, Блок-20, Блок-22 и Блок-24 наблюдаются сигналы протонов звеньев стирола, БА и ТБА, однако сигналы протонов концевых

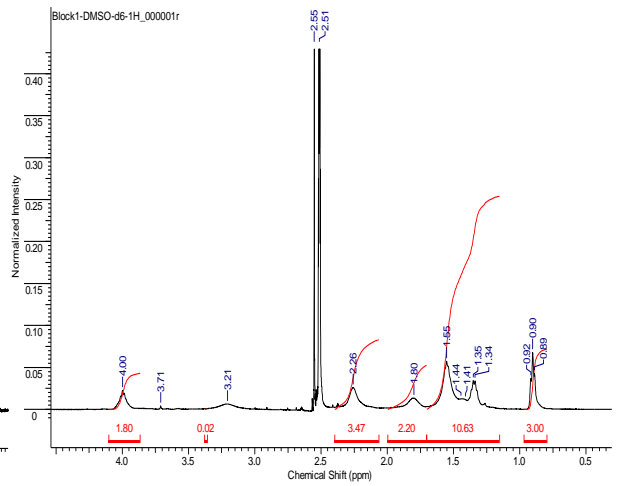
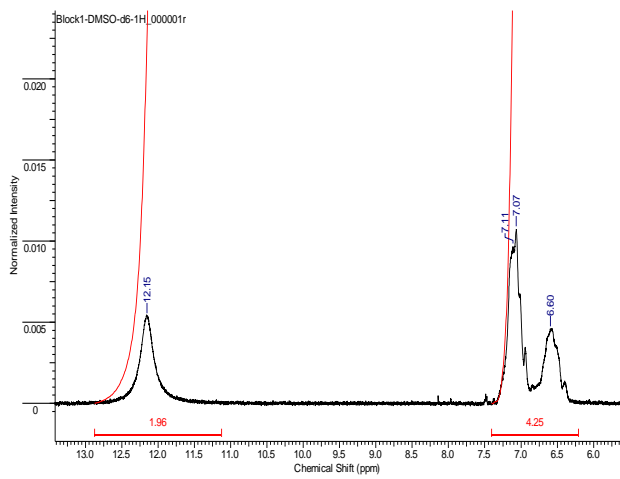
бензильных групп зарегистрировать уже не удастся. Отнесение сигналов спектров приведено в табл. 3.4, а состав блок-сополимеров, рассчитанный на основании полученных данных, – в таблице 3.3.

Таблица 3.4. Отнесение сигналов ПМР – спектров блок – сополимеров

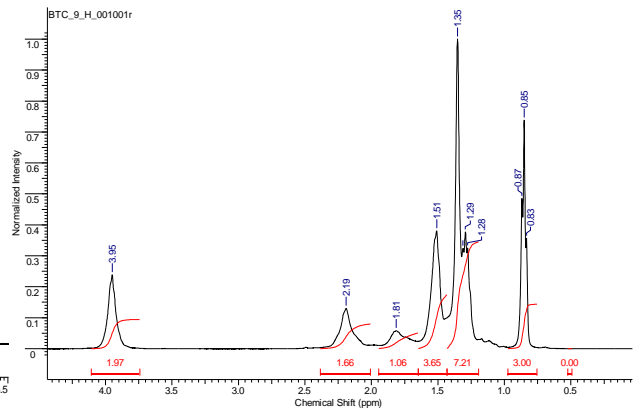
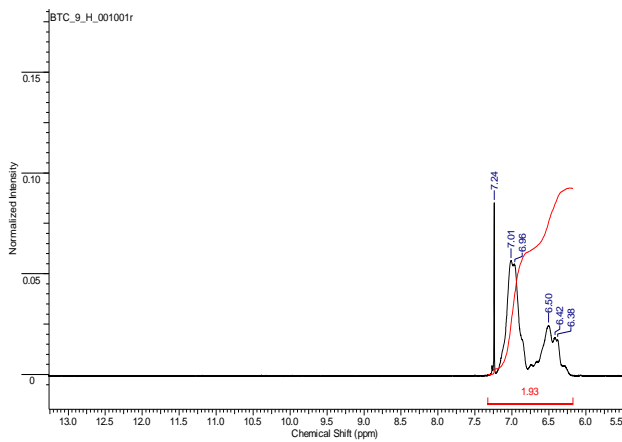
Протон	δ , м. д.			
	Блок-20	Блок-18	Блок-22	Блок-24
2–6 Н от концевых БТК	–	–	–	–
21, 25 Н от ароматических протонов основной цепи ПС	6.86–7.19	6.78–7.19	6.89–7.22	6.86–7.24
22, 23, 24 Н от ароматических протонов основной цепи ПС	6.25–6.76	6.24–6.68	6.31– 6.80	6.31–6.78
14 Н от ПБА	3.86–4.09	3.77–4.07	3.96– 4.13	3.74–4.15
12 (Н _β) от ПБА	1.69–1.98	1.65–1.92	1.72– 2.02	1.74– 2.00
13 (Н _α) от ПБА	2.09–2.36	2.03–2.30	2.16– 2.39	2.11– 2.40
15 Н от ПБА	1.53–1.66	1.44–1.63	1.56– 1.70	1.51– 1.72
11 Н от ПТБА	1.35–1.49	1.31–1.43	1.42– 1.53	1.40– 1.51
16 от ПБА	1.19–1.35	1.07–1.30	1.28– 1.41	1.28– 1.41
17 от ПБА	0.80–0.96	0.77–0.93	0.86– 1.00	0.86– 1.00



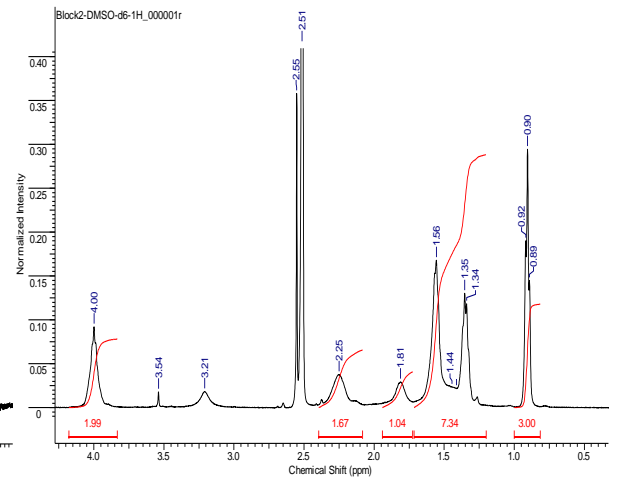
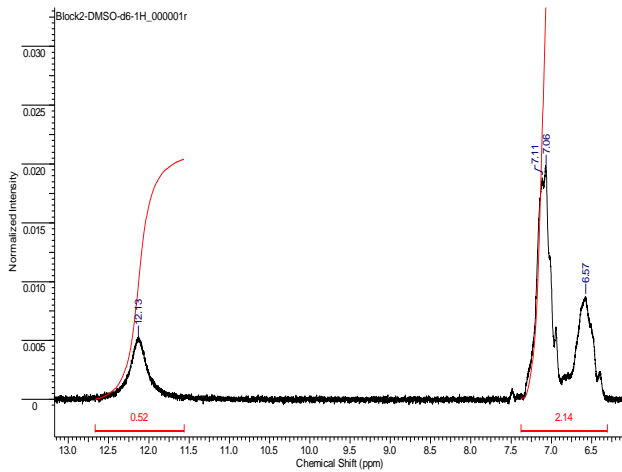
(a)



(b)



(B)



(r)

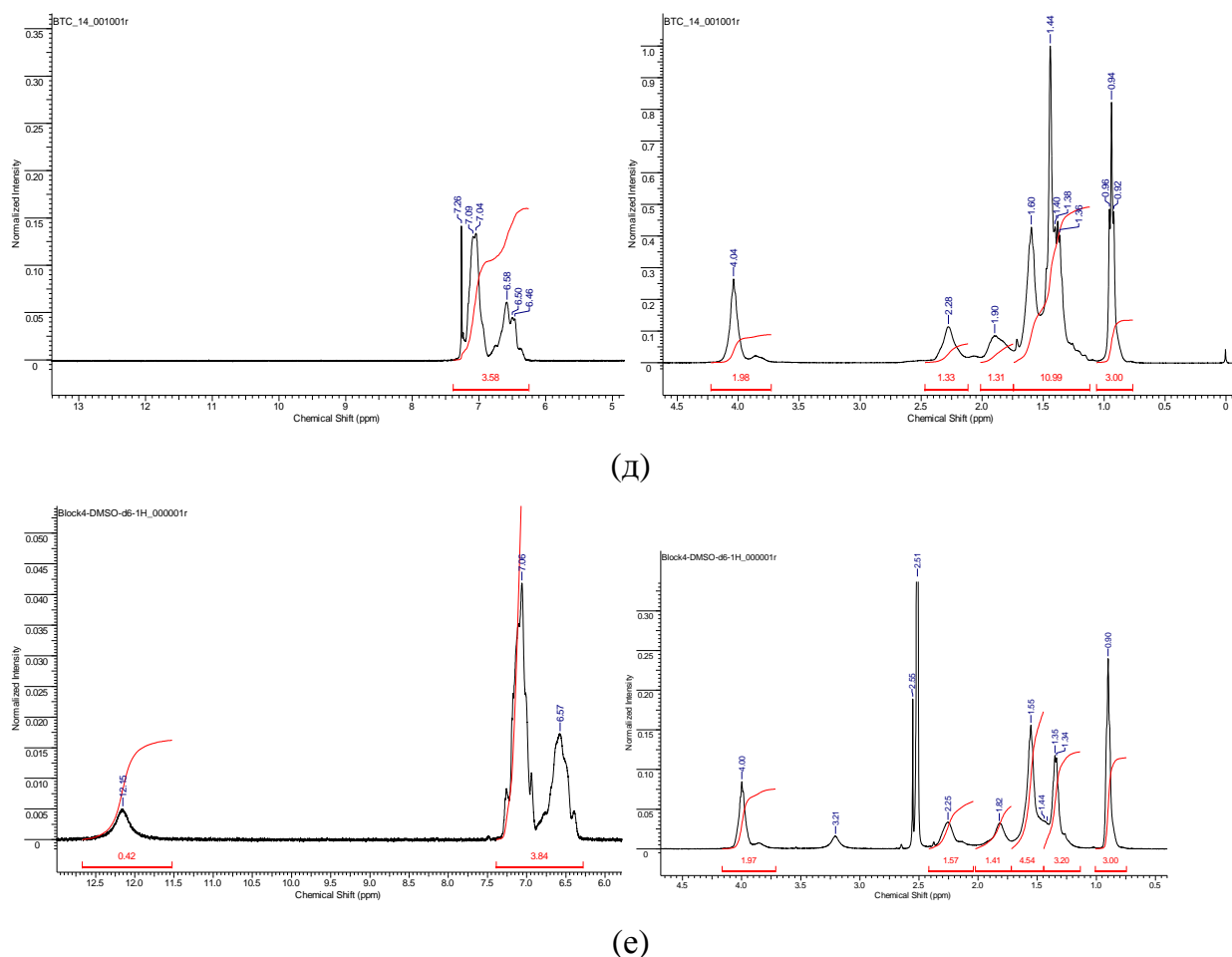


Рисунок 3.20. ПМР спектры негидролизованых и подвергнутого исчерпывающему кислотному гидролизу блок-сополимеров Блок-20 (а, б), Блок-18 (в, г) и Блок-24 (д, е). CDCl_3 – 7.27 м.д., DMSO-d_6 – 2.51 м.д.

В спектрах ПМР этих же блок-сополимеров, подвергнутого кислотному гидролизу (рис. 3.20 б, г, е), появляется характеристическая широкая полоса (11.7 – 12.7 м.д.), отвечающая протонам карбоксильной группы. Полоса при 1.35-1.44 м.д., отвечающая протонам *tert*-бутильной группы, полностью исчезает, т.е. конверсия *tert*-бутильных групп в карбоксильные составляет 100 %. Соотношение интегральных интенсивностей всех остальных протонов до и после гидролиза не изменилось, следовательно, никакие побочные реакции не протекали.

Гидролизованные образцы блок-сополимеров были также охарактеризованы методом ИК-спектроскопии НПВО (рис. 3.21). Анализ ИК-спектров показал соответствие структуры заявленному составу сополимеров, т.е. наличию в них блоков ПС, ПБА и ПАК. Во всех спектрах наблюдаются следующие полосы: для ПС – валентные колебания СН в ароматическом цикле (ν_{CH} , асимметричные и симметричные) при 3102, 3082, 3060, 3026, 3002 cm^{-1} и валентные колебания СН по

цепи ПС (алифатические) при 2850 см^{-1} ; валентные колебания $\text{C}=\text{C}$ в ароматическом цикле ($\nu_{\text{C}=\text{C}}$, асимметричные и симметричные) при 1601 , 1580 и 1493 см^{-1} и деформационные колебания δ_{CCH} монозамещенного ароматического кольца при 700 и 750 см^{-1} . Для ПБА и ПАК характерны практически одни и те же полосы поглощения: ν_{CH} при 2977 , 2963 , 2934 , 2876 см^{-1} , деформационные колебания δ_{CHH} при 1450 см^{-1} , δ_{CCH} при 1394 и 1368 см^{-1} , смешанные валентные и деформационные колебания $\text{C}-\text{O}$ при 1257 , 1153 , 1068 и 1029 см^{-1} , а также скелетные колебания при 845 см^{-1} . Доказательством наличия блоков ПБА в блок-сополимерах служат полосы поглощения валентных колебаний $\text{C}=\text{O}$ ($\nu_{\text{C}=\text{O}}$) при 1730 см^{-1} и большее значение оптической плотности полосы поглощения при 1150 см^{-1} по сравнению с полосой при 1250 см^{-1} , что и наблюдается в ИК-спектрах всех исследованных полимеров. ПАК соответствуют полосы поглощения ν_{OH} в области 3400 см^{-1} и ниже по значению волнового числа. Расщепление полосы поглощения валентных колебаний $\text{C}=\text{O}$ ($\nu_{\text{C}=\text{O}}$) с плечом при 1711 см^{-1} служит также доказательством наличия в блок-сополимере ПАК.

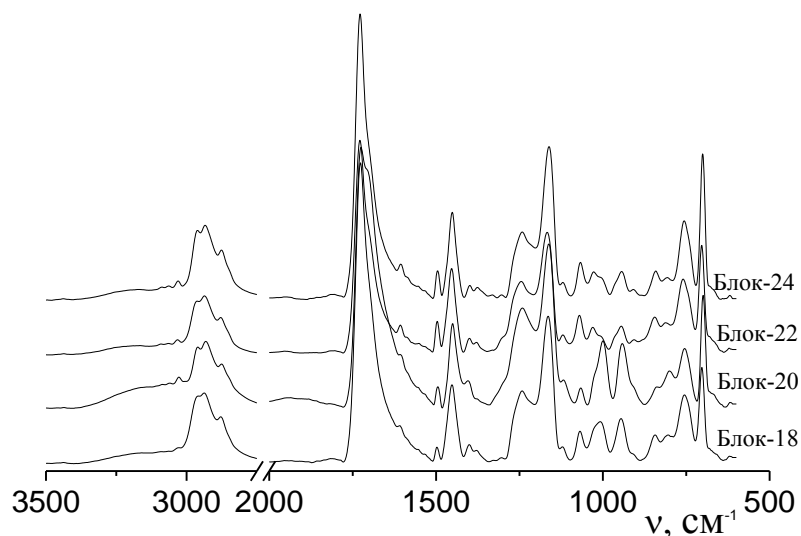


Рисунок 3.21. Спектры ИК-НПВО гидролизованных образцов блок-сополимеров

Таким образом, мы показали применимость ОПЦ-полимеризации для синтеза мультиблок-сополимеров, содержащих пять и более блоков, и разработали методики синтеза узкодисперсных пента и гептаблок-сополимеров стирола и *n*-бутилакрилата и амфифильных пентаблок-сополимеров стирола, *n*-бутилакрилата и акриловой кислоты, а также установили связь между порядком введения

мономеров в синтез и механизмом “наращивания” цепи (внедрением мономера по одну или по обе стороны тритиокарбонатного фрагмента).

3.3 Поведение блок-сополимеров в массе и растворе

Основным свойством блок-сополимеров, обуславливающим весь комплекс их уникальных характеристик, является способность химически разнородных блоков к пространственному разделению – сегрегации. Термодинамически сегрегация выражается в микрофазовом расслоении системы. При этом задача управления свойствами блок-сополимерных материалов сводится к регулированию степени сегрегации блоков, размеров и морфологии образующихся наноструктур [195].

В простейшем случае АВ-диблок-сополимеров (А и В – химически разнородные блоки) в твердой фазе характер микрофазового расслоения определяется величиной параметра взаимодействия Флори-Хаггинса χ_{AB} , количественно характеризующего степень химической несовместимости блоков, молекулярной массой сополимера и весовым содержанием звеньев того или иного типа. При усложнении архитектуры цепи (мультиблочные, звездообразные, привитые сополимеры и др.) или при введении третьего химического блока (АВС-блок-сополимеры) морфологическое разнообразие полимерных фаз существенно возрастает [68, 196, 197].

При диспергировании блок-сополимеров в растворителе к указанным выше факторам добавляется термодинамическое сродство (термодинамическое качество) растворителя к каждому из блоков. По отношению к блок-сополимерам растворители разделяются на селективные и неселективные. Как правило, в селективных растворителях наблюдается сегрегация блоков с образованием мицеллоподобных структур с ядром из звеньев нерастворимого блока/блоков и лиофилизующей короной из звеньев растворимого блока/блоков [195, 198, 199]. Образующиеся мицеллы могут быть как поли-, так и мономолекулярными, что определяется архитектурой макромолекул и их концентрацией в растворе [195, 198].

Совершенно другое поведение характерно для блок-сополимеров в неселективных растворителях. Для подавляющего большинства описанных в литературе АВ-диблок-сополимеров не наблюдается внутри- или межцепной

агрегации макромолекул [175, 178, 195, 200]. В разбавленных растворах макромолекулы существуют в виде индивидуальных клубков, размеры которых близки к размерам клубков гомополимеров соответствующей молекулярной массы. Переход в режим полуразбавленных растворов также не вызывает сегрегации [175, 200]. Полученный результат обусловлен тем, что сольватация звеньев блок-сополимеров растворителем (количественно выражаемая величинами параметров Флори-Хаггинса взаимодействия блоков с растворителем, χ_{AS} и χ_{BS}) противодействует фактору химической несовместимости блоков (χ_{AB}) и может полностью его нивелировать. Заметным исключением из этого правила, как отмечалось в литературном обзоре, являются растворы диблок-сополимеров, содержащих полиэтиленоксид в качестве одного из блоков [185, 188, 189, 201], для которых в неселективных растворителях в широких концентрационных и температурных диапазонах наблюдается образование агрегатов немицеллярной природы.

Очевидно, что введение в сополимер третьего блока, химически несовместимого с двумя остальными, может изменить термодинамический баланс системы и повлиять на агрегативное поведение макромолекул сополимеров. В случае АВС-блок-сополимеров состояние системы определяется уже шестью типами разнонаправленных энергетических взаимодействий (χ_{AS} , χ_{BS} , χ_{CS} , χ_{AB} , χ_{AC} и χ_{BC}), общий итог воздействия которых может быть различным.

Ниже мы рассмотрим свойства двухкомпонентных (стирол – БА, стирол – АК, БА – АК) и трехкомпонентных (стирол – БА – АК и стирол – БА – ТБА) блок-сополимеров в массе и в неселективном растворителе.

3.3.1 Свойства блок-сополимеров стирола и *n*-бутилакрилата в массе

Согласно данным ДСК, блок-сополимеры на основе ПС и ПБА характеризуются только одной температурой стеклования (T_c). Например, на термограмме блок-сополимера Блок-8 наблюдается только одна ступень с $T_c = -27^\circ\text{C}$ (рис. 3.22). Аналогичный результат был получен и для других сополимеров ПС и ПБА с разной молекулярной массой и разным количеством блоков (таблица 3.5).

Таблица 3.5. Влияние состава блок-сополимера стирола и *n*-бутилакрилата на его температуру стеклования

Обозначение	Мольное отношение стирола и БА в сополимере	T_c , °C
ПС-ПБА (Блок-5)	20/80	-35
ПС-ПБА (Блок-6)	20/80	-43
ПС-ПБА (Блок-7)	33/67	-38
ПС-ПБА-ПС (Блок-8)	20/80	-27
ПС-ПБА-ПС (Блок-9)	20/80	-38
ПС-ПБА-ПС-ПБА-ПС (Блок-4)	75/25	12
ПС-ПБА-ПС-ПБА-ПС-ПБА-ПС (Блок-14)	60/40	35

При этом, как видно из рис. 3.23, зависимость T_c от массовой доли звеньев одного из блоков удовлетворительно описывается уравнением Флори-Фокса:

$$\frac{1}{T_c} = \frac{\omega_1}{T_{c1}} + \frac{\omega_2}{T_{c2}},$$

где T_c – температура стеклования сополимера, T_{c1} и T_{c2} – температуры стеклования индивидуальных гомополимеров, а ω_1 и ω_2 – массовые доли мономерных звеньев соответствующих блоков.

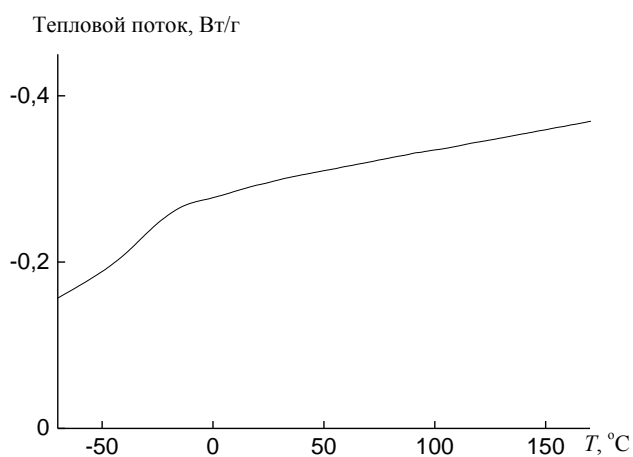


Рисунок 3.22. Кривая ДСК блок-сополимера Блок-8 (табл. 2.5, стр. 47)

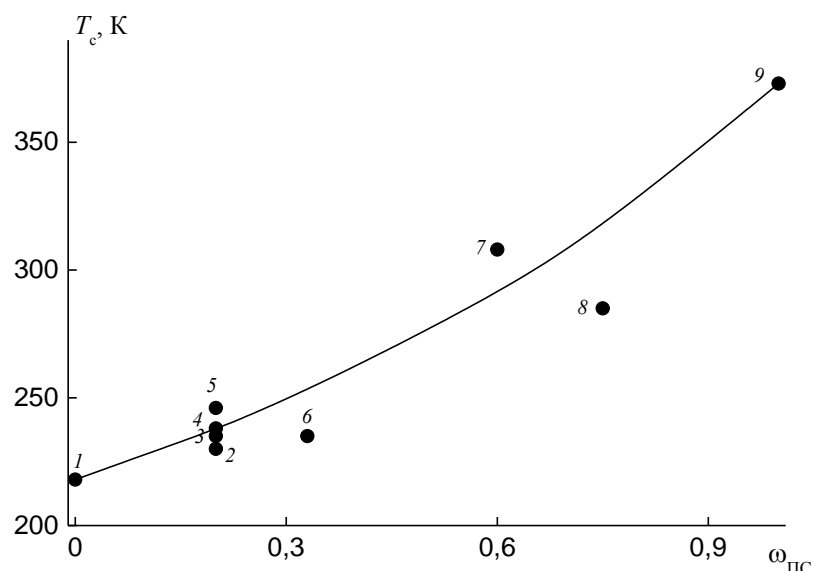


Рисунок 3.23. Зависимость температуры стеклования (T_c) блок-сополимеров ПС и ПБА от массовой доли звеньев ПС ($\omega_{\text{ПС}}$) в сополимере. Точки соответствуют экспериментально определенным T_c : ПБА (1), Блок-6 (2), Блок-9 (3), Блок-5 (4), Блок-8 (5), Блок-7 (6), Блок-14 (7), Блок-4 (8) и ПС (9). Линия отвечает зависимости, рассчитанной по уравнению Флори-Фокса

Наличие единственной температуры стеклования наблюдалось и для ряда других блок-сополимеров стирола с бутилакрилатными и бутилметакрилатными звеньями [166, 202]. Однако следует отметить, что наличие единственной T_c на кривых ДСК еще не является доказательством однофазности системы и совместимости блоков. Недавно было экспериментально показано, что гомополимеры ПС и ПБА с $M_n < 10^5$ являются термодинамически несовместимыми [203]. Можно предположить, что в составе блок-сополимеров они сохраняют свою несовместимость.

Если сравнить между собой диблок- и триблок-сополимеры одного и того же состава (Блок-5, Блок-6, Блок-8 и Блок-9, рис. 3.23) то можно заметить, что в каждой паре (Блок-5 \rightarrow Блок-8 и Блок-6 \rightarrow Блок-9) при переходе от первых ко вторым значение T_c увеличивается, т.е. не только состав, но и количество блоков, а так же вероятно и последовательность их соединения оказывают влияние на ее величину. Так же следует отметить интересный результат для пентаблок-сополимера Блок-4 и гептаблок-сополимера Блок-14. Первый из них получен на монофункциональном ОПЦ-агенте, т.е. макромолекулы росли только в один конец.

Второй же был получен на бифункциональном ОПЦ-агенте, где конечный продукт характеризуется набором разных по составу макромолекул (растущих в один и два конца). При этом в Блоке-4 содержание стирола больше, чем в Блоке-14, но его температура стеклования ниже. Можно заключить, что и микроструктура (количество блоков в цепи и их длина) оказывает влияние на температуру стеклования.

Блок-сополимеры традиционно используют для компатибилизации смесей термодинамически несовместимых гомополимеров. Мы проверили способность триблок-сополимеров стирола и БА смешиваться с полистиролом (для этой цели были использованы узкодисперсные ПС-стандарты разной молекулярной массы). Методом оптической интерферометрии было изучено фазовое равновесие в системе ПС – триблок-сополимер ПС-блок-ПБА-блок-ПС. На рис. 3.24 – 3.26 представлены типичные интерферограммы зон сопряжения фаз – зон взаимодействия ПС разных молекулярных масс ($M_n = 4.1 \times 10^3$ (рис. 3.24), 9.0×10^3 (рис. 3.25) и 30.0×10^3 (рис. 3.26)) и триблок-сополимеров, полученных под действием БТК, с разным содержанием стирола (табл. 3.6), и соответствующие фазовые диаграммы.

Таблица 3.6. Молекулярно-массовые характеристики и состав триблок-сополимеров, используемых для изучения фазового равновесия

Обозначение	$M_n \times 10^{-3}$	M_w/M_n	Содержание стирола в сополимере, мол. %
ПС-ПБА-ПС1	64.0	1.32	7
ПС-ПБА-ПС2	67.0	1.36	17
ПС-ПБА-ПС3	25.0	1.47	46

Зона взаимодействия для ПС с $M_n = 4.1 \times 10^3$ и триблок-сополимеров в температурном диапазоне 363–433 К представляет собой суперпозицию нескольких областей: чистых компонентов ПС и блок-сополимера, межфазной границы (темная вертикальная полоса) и растворения ПС в блок-сополимере (участок светлых вертикальных полос) (рис. 3.24). Чем выше содержание стирола в блок-сополимере, тем шире область растворения ПС в блок-сополимере.

При постоянной температуре (в данном случае 140 °С) вблизи межфазной границы по обе стороны от нее устанавливаются концентрации, соответствующие

составам сосуществующих фаз, т.е. предельной растворимости при данной температуре компонентов друг в друге. С увеличением температуры они сближаются, для ПС-ПБА-ПС3 взаимное растворение компонентов наблюдается до температуры деструкции компонентов, а для ПС-ПБА-ПС1 (с меньшим содержанием стирола) оно не происходит вплоть до температур деструкции компонентов. Для ПБА, полученного под действием БТК с $M_n = 39 \times 10^3$, предел растворимости в матрице ПС заметно ниже, чем для блок-сополимеров. Растворимость полимеров возрастает с повышением температуры, что свидетельствует о наличии ВКТР; экспериментально ее удалось зафиксировать для блок-сополимера с наибольшим содержанием стирола.

Аналогичные исследования были проведены с ПС с $M_n = 9.0 \times 10^3$ (рис. 3.25). Вид интерферограмм, полученных при той же температуре, изменился: межфазная граница стала шире, а область растворения ПС в блок-сополимере уже. Как видно на фазовой диаграмме, область истинных растворов сужается при увеличении молекулярной массы ПС и уменьшении мольной доли стирола в блок-сополимере. Эти выводы подтверждаются при использовании ПС еще более высокой молекулярной массы (рис. 3.26).

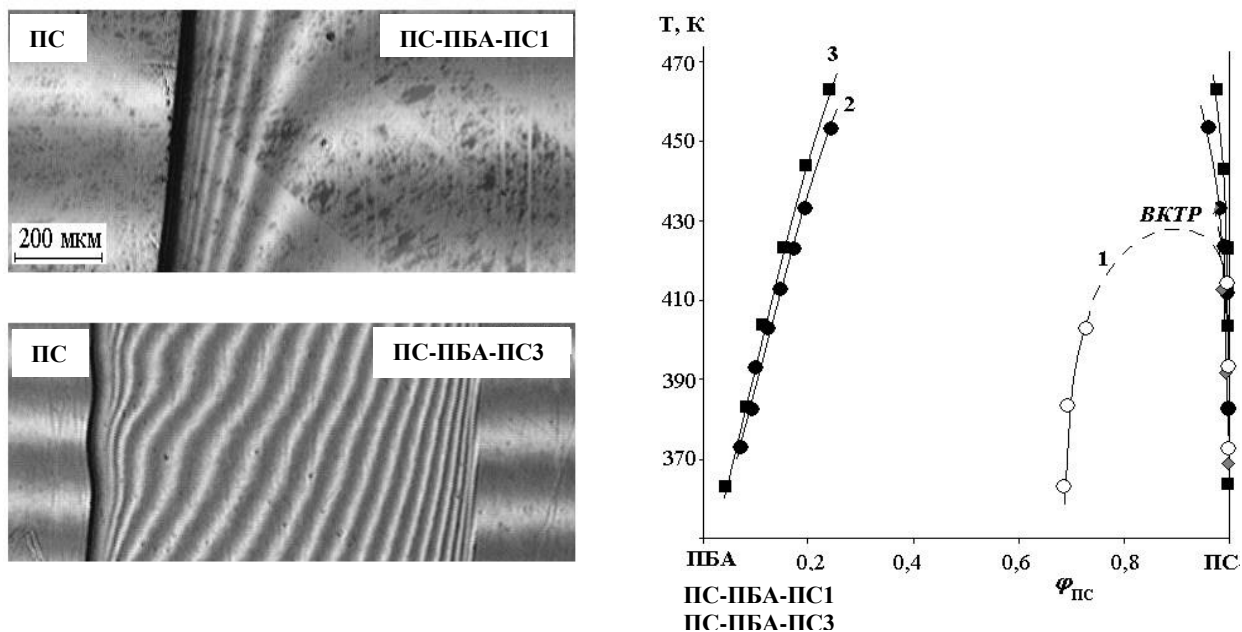


Рисунок 3.24. Интерферограммы зон взаимодиффузии ПС ($M_n = 4.1 \times 10^3$) с триблок-сополимерами ПС-ПБА-ПС1 – ПС и ПС-ПБА-ПС3 – ПС при 140 °С и диаграммы фазового состояния композиций: ПС-ПБА-ПС3 – ПС (1), ПС-ПБА-ПС1 – ПС (2), ПБА – ПС (3).

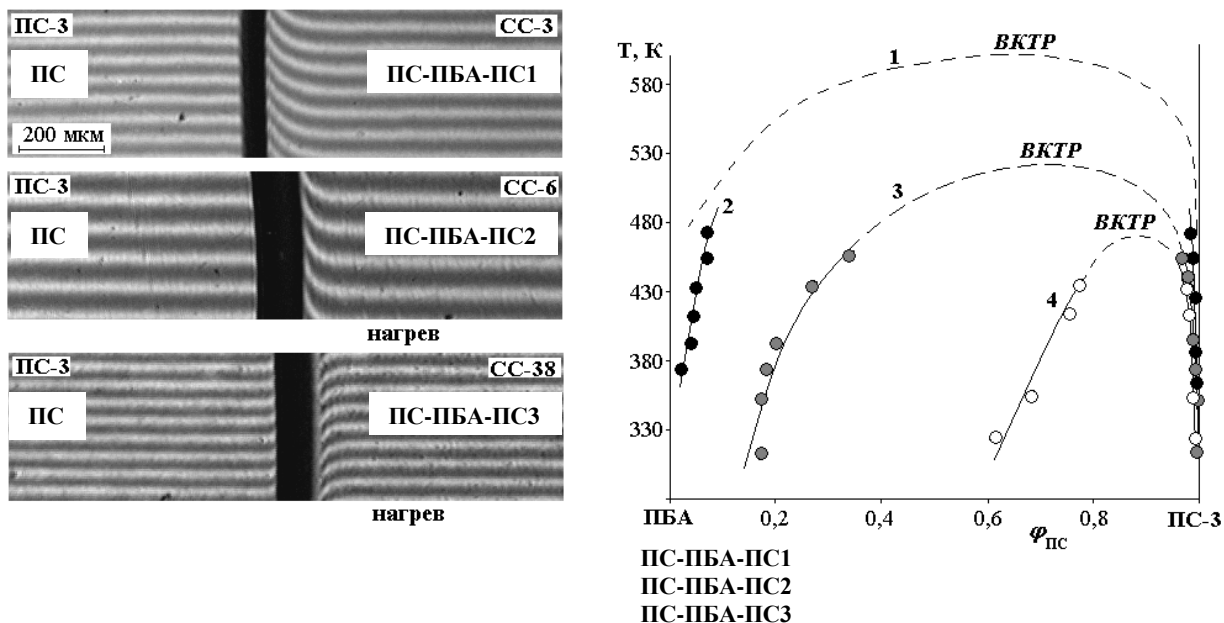


Рисунок 3.25. Интерферограммы зон взаимодиффузии ПС ($M_n = 9 \times 10^3$) с триблок-сополимерами ПС-ПБА-ПС1 – ПС, ПС-ПБА-ПС2 – ПС и ПС-ПБА-ПС3 – ПС при 140 °С и диаграммы фазового состояния композиций: ПБА – ПС (1), ПС-ПБА-ПС1 – ПС (2), ПС-ПБА-ПС2 – ПС (3) и ПС-ПБА-ПС-3 – ПС (4).

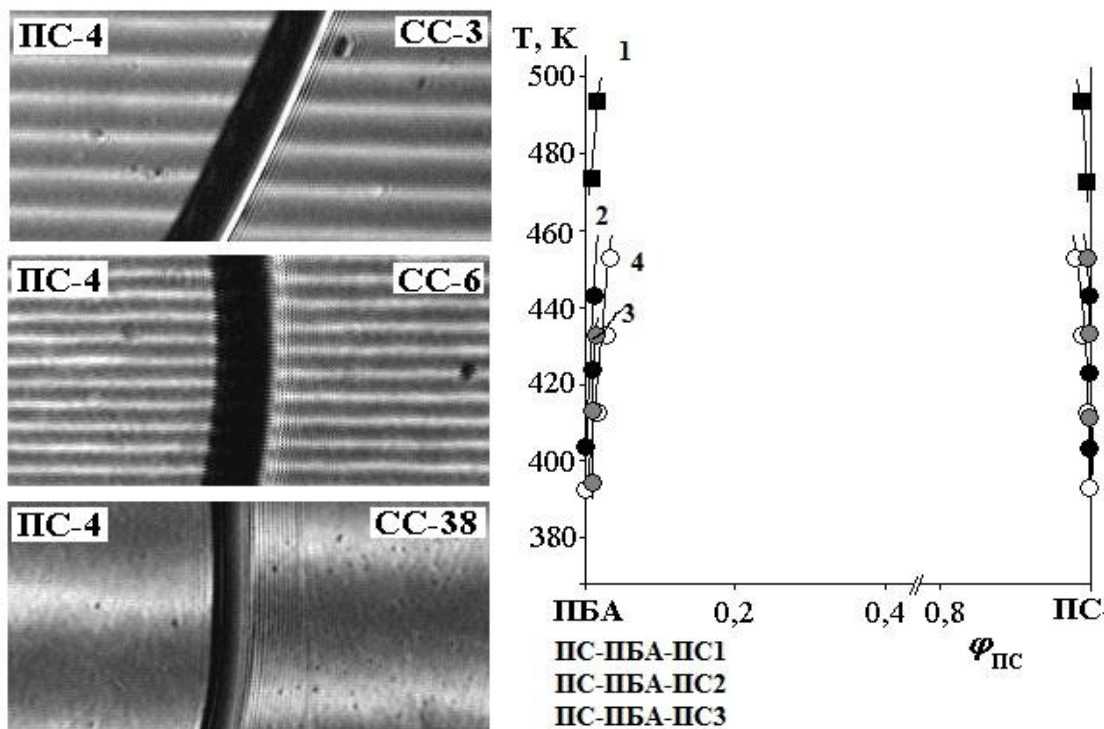


Рисунок 3.26. Интерферограммы зон взаимодиффузии ПС ($M_n = 30 \times 10^3$) с триблок-сополимерами ПС-ПБА-ПС1 – ПС, ПС-ПБА-ПС2 – ПС и ПС-ПБА-ПС3 – ПС при 140 °С и диаграммы фазового состояния композиций: ПБА – ПС (1), ПС-ПБА-ПС1 – ПС (2), ПС-ПБА-ПС2 – ПС (3) и ПС-ПБА-ПС-3 – ПС (4).

Таким образом, блок-сополимеры стирола и БА способны смешиваться с гомополистиролом при высоких температурах и можно ожидать аналогичного результата при замене ПС на ПБА, т.е. блок-сополимеры стирола и БА потенциально могут использоваться в качестве компатибилизаторов смеси этих гомополимеров.

Возможности практического использования блок-сополимеров стирола и БА будут определяться, в том числе, и их термической стабильностью.

При нагревании ПС, полученного полимеризацией с БТК ($M_n = 3000$, $M_w/M_n = 1.20$), на воздухе (в динамическом режиме, 20 К/мин) вплоть до ~473 К потери массы не происходит (рис. 3.27). К 545 К теряется не более 5% массы образца, а при 670 К теряется ~50 % массы образца, выше 795 К потеря массы составляет 100%. Основываясь на литературных данных о значениях энтальпии и энтропии полимеризации [105], можно предположить, что выше 670 К начинается деполимеризация ПС, поскольку эта температура является предельной температурой полимеризации для стирола.

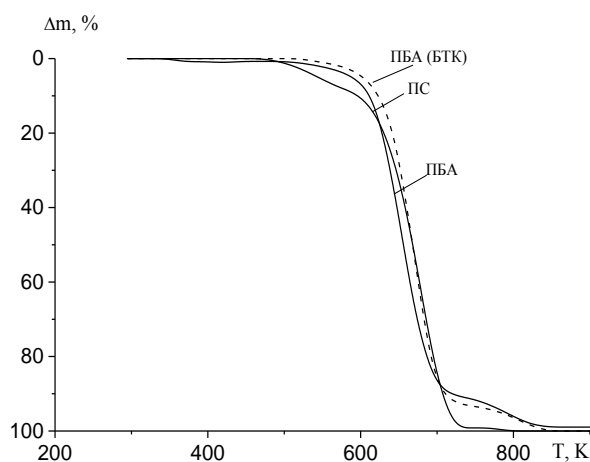


Рисунок 3.27. Интегральные кривые потери массы, полученные при нагревании на воздухе гомополимеров, синтезированных ОПЦ-полимеризацией и классической радикальной полимеризацией.

При нагревании ПБА, полученного под действием БТК ($M_n = 3300$, $M_w/M_n = 1.17$), потеря массы начинается немного раньше при 519 К. Основная потеря массы веса наблюдается также при 670 К; на этом участке теряется ~ 50 % массы образца, а при 840 К потеря массы составляет 100%. Согласно литературным данным, стирол и *n*-бутилакрилат характеризуются практически одинаковыми значениями

энтальпии полимеризации -76 и -78 кДж/моль, энтропии полимеризации для них также близки [105]. Соответственно близкими по величине оказываются и предельные температуры, что подтверждается экспериментом. Второй участок потери массы для ПБА (выше 700 К, рис. 3.27), вероятно, связан с деструкцией олигомеров, образующихся вследствие реакции передачи цепи на полимер, которая малохарактерна для ПС и типична для полиакрилатов. Термограмма ПБА, полученного классической радикальной полимеризацией в массе, практически не отличается от термограммы ПБА, синтезированного ОПЦ-полимеризацией. Это говорит о том, что наличие в цепи тритиокарбонатной группы практически не влияет на термостойкость полимера при выбранном режиме нагрева.

Однако недавно на примере полистирола, синтезированного под действием БТК, было установлено [204], что при длительном нагревании в изотермических условиях выше 100 °С может протекать деструкция полимера. По мнению авторов, это происходит за счет разрыва лабильной $S-P_{n(m)}$ связи в макромолекулах $P_m-S-C(=S)-S-P_n$ (где P_m , P_n – полимерные заместители). Мы решили провести сравнительное исследование термической устойчивости гомо- и триблок-сополимеров стирола и *n*-бутилакрилата, синтезированных под действием БТК, и выявить влияние последовательности соединения блоков на термические свойства полимеров (табл. 3.7).

Таблица 3.7. Характеристики сополимеров стирола и бутилакрилата.

Полимер	$M_n \times 10^{-3}$	M_w/M_n	$F_{\text{стирол}}$, мол. %
ПС	2.7	1.24	100
ПБА	8.8	1.11	0
ПС-ПБА-ПС	17.8	1.10	16
ПБА-ПС-ПБА	29.0	1.21	75

Отталкиваясь от литературных данных [204], для изучения термостойкости гомо- и блок-сополимеров стирола и *n*-бутилакрилата были выбраны следующие экспериментальные условия: время нагревания 6 ч и $T = 100$ и 200 °С (373 и 473 К). В этих условиях, согласно [204], при 100 °С среднечисленная молекулярная масса M_n полистирола, полученного под действием БТК, не изменялась, а при 200 °С – она уменьшалась в 1.5 – 2 раза. В наших экспериментах полимеры предварительно

помещали в ампулу, дегазировали, ампулу запаивали и помещали в сушильный шкаф, разогретый до заданной температуры (100 или 200°C, ± 1°C) в течение 6 ч.

Из механизма ОПЦ (реакции 3.1 – 3.3) следует, что в случае, если связь С–S в полимере действительно является лабильной и разрывается при нагревании полимера, то характер изменения M_n и ММР при деструкции будет зависеть от расположения тритиокарбонатной группы в цепи.

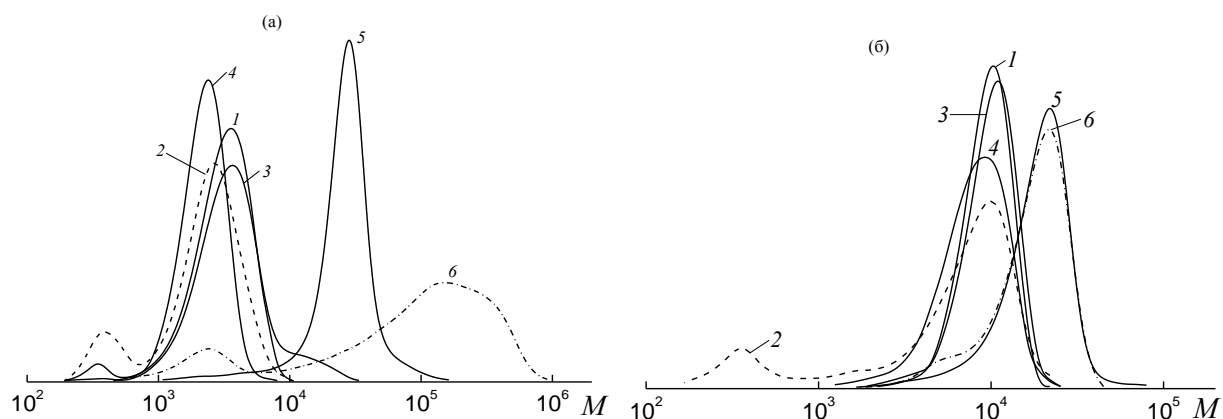


Рисунок 3.28. Нормированные ГПХ-кривые (а) ПС и (б) ПБА (1), продуктов их взаимодействия с ДАК (2), продуктов нагревания этих полимеров в течение 6 ч при 100 (3) и 200 °С (4) и полимеров, образующихся при полимеризации стирола, инициированной ДАК, в присутствии гомополимеров, прогретых при 100 (5) и 200 °С (6).

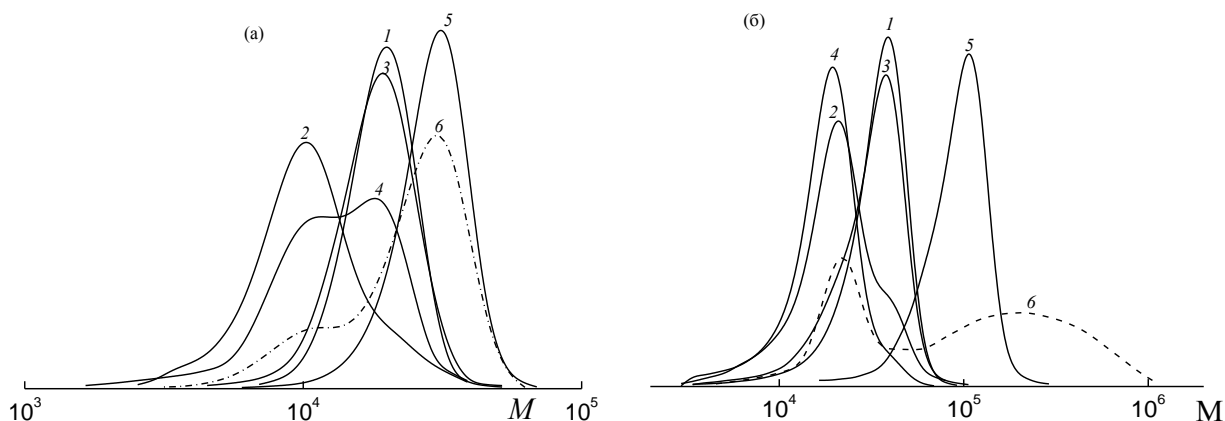


Рисунок 3.29. Нормированные ГПХ-кривые (а) ПС-ПБА-ПС и (б) ПБА-ПС-ПБА (1), продуктов их взаимодействия с ДАК (2), продуктов нагревания этих полимеров в течение 6 ч при 100 (3) и 200 °С (4) и полимеров, образующихся при полимеризации стирола, инициированной ДАК, в присутствии сополимеров, прогретых при 100 (5) и 200 °С (6).

На рис. 3.28 и 3.29 приведены кривые ГПХ полимеров – ПС (рис. 3.28а), ПБА (рис. 3.28б), ПС-ПБА-ПС (рис. 3.29а) и ПБА-ПС-ПБА (рис. 3.29б) – до (кривые 1) и после (кривые 2) нагревания с ДАК. Анализ полученных результатов позволяет сделать вывод о том, что в ПС и ПБА тритиокарбонатная группа расположена внутри цепи, но асимметрично, поскольку на кривых ГПХ после прогрева с ДАК регистрируются две моды, причем ММ более высокомолекулярной моды лишь немного ниже, чем у исходного полимера.

В случае блок-сополимеров, прогретых с ДАК, ММ основной моды уменьшилась вдвое, а небольшое плечо на высокомолекулярной ветви кривых ГПХ совпадает с ММ пика исходных блок-сополимеров. Для синтеза блок-сополимеров были использованы ПС и ПБА (рис. 3.28), в которых тритиокарбонатный фрагмент, как было установлено, расположен асимметрично внутри цепи. Следовательно, в большинстве цепей рост цепи происходил в два конца относительно тритиокарбонатной группы, и в ПС-ПБА-ПС с тритиокарбонатным фрагментом соединены главным образом звенья БА, а в ПБА-ПС-ПБА – звенья стирола. Следовательно, можно ожидать, что, если термостойкость определяется прочностью связи С–S в полимере, то термическое поведение ПС-ПБА-ПС будет подобно гомополимеру ПБА, а ПБА-ПС-ПБА – гомополимеру ПС.

Молекулярно-массовые характеристики исследуемых полимеров после нагревания в течение 6 ч при 100 °С практически не изменились (рис. 3.28 и 3.29, кривые 3). Можно предположить, что в этих условиях термодеструкция не происходит, и полимеры сохраняют свою способность выполнять функцию полимерного ОПЦ-агента. Чтобы доказать это, продукты нагревания растворяли в стироле, содержащем ДАК (10^{-2} моль/л), и проводили пост-полимеризацию (рис. 3.28 и 3.29, кривые 5). Видно, что во всех случаях образуются полимеры, характеризующиеся унимодальным узким ММР с более высокой ММ. Таким образом, после нагревания гомо- и сополимеров стирола и БА при 100 °С их способность выполнять функцию полиОПЦ-агента сохраняется.

Иная ситуация наблюдается при нагревании образцов при 200 °С (рис. 3.28, 3.29, кривые 4). В случае ПС его ММР после нагревания оказалось близким к ММР полистирола, прогретого с ДАК, т.е. полимер не устойчив в этих условиях и разрыв цепи, по-видимому, произошел по слабой связи С–S. ММР второго гомополимера –

ПБА после нагревания лишь немного уширилось по сравнению с ММР исходного полимера. В результате пост-полимеризации стирола в присутствии прогретого при 200 °С ПС образуется полимер с широким бимодальным ММР, низкомолекулярная мода которого отвечает ПС, а высокомолекулярная широкая мода – полимеру, образовавшемуся за счет распада ДАК (рис. 3.28а, кривые б). При использовании ПБА в пост-полимеризации, напротив, образуется узкодисперсный полимер с небольшим плечом в низкомолекулярной области (рис. 3.28б, кривая б), т.е. большинство макромолекул ПБА даже после нагревания при 200 °С сохраняют свою функцию полиОПЦ-агента.

На основании этих данных естественно ожидать, что термическое поведение блок-сополимеров при нагревании при 200 °С будет определяться химической природой центрального блока, звенья которого соединены с тритиокарбонатным фрагментом. Как следует из анализа полученных результатов (рис 3.29, кривые 4 и б), после нагревания ПС-ПБА-ПС, как и в случае ПБА, только часть цепей подвергается деструкции и теряет свою функцию полиОПЦ-агента, в то время как в ПБА-ПС-ПБА, аналогично ПС, таких цепей большинство.

Таким образом, наиболее термостойкими являются ПБА и триблок-сополимер с внутренним блоком ПБА, термостойкость уменьшается при переходе к гомополистиролу и блок-сополимеру с внутренним блоком ПС. Заметим, что в экспериментах по изучению фазового равновесия использовали блок-сополимер с внутренним блоком БА, обладающий более высокой термостойкостью.

3.3.2 Свойства амфифильных блок-сополимеров стирола, *n*-бутилакрилата и акриловой кислоты в массе

В отличие от блок-сополимеров стирола и БА, для амфифильных двухкомпонентных блок-сополимеров ПС и ПАК, ПБА и ПАК на термограммах наблюдаются две температуры стеклования (рис 3.30): +96°С и +139°С для Блок-29 (ПС-ПАК-ПС, 67 мас. % стирола), –35°С и +110°С для Блок-32 (ПБА-ПАК-ПБА, 23 мас. % БА). Полученный результат свидетельствует о микрофазовом расслоении в сополимерах.

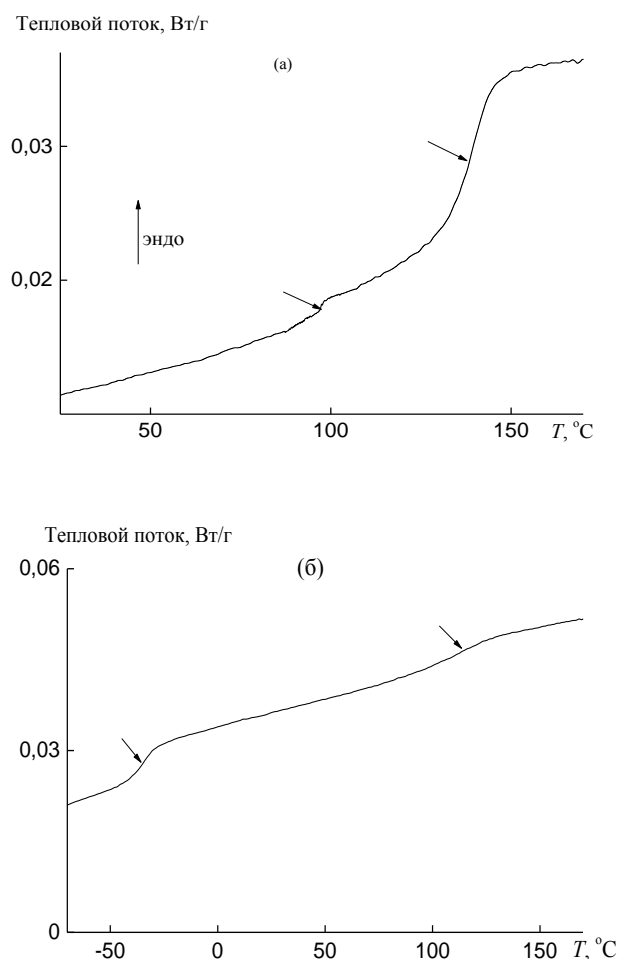
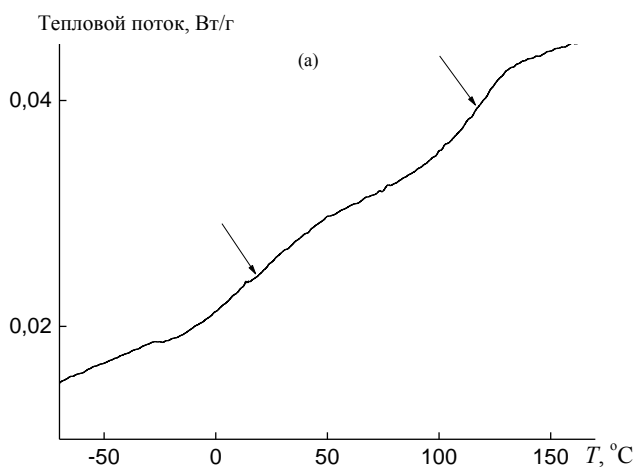


Рисунок 3.30. Кривая ДСК блок-сополимеров Блок-29 (а) и Блок-32 (б) (табл. 2.9, 2.10, стр. 49, 50)

Сравнение экспериментально определенных температур стеклования сополимеров с литературными значениями для индивидуальных гомополимеров ($T_c \sim -55^\circ\text{C}$ для ПБА, $T_c \sim +100^\circ\text{C}$ для ПС и $T_c \sim +106^\circ\text{C}$ для ПАК [79]) позволяет сделать вывод о том, что для триблок-сополимеров ПС-ПАК-ПС и ПБА-ПАК-ПБА каждая их микрофаз образована преимущественно звеньями одного из блоков. Наличие двух фаз свидетельствует о несовместимости блоков в твердом состоянии. При этом некоторые отличия температур стеклования блоков сополимеров от температур стеклования индивидуальных гомополимеров могут быть связаны с малыми размерами образующихся в сополимере фаз, изменением химической природы границы раздела фаз (для гомополимеров это граница полимер – воздух, для блок-сополимеров это граница полимер – полимер), пластифицирующим эффектом блока с более низкой температурой стеклования на свойства блока с более высокой температурой стеклования и др.

На рис. 3.31 представлены кривые ДСК для образцов трехкомпонентных амфифильных мультиблок-сополимеров на основе стирола, БА и АК Блок-18 (ПС-ПБА-ПАК-ПС, ПС : ПБА : ПАК = 28 : 30 : 42 мас. %), Блок-20 (ПС-ПБА-ПАК-ПБА-ПС, ПС : ПБА : ПАК = 27 : 53 : 20 мас. %) и Блок-24 (ПАК-ПС-ПБА-ПС-ПАК, ПС : ПБА : ПАК = 43 : 45 : 12 мас. %). Для всех изученных мультиблок-сополимеров наблюдаются две области стеклования. Полученный результат свидетельствует о микрофазовом расслоении в образцах. Нижняя температура стеклования близка к температуре стеклования, которую имел бы блок-сополимер из ПС и ПБА соответствующего состава, верхняя температура стеклования близка к температуре стеклования ПАК. При этом следует заметить, что состав блок-сополимеров влияет на величины T_c , что можно увидеть из сравнения кривых ДСК Блока-20 и Блока-24, в которых приблизительно одинаковое содержание БА: для них нижние и верхние температуры стеклования практически близки. В Блоке-18 содержание БА ниже, и нижняя температура стеклования выше. При этом последовательность соединения блоков (Блок-20 и Блок-24) не оказывает заметного влияния на T_c .



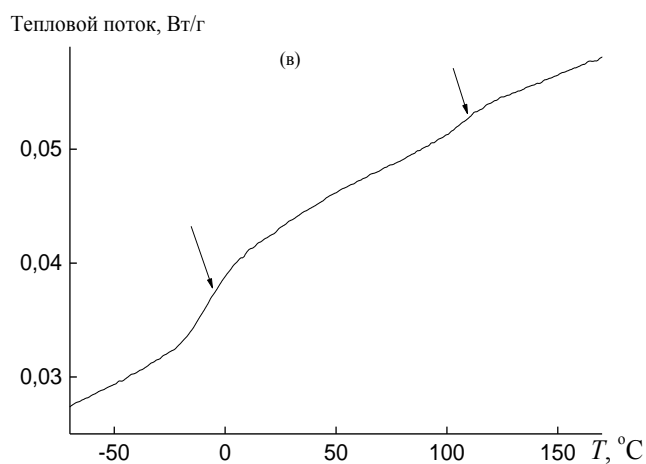
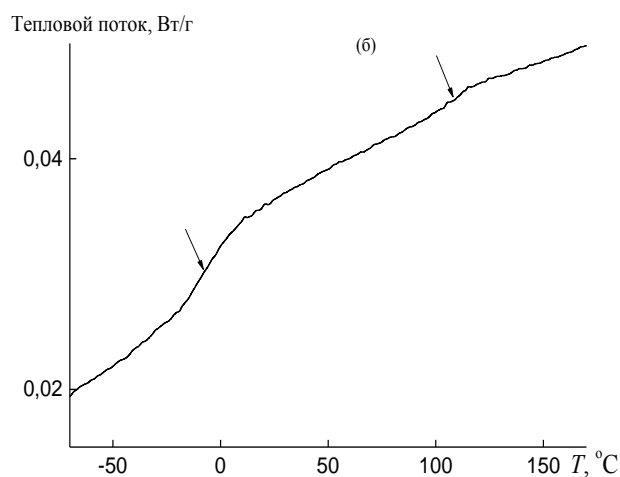


Рисунок 3.31. Термограммы ДСК мультиблок-сополимеров Блок-18 ($T_c = +19$ и $+117$ °C) (а); Блок-20 ($T_c = -8$ и $+104$ °C) (б); Блок-24 ($T_c = -7$ и $+109$ °C) (в).

Таким образом, для исследованных амфифильных мультиблок-сополимеров из трех химически разнородных блоков в отсутствии растворителя наблюдается сегрегация блоков, как и для блок-сополимеров, состоящих из двух химически разнородных блоков.

Полученные результаты хорошо согласуются с данными ТГА анализа (рис. 3.32), в которых для Блока-20 и Блока-24 наблюдались практически одинаковые зависимости потери массы от температуры, а поведение Блока-18 отличалось.

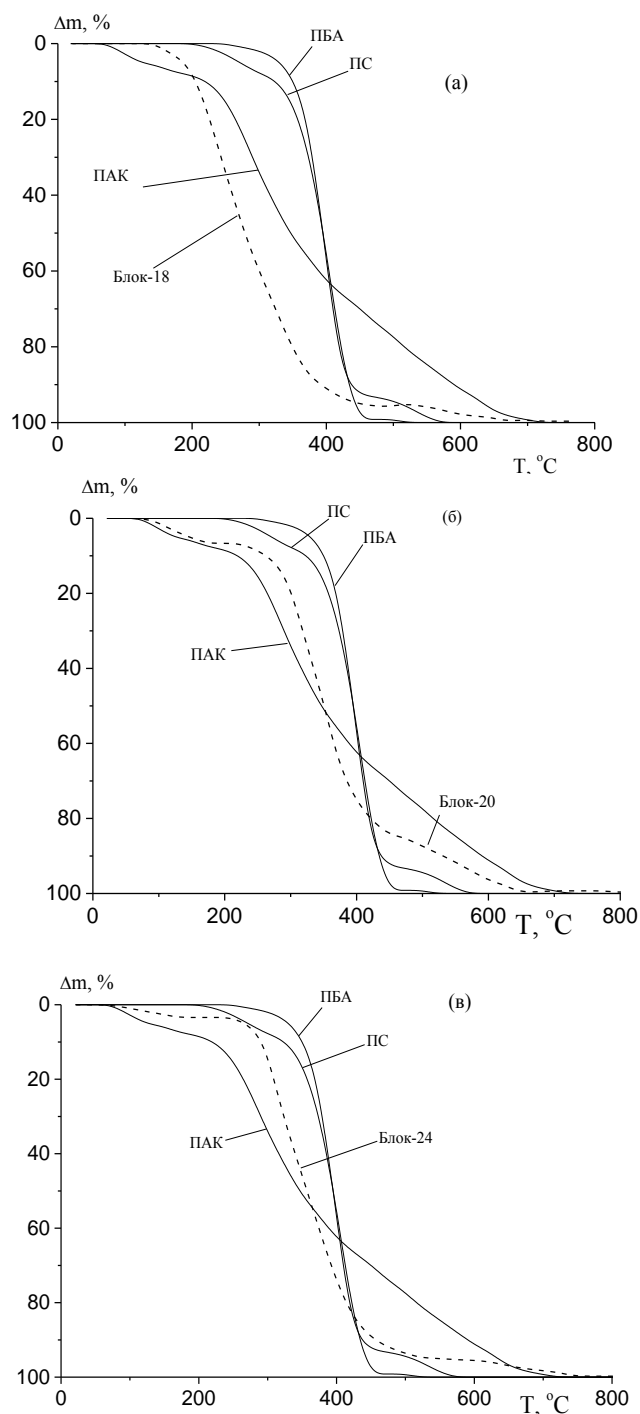


Рисунок 3.32. Интегральные кривые потери массы, полученные при нагревании на воздухе мультиблок-сополимеров (Блок-18, Блок-20 и Блок-24) и гомополимеров (ПС, ПБА, ПАК).

Доля ПАК в блок-сополимере Блок-18 выше, чем доля ПС или ПБА (ПС : ПБА : ПАК = 28 : 30 : 42 мас. %), причем она максимальна по сравнению с другими блок-сополимерами. Процессы деструкции начинаются выше 170°C (рис. 3.32а). При 244 °C теряется ~30% массы образца, при ~400 °C теряется дополнительно 50% веса, в интервале 444 – 569°C происходит убыль еще ~10% веса образца.

Первый участок, вероятно, отвечает выделению “связанной” воды и удалению воды при ангидридации. При более высоких температурах параллельно происходят процессы деполимеризации блоков ПС, ПБА и декарбоксилирование в ангидридных блоках ПАК. При сравнении с кривыми гомополимеров видно, что температуры начала потери массы, отвечающие описанным процессам, сдвигаются по сравнению с гомополимерами, что может быть обусловлено влиянием соседних блоков на процессы деструкции.

В блок-сополимере Блок-20 (рис. 3.32б) доля ПС и ПАК близка, а ПБА максимальна (ПС : ПБА : ПАК = 27 : 53 : 20 мас. %). Можно было бы ожидать, что наиболее интенсивная потеря массы будет происходить при $\sim 400^\circ\text{C}$ за счет деполимеризации ПБА и ПС. Однако процессы потери массы начинаются раньше. Вначале в области $72\text{--}197^\circ\text{C}$ происходит потеря воды ($\sim 10\%$ массы). При более высоких температурах параллельно происходят процессы деполимеризации блоков ПС, ПБА и декарбоксилирование в ангидридных блоках ПАК, затем деструкция олигомеров ПБА и деструкция ПАК (суммарная потеря $\sim 100\%$).

В Блоке-24 (рис. 3.32в) доли ПС и ПБА близкие, а доля ПАК мала, при этом суммарное содержание ПС и ПБА близкое к Блоку-20 (ПС : ПБА : ПАК = 43 : 45 : 12 мас. %). Основываясь на полученных выше результатах, следует ожидать, что при более низких температурах будет удаляться “захваченная” вода, а наиболее интенсивная потеря массы будет происходить при более высоких температурах за счет деполимеризации ПБА и ПС и картина будет практически такой же, как и для Блока-20. Эти ожидания оправдались: в области $72\text{--}197^\circ\text{C}$ теряется вода ($\sim 3\%$ веса), затем при 321°C декарбоксилирование, деполимеризация, деструкция олигомеров ПБА и ПС и деструкция ПАК (суммарная потеря $\sim 100\%$).

Анализ полученных результатов и сопоставление с составом и строением блок-сополимеров позволяет сделать вывод о том, что термостойкость амфифильных мультиблок-сополимеров в динамическом режиме нагревания (20 K/мин) определяется только весовым содержанием компонентов и не зависит от порядка соединения блоков в цепи и их соединения с тритиокарбонатной группой.

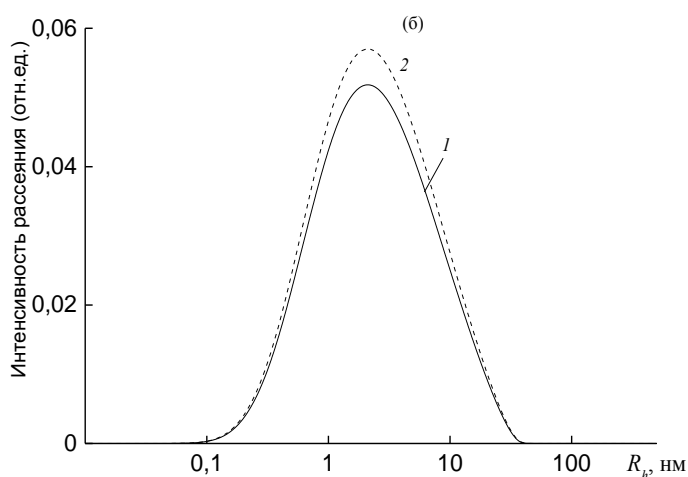
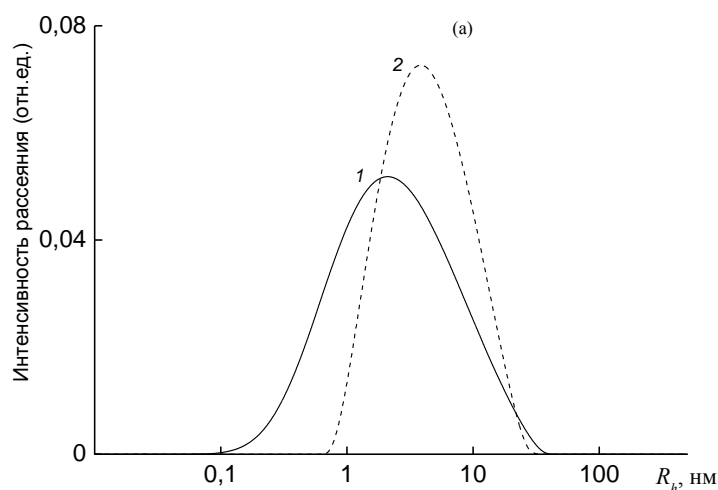
3.3.3 Поведение блок-сополимеров в растворе

Анализ литературных данных показал, что информация о поведении в растворе неселективного растворителя как двух, так и трехкомпонентных блок-

сополимеров стирола, *n*-бутилакрилата и акриловой кислоты отсутствует. В качестве растворителя для всех синтезированных блок-сополимеров мы выбрали ДМФА, предварительно проверив растворимость в нем всех гомо- и блок-сополимеров.

Для того, чтобы доказать, что при комнатной температуре ДМФА является неселективным растворителем, мы предварительно изучили поведение в нем гомополимеров.

На рис. 3.33 приведены кривые распределения интенсивности рассеянного света (в относительных единицах, представляющих собой отношение интенсивности рассеяния от частиц с данным гидродинамическим радиусом к общей интенсивности рассеянного света) по гидродинамическим радиусам для ПС, ПБА, ПТБА и ПАК в ДМФА; их молекулярно-массовые характеристики и значение среднего гидродинамического радиуса приведены в табл. 3.8.



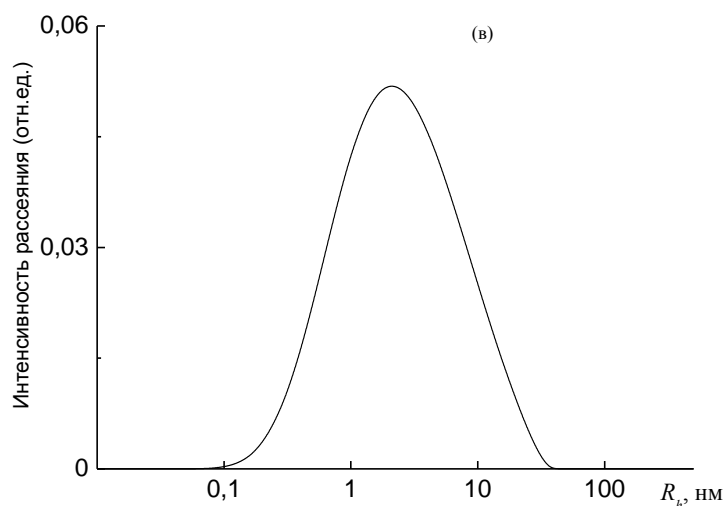


Рисунок 3.33. Кривые распределения интенсивности рассеяния света по гидродинамическим радиусам для растворов ПС-2 (1) и ПС-4 (2) (а); ПБА-3 (1) и ПТБА-9 (2) (б); ПАК-2 (в) в ДМФА. $T = 25^{\circ}\text{C}$, $\theta = 90^{\circ}$.

Таблица 3.8. Молекулярно-массовые характеристики, экспериментально определенные и рассчитанные гидродинамические радиусы гомополимеров в ДМФА при $T = 25^{\circ}\text{C}$.

Полимеры	$M_n \times 10^{-3}$	M_w/M_n	$\langle h^2 \rangle_{\theta}^{1/2}$, нм	$R_{h\theta}$, нм	$R_{h\theta\phi}$, нм
ПС-2	6	1.16	5.6	1.5	4
ПС-4	20	1.20	10.4	2.8	6
ПАК-1*	2	1.10	3.1	0.8	2
ПАК-2*	19	1.18	7.0	1.9	4
ПАК-3*	50	1.30	17.0	4.6	8
ПБА-3	9	1.18	5.3	1.4	4
ПТБА-9	14	1.20	6.1	1.7	4

Примечание: образцы ПАК-1 – ПАК-3 были получены гидролизом поли(*трет*-бутилакрилатов) разных ММ, синтезированных с участием БТК.

Единственный максимум на кривых распределения свидетельствует о наличии в растворе только одного типа частиц для всех исследованных гомополимеров.

Об агрегативном поведении макромолекул и их конформационном состоянии в разбавленных растворах в том или ином растворителе можно оценочно

судить по величинам средних гидродинамических радиусов (R_h) полимерных частиц, если сравнить их значения с предполагаемыми значениями гидродинамических радиусов невозмущенных клубков соответствующей молекулярной массы ($R_{h\Theta}$). Значения $R_{h\Theta}$ можно рассчитать из величин среднеквадратичных расстояний между концами цепи в невозмущенном состоянии, $\langle h^2 \rangle_{\Theta}^{1/2}$, используя известные соотношения: $\langle h^2 \rangle_{\Theta} / \langle R_g^2 \rangle_{\Theta} = 6$ и $\langle R_g^2 \rangle_{\Theta}^{1/2} / R_{h\Theta} = 1.5$, где $\langle R_g^2 \rangle_{\Theta}^{1/2}$ – среднеквадратичный радиус инерции невозмущенного клубка. В свою очередь, величину $\langle h^2 \rangle_{\Theta}^{1/2}$ для ПС и ПАК можно определить по следующим эмпирическим уравнениям [205]:

$$\langle h^2 \rangle_{\Theta}^{1/2} = 0.067 \bar{M}_w^{0.5} \quad \text{для ПС;}$$

$$\langle h^2 \rangle_{\Theta}^{1/2} = 0.0665 \bar{M}_w^{0.5} \quad \text{для ПАК}$$

Величина $\langle h^2 \rangle_{\Theta}^{1/2}$ для ПБА и ПТБА была оценена по эмпирическому уравнению:

$$\langle h^2 \rangle_{\Theta} = 7.1nl^2$$

справедливому для химически и структурно близкого к исследуемым полимерам поли(изопропил акрилату) [79] (здесь $l = 0.154$ нм – длина С–С-связи, а n – количество таких связей в макромолекуле, приблизительно равное удвоенной степени полимеризации).

Рассчитанные таким образом значения $R_{h\Theta}$ и экспериментально полученные величины R_h приведены в табл. 3.8. Видно, что для всех исследованных гомополимеров величины R_h близки к значениям $R_{h\Theta}$, что свидетельствует о том, что макромолекулы ПС, ПБА, ПТБА и ПАК представляют собой индивидуальные клубки. Вместе с тем для всех исследованных полимеров $R_h > R_{h\Theta}$. Полученный результат означает набухание клубков, что, в свою очередь, позволяет сделать вывод о хорошем термодинамическом качестве ДМФА для всех четырех гомополимеров при комнатной температуре. Ранее хорошее термодинамическое качество ДМФА при 25°C было количественно продемонстрировано для ПС [205, 206] и качественно для ПАК [207].

3.3.3.1 Двухкомпонентные АВ-блок-сополимеры

На рис. 3.34 в качестве примера приведены кривые распределения интенсивности рассеянного света по гидродинамическим радиусам для АВ-сополимеров (ПС и ПАК, ПБА и ПАК, ПС и ПБА) с разным числом блоков и ММ на основе термодинамически несовместимых ПБА и ПС, ПБА и ПАК, ПС и ПАК в ДМФА при комнатной температуре.

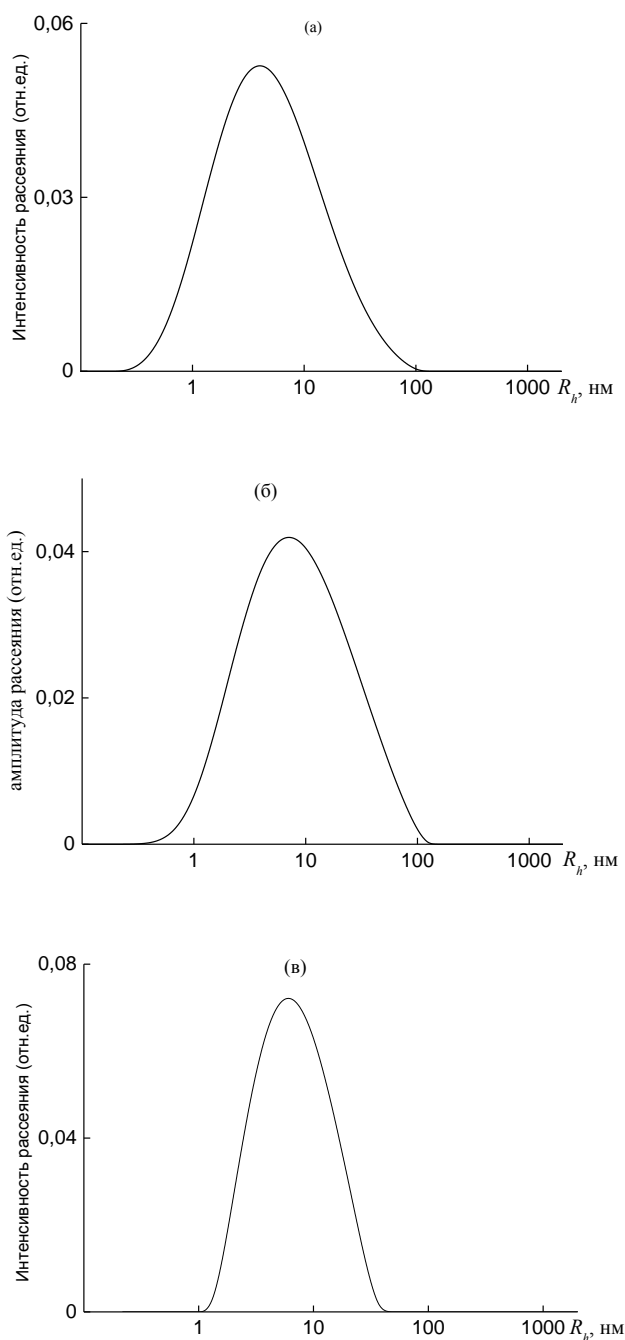


Рисунок 3.34. Кривые распределения интенсивности светорассеяния по гидродинамическим радиусам для растворов АВ-блок-сополимеров в ДМФА: Блок-32 (а), Блок-29 (б), Блок-14 (в), $T = 25^\circ\text{C}$, $\theta = 90^\circ$.

Для всех блок-сополимеров наблюдается единственный максимум на кривых распределения, свидетельствующий о наличии в растворе одного типа полимерных частиц. Близость значений среднего гидродинамического радиуса частиц ($R_h = 8 - 11$ нм, табл. 3.9) к величине $R_{h\ominus}$ невозмущенных клубков гомополимеров сравнимой ММ ($R_{h\ominus} = 1 - 5$ нм, табл. 3.8) позволяет сделать вывод о молекулярно-дисперсном состоянии изученных АВ-блок-сополимеров. Полученный результат означает, что исследованные нами двухкомпонентные блок-сополимеры, как и большинство описанных в литературе АВ-блок-сополимеров в разбавленных растворах в неселективных растворителях диспергируются преимущественно до макромолекул, что свидетельствует об отсутствии межмакромолекулярной сегрегации блоков.

Таблица 3.9. Средние гидродинамические радиусы частиц блок-сополимеров, определенные из данных динамического светорассеяния. $T = 25^\circ\text{C}$

Блок-сополимер	R_h , нм
Блок-32 (ПС-ПАК-ПС)	8
Блок-29 (ПБА-ПАК-ПБА)	8
Блок-30 (ПБА-ПАК-ПБА)	11
Блок-14 (ПС-ПБА-ПС-ПБА-ПС-ПБА-ПС)	9

3.3.3.2 Трехкомпонентные АВС-блок-сополимеры

На рис. 3.35 приведены кривые распределения интенсивности рассеянного света по гидродинамическим радиусам для трехкомпонентного амфифильного блок-сополимера Блок-20 в ДМФА при комнатной температуре, полученные при различных углах рассеяния $\theta = 30-150^\circ$. Все кривые являются бимодальными и характеризуются двумя величинами гидродинамического радиуса R_{h1} и R_{h2} , причем $R_{h1} \ll R_{h2}$ (рис. 3.35, табл. 3.10). Отметим, что значение $R_{h1} = 6$ нм ($\theta = 90^\circ$) совпадает с величиной гидродинамического радиуса клубков ПС-4 близкой степени полимеризации (табл. 3.8). Полученные данные позволяют идентифицировать полимерные частицы Блок-20 с меньшим гидродинамическим радиусом R_{h1} как индивидуальные макромолекулярные клубки.

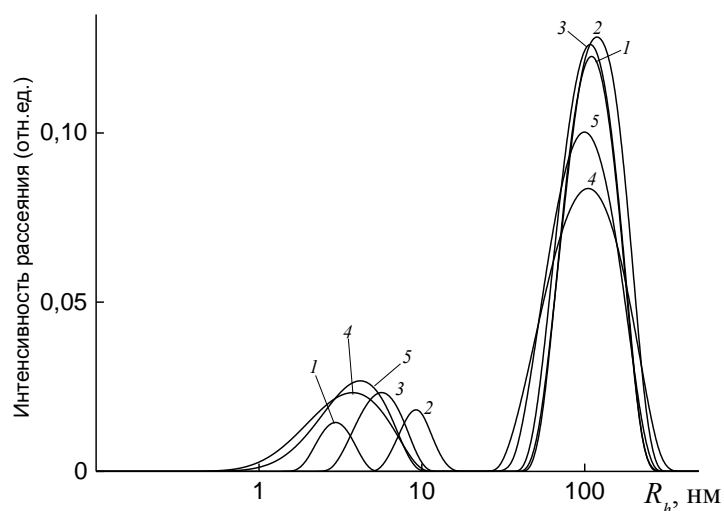


Рисунок 3.35. Кривые распределения интенсивности светорассеяния по гидродинамическим радиусам для раствора Блок-20 в ДМФА при наблюдении под различными углами $\theta = 30$ (1), 60 (2), 90 (3), 120 (4) и 150° (5), $T = 25^\circ\text{C}$.

Используя значение R_{h1} можно оценить величину концентрации кроссовера C^* для Блок-20 в ДМФА по следующей формуле: $C^* \sim \frac{MM}{N_A \frac{4}{3} \pi (R_{h1})^3}$. Полученное

значение $C^* \sim 4$ мас. % оказалось почти в три раза выше используемой концентрации сополимера. Последнее означает, что в нашем случае мы имеем дело с режимом разбавленного раствора. Следовательно, появление второй моды на кривых распределения интенсивности рассеянного света не связано с эффектом кооперативной диффузии, наблюдаемым в области полуразбавленных полимерных растворов. С другой стороны, значение $R_{h2} = 115$ нм ($\theta = 90^\circ$) существенно превышает контурную длину макромолекулы (~ 50 нм). Следовательно, полимерные частицы с большим гидродинамическим радиусом R_{h2} представляют собой межмакромолекулярные агрегаты.

Для оценки массовой доли макромолекул в клубках и агрегатах можно воспользоваться методикой, предложенной в работе [208]. В этой работе на основе анализа уравнений Дебая, Флори-Фокса и Марка-Куна-Хаувинка предложено следующее соотношение:

$$\frac{\omega_1}{\omega_2} \sim \left(\frac{S_1}{S_2} \right)_{q \rightarrow 0} \left(\frac{R_{h2}^*}{R_{h1}^*} \right)^{\frac{3}{a+1}},$$

где ω_1 и ω_2 – массовые доли макромолекул, включенных в частицы с гидродинамическим радиусом $R^*_h = \lim_{q \rightarrow 0} R_h$, S_1 и S_2 – площади под соответствующими модами, $a = 0 - 2$ – параметр уравнения Марка-Куна-Хаувинка. Экстраполяция соответствующих величин к нулевому значению волнового вектора позволила определить значения $(S_1/S_2)_{q \rightarrow 0} = 0.065$, $R^*_{h1} = 5.5$ нм, $R^*_{h2} = 125$ нм. Приняв $a = 0.8$ (случай полимерного клубка в термодинамически хорошем растворителе) и используя это уравнение, мы оценили соотношение массовых долей макромолекул в индивидуальных клубках и макромолекулярных агрегатах $\omega_1/\omega_2 \sim 12$. Таким образом, массовая доля макромолекул в агрегатах составила порядка 8 %. Хотя полученный результат является лишь оценочным, на качественном уровне он позволяет сделать вывод о том, что весовая доля макромолекул в агрегатах является статистически значимой величиной. Иными словами, явление образования макромолекулярных агрегатов в растворе Блока-20 в ДМФА является экспериментальным фактом, заслуживающим дальнейшего рассмотрения.

Таблица 3.10. Средние гидродинамические радиусы частиц блок-сополимеров, определенные из данных динамического светорассеяния. $T = 25^\circ\text{C}$. $\theta = 90^\circ$.

Блок-сополимер	Растворитель	R_{h1} , нм	R_{h2} , нм
Блок-20 (ПС-ПБА-ПАК-ПБА-ПС, ПС : ПБА : ПАК = 27 : 53 : 20 мас. %)	ДМФА	6	115
	0.1 М LiBr/ДМФА	8	–
Блок-18 (ПС-ПБА-ПАК-ПС, ПС : ПБА : ПАК = 28 : 30 : 42 мас. %)	ДМФА	3	74
	0.1 М LiBr/ДМФА	4	90
Блок-24 (ПАК-ПС-ПБА-ПС-ПАК, ПС : ПБА : ПАК = 43 : 45 : 12 мас. %)	ДМФА	2	64
	0.1 М LiBr/ДМФА	5	90 (плечо)
Блок-28 (ПТБА-ПБА-ПС-ПБА-ПТБА, ПС : ПБА : ПТБА = 10 : 50 : 40 мас. %)	ДМФА	8	–
	0.1 М LiBr/ДМФА	15	–

Образование межмакромолекулярных агрегатов может быть обусловлено разными причинами. В частности, такие агрегаты могут появляться в системе полимер–растворитель вблизи границы фазового расслоения. В этом случае небольшие изменения температуры должны сопровождаться резким изменением

весовой доли макромолекулярных агрегатов: при улучшении термодинамического качества растворителя – ее уменьшением вплоть до полного исчезновения агрегатов; при ухудшении термодинамического качества растворителя – увеличением вплоть до макрофазового расслоения. Нами установлено, что раствор Блока-20 в ДМФА остается гомогенным в широком исследованном интервале изменения температуры от 10 до 60°C. На рис. 3.36 приведены кривые зависимости интенсивности рассеянного света от гидродинамического радиуса для этого мультблок-сополимера в ДМФА при разных температурах.

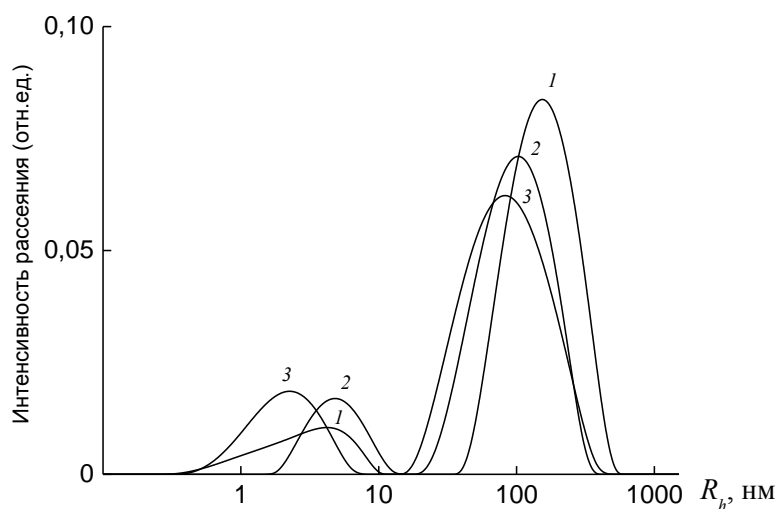


Рисунок 3.36. Кривые распределения интенсивности светорассеяния по гидродинамическим радиусам для раствора Блок-20 в ДМФА при различных температурах. $T = 10$ (1), 25 (2) и 60 °C (3), $\theta = 90^\circ$.

Видно, что во всем исследованном температурном интервале кривые остаются бимодальными. При этом соотношение площадей пиков и значений гидродинамических радиусов клубков и макромолекулярных агрегатов меняется незначительно. Например, величина S_1/S_2 , слабо увеличивается от 0.16 при 10 °C до 0.25 при 60 °C; значения гидродинамических радиусов с ростом температуры монотонно уменьшаются от 6 до 3 нм для R_{h1} и от 160 до 85 нм для R_{h2} .

Таким образом, варьирование температуры не приводит к существенному изменению относительных вкладов клубков и макромолекулярных агрегатов в общую интенсивность рассеянного света. Полученный результат свидетельствует о том, что образование макромолекулярных агрегатов не связано с фазовым равновесием в системе Блок-20 – ДМФА. Отсутствие влияния температуры

позволяет также исключить кинетический фактор как причину образования агрегатов. Действительно, если наличие межмакромолекулярных агрегатов связано с медленной кинетикой диспергирования сополимера до макромолекул, то увеличение температуры ускорило бы этот процесс, и наблюдаемая доля агрегатов существенно бы уменьшилась. Ничего подобного мы не наблюдаем.

Кривые зависимости интенсивности рассеянного света от гидродинамического радиуса для разбавленных растворов двух других мультиблок-сополимеров из трех химически разнородных блоков – Блок-18 и Блок-24 приведены на рис. 3.37.

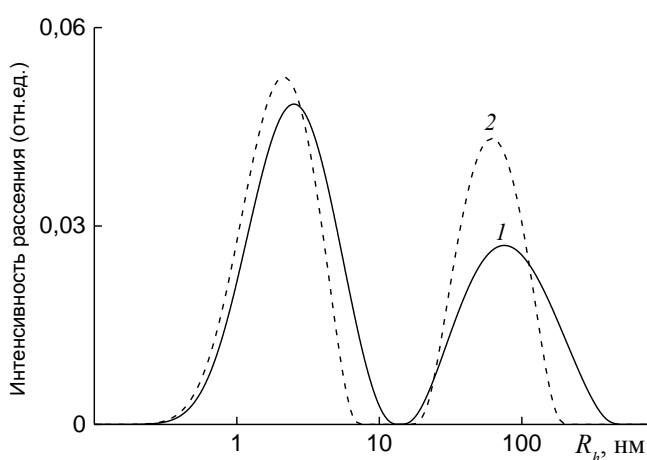


Рисунок 3.37. Кривые распределения интенсивности светорассеяния по гидродинамическим радиусам для растворов Блок-18 (1) и Блок-24 (2) в ДМФА, $T = 25^\circ\text{C}$, $\theta = 90^\circ$.

Указанные сополимеры имеют близкую к Блоку-20 молекулярную массу, но отличаются от него и друг от друга содержанием звеньев каждого типа, количеством и последовательностью соединения блоков. Несмотря на эти различия, указанные сополимеры в ДМФА также образуют два типа полимерных частиц – индивидуальные клубки и макромолекулярные агрегаты (рис. 3.37 и табл. 3.10). Это свидетельствует о том, что именно наличие трех различных блоков (ПАК, ПС и ПБА) в составе АВС-блок-сополимера является основной термодинамической причиной агрегации макромолекул в неселективном растворителе. Относительное содержание блоков различных типов, их количество и последовательность соединения, хотя и оказывают влияние на средние размеры клубков и агрегатов и их весовое соотношение в растворе, но не меняют общий

характер агрегативного поведения блок-сополимеров в неселективном растворителе.

Образование межмакромолекулярных агрегатов свидетельствует о сегрегации химически разнородных блоков АВС-сополимера в неселективном растворителе. Такое поведение отличает исследованные нами АВС-блок-сополимеры от блок-сополимеров, включающих в себя только два химически разнородных блока, для которых сегрегации не наблюдается. Учитывая хорошее термодинамическое качество растворителя для всех трех блоков АВС-сополимеров, образование мицеллярных структур типа “ядро–корона” представляется маловероятным. По-видимому, в данном случае межмакромолекулярные агрегаты представляют собой “рыхлые” структуры, плотность распределения звеньев в которых незначительно отличается от плотности распределения звеньев в индивидуальных клубках, подобно тому, как было описано для специфического класса диблок-сополимеров (где один из блоков полиэтиленоксид) в различных неселективных растворителях [185, 188, 189].

Следует подчеркнуть, что используемый нами метод динамического светорассеяния позволяет четко наблюдать явление только межмакромолекулярной сегрегации блоков. Вместе с тем нельзя исключать, что сегрегация блоков имеет место и внутри индивидуальных клубков. Как правило, внутримолекулярная сегрегация приводит к компактизации макромолекул и уменьшению их размеров. Как можно видеть из данных табл. 3.10, средние значения R_{h1} индивидуальных клубков для Блок-18 и Блок-24 в ДМФА составляют всего 3 и 2 нм соответственно, что меньше величины R_h индивидуальных гомополимеров сравнимой или даже меньшей ММ (табл. 3.8). Полученный результат может рассматриваться как косвенное подтверждение наличия внутримолекулярной сегрегации блоков в растворах этих сополимеров, приводящей к компактизации их клубков.

Причиной сегрегации блоков является их термодинамическая несовместимость, приводящая к микрофазовому разделению в твердой фазе, что можно наблюдать по появлению нескольких температур стеклования на термограммах ДСК (рис. 3.31). Однако при добавлении неселективного растворителя выигрыш в свободной энергии системы за счет сольватации звеньев сополимера молекулами растворителя может превысить проигрыш в свободной

энергии при перемешивании химически разнородных звеньев. Таким образом, наличие или отсутствие сегрегации блоков в неселективном растворителе определяется балансом между двумя факторами: степенью термодинамической несовместимости блоков и степенью сродства молекул растворителя к каждому из блоков.

Как показывают наши эксперименты и данные литературы [68, 175, 178, 200], для АВ-блок-сополимеров из двух химически разнородных блоков (как близкой, так и различной полярности) преобладающим фактором является сольватация звеньев растворителем. При этом блок-сополимеры диспергируются до индивидуальных клубков (рис. 3.34, табл. 3.9). Однако для АВС-блок-сополимеров из трех химически разнородных блоков количество комбинаций неблагоприятных энергетических контактов разнородных звеньев может значительно возрасти. При этом “сольватирующей способности” растворителя может оказаться недостаточно для компенсации неблагоприятного энергетического взаимодействия звеньев, что должно сопровождаться образованием сегрегированных структур даже в разбавленных растворах этих сополимеров в неселективном растворителе (рис. 3.35 – 3.37, табл. 3.10).

Термодинамическая несовместимость блоков зависит от их химического строения и полярности. В описанном выше случае сегрегации блоков в неселективном растворителе в составе АВС-блок-сополимера имеются два малополярных блока (ПС и ПБА) и один полярный блок (ПАК). Если сделанные нами выше предположения верны, то замена ПАК на менее полярный и химически более “родственный” ПС или ПБА блок (например, ПТБА) должно уменьшить склонность АВС-блок-сополимера к сегрегации в неселективном растворителе. На рис. 3.38 приведена зависимость распределения интенсивности рассеяния света по гидродинамическим радиусам для раствора Блок-28 (ПТБА-ПБА-ПС-ПБА-ПТБА, ПС : ПБА : ПТБА = 10 : 50 : 40 мас. %, кривая 1). Видно, что в этом случае сополимер практически полностью диспергируется до индивидуальных клубков с $R_{h1} = 8$ нм (табл. 3.10). Межмакромолекулярные агрегаты присутствуют в растворе лишь в следовых количествах, о чем свидетельствует небольшое плечо в области больших значений R_h . Другими словами, для Блок-28 склонность блоков к сегрегации в ДМФА практически подавлена.

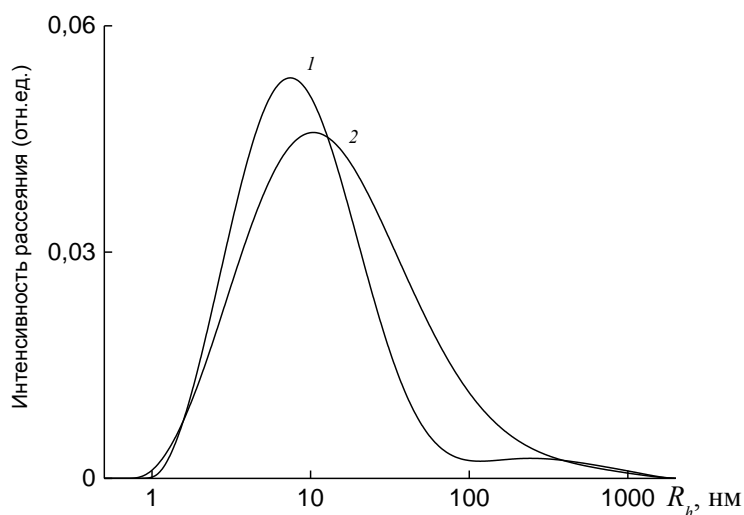


Рисунок 3.38. Кривые распределения интенсивности светорассеяния по гидродинамическим радиусам для растворов блок-сополимера Блок-28 в ДМФА (1) и в 0.1 М растворе LiBr в ДМФА (2), $T = 25^{\circ}\text{C}$, $\theta = 90^{\circ}$.

С другой стороны, существенное увеличение сродства растворителя к одному или нескольким блокам также может улучшить общую термодинамику смешения полимер–растворитель и уменьшить склонность мультимодальных сополимеров к сегрегации. На рис. 3.39 приведены кривые распределения интенсивности рассеяния света по гидродинамическим радиусам для мультимодальных сополимеров Блок-18, Блок-20 и Блок-24 в 0.1 М растворе LiBr в ДМФА.

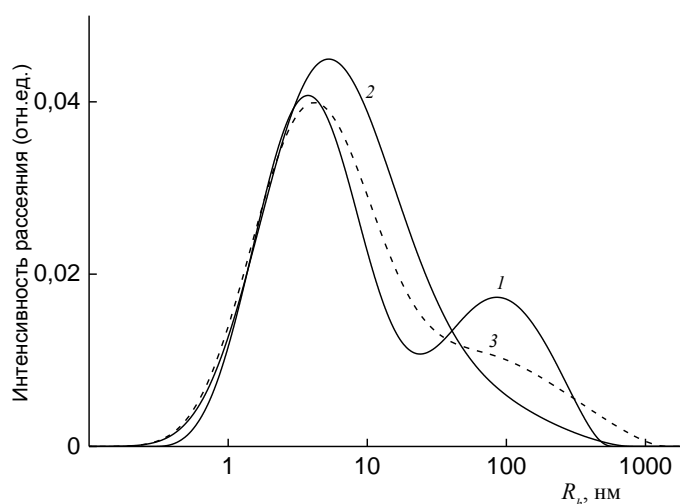


Рисунок 3.39. Кривые распределения интенсивности светорассеяния по гидродинамическим радиусам для растворов Блок-18 (1) Блок-20 (2) и Блок-24 (3) в 0.1 М растворе LiBr в ДМФА, $T = 25^{\circ}\text{C}$, $\theta = 90^{\circ}$.

Введение низкомолекулярной соли улучшает термодинамическое качество растворителя по отношению к ПАК, так как способствует поляризации и диссоциации карбоксильных звеньев. С другой стороны, введение LiBr в раствор ДМФА приводит к некоторому ухудшению качества растворителя по отношению к неполярным блокам [209]. Однако это ухудшение не является критичным и не приводит к появлению выраженной моды межмакромолекулярных агрегатов в случае Блок-28 (некоторая агрегация все же имеет место, о чем свидетельствует увеличение значения R_{h1} этого сополимера в присутствии соли, табл. 3.10). Таким образом, вводя LiBr, мы селективно улучшаем термодинамическое качество ДМФА по отношению к ПАК. Как результат, мода межмакромолекулярных агрегатов или исчезает (Блок-20), или вырождается (Блок-18 и Блок-24). Иными словами, улучшение качества растворителя по отношению к одному из блоков действительно подавляет склонность химически разнородных блоков АВС-сополимера к сегрегации в неселективном растворителе.

Аналогичные закономерности мы наблюдали и при замене ДМФА на другой неселективный растворитель – 1,4 диоксан. На рис. 3.40 приведены кривые распределения интенсивности рассеянного света по гидродинамическим радиусам для амфифильного блок-сополимера Блок-20 (1.5 %-ный раствор) в 1,4-диоксане при комнатной температуре, полученные при различных углах рассеяния $\theta = 30\text{--}150^\circ$. При сравнении с рис. 3.35, на котором представлены аналогичные кривые, полученные для этого же блок-сополимера в ДМФА, видно, что кривые, полученные в 1,4-диоксане, также являются бимодальными и характеризуются двумя величинами гидродинамического радиуса R_{h1} и R_{h2} , причем $R_{h1} \ll R_{h2}$ (табл. 3.11). Величина $R_{h1} = 6$ нм ($\theta = 90^\circ$) не изменилась при замене неселективного растворителя (табл. 3.10, 3.11) и также совпадает с величиной гидродинамического радиуса клубков ПС-4 близкой степени полимеризации (табл. 3.8). Полученные данные позволяют идентифицировать полимерные частицы Блок-20 с меньшим гидродинамическим радиусом R_{h1} как индивидуальные макромолекулярные клубки. Появление второй моды на кривых распределения интенсивности рассеянного света, как и в предыдущем случае, мы связываем с образованием межмакромолекулярных агрегатов, т.к. значение $R_{h2} = 112$ нм ($\theta = 90^\circ$) существенно превышает контурную длину макромолекулы (~ 50 нм).

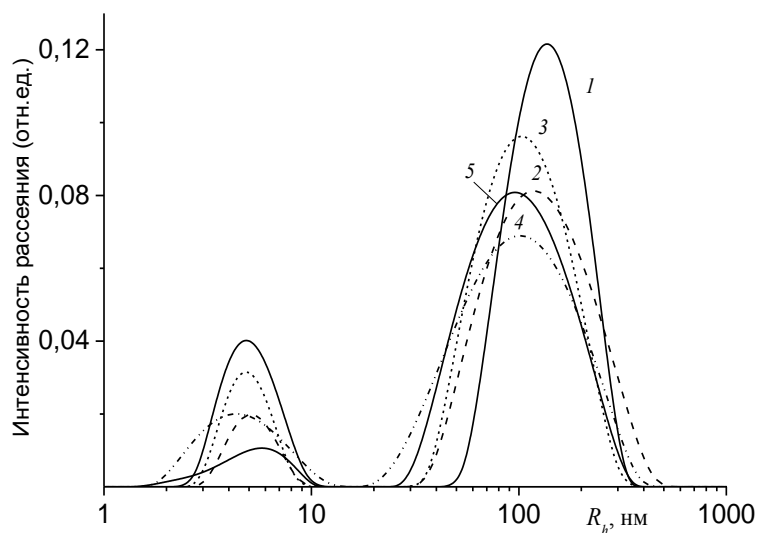


Рисунок 3.40. Кривые распределения интенсивности светорассеяния по гидродинамическим радиусам для раствора Блок-20 в 1,4-диоксане при наблюдении под различными углами. $\theta = 30$ (1), 60 (2), 90 (3), 120 (4) и 150 ° (5), $T = 25^\circ \text{C}$.

Таблица 3.11. Средние гидродинамические радиусы частиц блок-сополимера Блок-20, определенные из данных динамического светорассеяния. $T = 25^\circ \text{C}$.

Растворитель	$\theta, ^\circ$	$R_{h1}, \text{ нм}$	$R_{h2}, \text{ нм}$
1,4-Диоксан	30	6	146
	60	6	120
	90	5	112
	120	5	107
	150	6	100
ТГФ	90	5	125

При замене 1,4-диоксана на ТГФ, который является хорошим растворителем для ПС и ПБА и осадителем для ПАК с $\text{ММ} > 10^4$, мы наблюдали аналогичную картину (рис. 3.41, табл. 3.11): бимодальное распределение на кривых распределения интенсивности рассеянного света по гидродинамическим радиусам, причем весовая доля макромолекул в агрегатах во всех случаях является статистически значимой величиной.

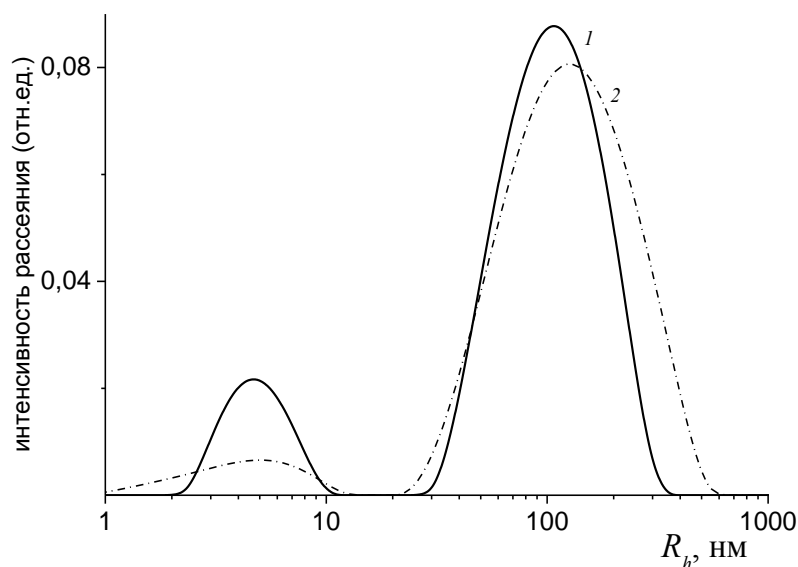


Рисунок 3.41. Кривые распределения интенсивности светорассеяния по гидродинамическим радиусам для 1.5 %-го раствора Блок-20 в 1,4-диоксане (1) и ТГФ (2). $\theta = 90^\circ$, $T = 25^\circ\text{C}$.

Таким образом, на основании полученных результатов можно сделать вывод о том, что и в полярных, и в малополярных апротонных неселективных и селективном растворителях наблюдается общая картина – сегрегация мультимолько-сополимеров, построенных из трех химически разнородных блоков.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Настоящая работа посвящена систематическому исследованию закономерностей образования узкодисперсных мультимолько-сополимеров стирола, *n*-бутилакрилата и акриловой кислоты с разной длиной, последовательностью и числом блоков в условиях полимеризации по механизму обратимой передачи цепи и сравнительному изучению влияния их состава и структуры на физико-химические свойства. Выбор мономеров был обусловлен как задачами их дальнейшего применения, так и задачами фундаментального исследования агрегативного поведения макромолекул трехкомпонентных амфифильных блок-сополимеров в неселективных растворителях и возможностями его регулирования.

Анализ литературных данных показывает, что к моменту постановки работы метод ОПЦ-полимеризации не применялся к синтезу мультимолько-сополимеров (с количеством блоков более трех); открытым оставался вопрос и о сохранении

активности ОПЦ-агентов в таком многостадийном синтезе. Данные о механизме образования мультиблок-сополимеров в условиях ОПЦ-полимеризации отсутствовали. Естественно, что влияние количества блоков, их химического состава и последовательности соединения в цепи на физико-химические свойства мультиблок-сополимеров также было неизвестно.

Наши исследования показали, что эффективность ОПЦ-агента (дитиобензоата и тритиокарбоната) сохраняется независимо от числа стадий его использования в синтезе блок-сополимеров. При этом установлено, что использование симметричного тритиокарбоната более предпочтительно в синтезе мультиблок-сополимеров, так как для этого требуется меньшее число стадий, получают продукты с более высоким выходом, а коэффициент полидисперсности полимеров от стадии к стадии последовательно убывает. Так, например, был получен гептаблок-сополимер стирола и БА с коэффициентом полидисперсности 1.10.

Положение тритиокарбонатного фрагмента играет важную роль в синтезе блок-сополимеров: например, при использовании полимера с концевой тритиокарбонатной группой в качестве полимерного ОПЦ-агента в полимеризации “чужого” мономера образуется диблок-сополимер, а с тритиокарбонатной группой, расположенной внутри макромолекулы – триблок-сополимер.

Полученные нами экспериментальные данные доказали реализацию трех возможных механизмов роста цепи при полимеризации в присутствии симметричных тритиокарбонатов: симметричного (стирол, 4-винилпиридин – ММАТК и МАТК), асимметричного (стирол, 4-винилпиридин, *n*-бутилакрилат – БТК и ТТК, *n*-бутилакрилат – ММАТК и МАТК) и роста в одну сторону (*трет*-бутилакрилат – БТК, ТТК, МАТК и ММАТК) относительно тритиокарбонатной группы. Оказалось, что их соотношение определяется природой мономера и уходящей группы в ОПЦ-агенте, а также была показана возможность повысить долю цепей, растущих симметрично, путем повторного использования в полимеризации того же мономера полимерного ОПЦ-агента.

Разработанная стратегия была применена и в синтезе мультиблок-сополимеров. Полученные результаты показали преимущественный рост цепей в два конца относительно тритиокарбонатного фрагмента.

Эти результаты позволили нам сформулировать еще одно требование к эксперименту для синтеза симметричных мультиблок-сополимеров: при сохранении высокой эффективности полиОПЦ-агентов при их многократном использовании полимеризацию следует доводить до глубоких конверсий. Тогда благодаря постоянному “оживлению” цепей происходит усреднение цепочек, и тритиокарбонатная группа будет находиться ближе к центру полимерной цепи. Это важно для создания одинаковых условий для отщепляющихся полимерных заместителей.

Мы провели синтез четырех пентаблок-сополимеров, меняя последовательность введения мономеров в полимеризацию, планируя получить в результате трехстадийного синтеза и последующего кислотного гидролиза блок-сополимеры следующего строения: ПС–ПБА–ПАК–ПБА–ПС, ПС–ПАК–ПБА–ПАК–ПС, ПАК–ПС–ПБА–ПС–ПАК и ПАК–ПБА–ПС–ПБА–ПАК. Анализ строения цепи полученных макромолекул показал, что при введении ТБА рост происходил, как в один, так и в два конца относительно тритиокарбонатного фрагмента; в результате продукты блок-сополимеризации представляли собой трехкомпонентные блок-сополимеры разного строения, но с узким ММР. Состав блок-сополимеров и полноту гидролиза звеньев ТБА до АК подтверждали методами ^1H ЯМР и ИК-спектроскопии. Оказалось, что во всех блок-сополимерах доля АК составила 100%.

При изучении блок-сополимеров в массе было установлено, что независимо от числа блоков, блок-сополимеры стирола и БА имеют только одну температуру стеклования. При этом зависимость T_c от массовой доли звеньев одного из блоков удовлетворительно описывается уравнением Флори-Фокса для статистических сополимеров. Наличие одной температуры стеклования, несмотря на термодинамическую несовместимость гомополимеров, может быть связано с неполным фазовым разделением блоков или с равномерным распределением частиц дисперсной фазы в дисперсионной матрице.

Методом оптической интерферометрии было изучено фазовое равновесие в системе ПС – триблок-сополимер ПС-ПБА-ПС. Оказалось, что взаимная растворимость полимеров возрастает с повышением температуры, увеличением содержания стирола в блок-сополимере и с понижением ММ гомополистирола.

Способность триблок-сополимеров ПС и ПБА смешиваться с ПС при высоких температурах позволяет ожидать аналогичного результата при замене ПС на ПБА, т.е. блок-сополимеры стирола и БА потенциально могут использоваться в качестве компатибилизаторов смеси этих гомополимеров.

Возможности практического использования блок-сополимеров стирола и БА будут определяться, в том числе, и их термической стабильностью. Если в условиях динамического нагревания термостойкость ПС и ПБА, синтезированных под действием БТК, не отличается от термостойкости образцов, полученных классической радикальной полимеризацией, то при длительном нагревании в изотермических условиях при 200°C термостойкость блок-сополимеров стирола и БА, полученных под действием тритиокарбонатов, зависит от того, блок какого гомополимера соединен с тритиокарбонатной группой. Такое термическое воздействие приводит к уменьшению молекулярной массы полимера и изменению ММР, которое при условии разрыва слабой С–S связи определяется положением в цепи тритиокарбонатной группы. Оказалось, что как и в случае гомополимеров, термостойкость блок-сополимеров выше тогда, когда с тритиокарбонатной группой связаны блоки ПБА.

В отличие от блок-сополимеров стирола и БА, для амфифильных двухкомпонентных блок-сополимеров ПС и ПАК (ПС-ПАК-ПС), ПБА и ПАК (ПБА-ПАК-ПБА) характерно наличие двух температур стеклования. Трехкомпонентные амфифильные мультиблок-сополимеры стирола, БА и АК также характеризуются двумя температурами стеклования. Нижняя температура стеклования близка к T_c , которую имел бы блок-сополимер из ПС и ПБА соответствующего состава, верхняя – к значению T_c ПАК. На величины T_c влияет состав блок-сополимеров, но не последовательность соединения блоков.

Изучение поведения блок-сополимеров в неселективном растворителе ДМФА показало, что двухкомпонентные блок-сополимеры в разбавленных растворах неселективного растворителя диспергируются преимущественно до макромолекул, что свидетельствует об отсутствии межмакромолекулярной сегрегации блоков. Иная ситуация наблюдается для разбавленных растворов трехкомпонентных амфифильных блок-сополимеров в ДМФА. В этом случае наблюдается образование агрегатов, причем соотношение индивидуальных макромолекул и

агрегатов не зависит от температуры (10 – 60 °С). Именно наличие трех различных блоков (ПАК, ПС и ПБА) в составе АВС-блок-сополимера является основной термодинамической причиной агрегации макромолекул в неселективном растворителе. Относительное содержание блоков различных типов, их количество и последовательность соединения, хотя и оказывают влияние на средние размеры клубков и агрегатов и их весовое соотношение в растворе, но не меняют общий характер агрегативного поведения блок-сополимеров в неселективном растворителе.

Причиной сегрегации блоков является их термодинамическая несовместимость. Однако при добавлении неселективного растворителя выигрыш в свободной энергии системы за счет сольватации звеньев сополимера молекулами растворителя может превысить проигрыш в свободной энергии при перемешивании химически разнородных звеньев. Таким образом, наличие или отсутствие сегрегации блоков в неселективном растворителе определяется балансом между двумя факторами: степенью термодинамической несовместимости блоков и степенью сродства молекул растворителя к каждому из блоков.

Термодинамическая несовместимость блоков зависит от их химического строения и полярности. При замене полярного блока ПАК на менее полярный и химически более “родственный” ПС или ПБА блок ПТБА образования агрегатов у АВС-блок-сополимеров не происходило. Оно также подавлялось и при улучшении качества растворителя по отношению к одному из блоков.

Аналогичные результаты мы наблюдали при замене ДМФА на 1,4-диоксан и ТГФ, т.е. это явление общее.

Таким образом, склонность к агрегации/деагрегации макромолекул определяется балансом факторов, связанных с термодинамической несовместимостью блоков и термодинамическим сродством молекул растворителя к звеньям отдельных блоков. Варьируя эти факторы, можно, при определенных условиях, ослабить склонность АВС-блок-сополимеров к агрегации и получить их молекулярно-дисперсные растворы. В целом, проведенные нами эксперименты показали, что при превышении числа химически разнородных блоков в одной макромолекуле выше двух возникают сложности с диспергированием блок-сополимеров до отдельных макромолекул, что, безусловно, необходимо учитывать

при синтезе, охарактеризовывании и переработке таких сополимеров, а также при интерпретации результатов исследований с их участием.

Перспективы дальнейшей разработки данной тематики, на наш взгляд, должны быть связаны с применением полученных закономерностей к решению практических задач получения мультиблок-сополимеров заданного строения для конкретных приложений.

ВЫВОДЫ

1. Впервые установлено влияние химической природы мономера (стирола, 4-винилпиридина, *n*- и *трет*-бутилакрилата) и уходящей группы в бифункциональном тритиокарбонате в качестве агента обратимой цепи, а также условий проведения синтеза на расположение в макромолекулах гомополимеров тритиокарбонатного фрагмента. Найденные закономерности позволили разработать методики контролируемого синтеза блок-сополимеров с заданным числом и последовательностью блоков.

2. Синтезированы узкодисперсные (ди-, три-, пента и гепта-) блок-сополимеры стирола и *n*-бутилакрилата. Обнаружено, что независимо от числа блоков блок-сополимеры характеризуются только одной температурой стеклования, величина которой определяется, главным образом, их составом.

3. Изучено фазовое состояние смесей полистирол – триблок-сополимер стирола и *n*-бутилакрилата. Показано, что их взаимная растворимость возрастает с повышением температуры, увеличением содержания стирола в блок-сополимере и с понижением молекулярной массы гомополистирола. Впервые установлено, что термостойкость триблок-сополимеров стирола и *n*-бутилакрилата определяется природой мономера, соединенного с тритиокарбонатной группой, и она выше в случае центрального блока поли(*n*-бутилакрилата).

4. Синтезированы и охарактеризованы двух и трехкомпонентные амфифильные блок-сополимеры стирола, *n*-бутилакрилата и акриловой кислоты. Показана их микрофазовая сегрегация в массе.

5. Впервые обнаружен эффект микрофазовой сегрегации в растворах трехкомпонентных амфифильных мультиблок-сополимеров в неселективных растворителях, который подавляется при переходе к двухкомпонентным блок-сополимерам, замене полярного блока на неполярный или повышении термодинамического качества растворителя.

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ

Ст - стирол

БА — *n*-бутилакрилат

ТБА — *трет*-бутилакрилат

4-ВП — 4-винилпиридин

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

ОПЦ-агент — агент обратимой передачи цепи

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

ТГФ – тетрагидрофуран

ДМФА – диметилформаид

ДМСО – диметилсульфоксид

АТРР – atom transfer radical polymerization – полимеризация с переносом атома

NMP – nitroxide – mediated polymerization – полимеризация по механизму обратимого ингибирования с использованием нитроксидов

ОПЦ-агенты

ЦИБ — цианизопропилдитиобензоат

ЦКБ — цианизопропилдитиобензоат пентановой кислоты

БТК — дибензилтретиокарбонат

ТТК — ди-*трет*-бутилтретиокарбонат

МАТК - *S,S'*-*бис*-(метил-2-пропионат)третиокарбонат

ММАТК - *S,S'*-*бис*-(метил-2-изобутират)третиокарбонат

ЦИДТК - цианоизопропил додецил третиокарбонат

Полимерные ОПЦ-агенты

ПАК – полиакриловая кислота

ПБА — поли-*n*-бутилакрилат

ПТБА — поли-*трет*-бутилакрилат

ПВП — поли-4-винилпиридин

ПС — полистирол

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Szwarc M. Anionic polymerization of styrene. // Nature (London). - 1956. - V.178. - P. 1168-1178.
2. Szwarc M., Levy M., Milkovich R. M. Anionic polymerization of styrene. // J. Am. Chem. Soc. – 1956. – V.78. – P. 2656-2667.
3. Penczek S., Kubisa P., Matyjaszewski K. Cationic ring-opening polymerization of heterocyclic monomers. // Adv. Polym. Sci. – 1985. - V.2. – P. 1-7.
4. Penczek S., Matyjaszewski K. Ions and macroesters in the living cationic polymerization of THF. // J. Polym. Sci. Polym. Symp. – 1976. – V.56. – P. 255-257.
5. Kennedy J. P., Ivan B. Designed polymers by carbocationic macromolecular engineering. Theory and practice. // Hanser. – 1992. – P. 1-457.
6. Sawamoto M. Modern cationic vinyl polymerization. // Prog. Polym. Sci. – 1991. - V.16. – P. 111-115.
7. Janes W. H., Allport D. C. Block copolymers. // Appl. Sci. Pub. – 1973. – P. 1-470.
8. Kaminsky W. Polypropylene - 94. // Proc. of the 3rd Global Conference: Application, Markets and Business Development. - Zurich, 1994. – V.1. – P. 45-50.
9. Hamley I. W. Developments in block copolymer science and technology. // Wiley. – 2004. – 370 p.
10. Bussels R. (Multi)block copolymer synthesis via controlled radical polymerization in aqueous dispersions. // Eindhoven. Technische Universiteit Eindhoven. - 2004. - P. 1-228.
11. Otsu T., Yoshida M., Kuriyama A. A model for living radical polymerization. // Macromol. Chem. Rapid Commun. – 1982. - V.3. - P. 133-140.
12. Otsu T., Yoshida M., Kuriyama A. Living radical polymerizations in solution by using organic sulfides as photoiniferters. // Polym. Bull. – 1982. –V.7. – P. 45-50.
13. Otsu T., Yoshida M., Tazaki T. Role of initiator-transfer agent-terminator (iniferter) in radical polymerizations. Polymer design by organic disulfides as iniferters. // Macromol. Chem. Rapid Commun. – 1982. – V.3. - P. 127-132.
14. Otsu T., Kuriyama A., Yoshida M. Polymer design by using iniferters. 5. Synthesis of block-copolymers with organic sulfur-compounds as iniferters. // J-Stage. – 1983. – V.40. – P. 583-588.

15. Suwier D. R., Monteiro M. J., Vandervelden A., Koning C. E. The iniferter technique in radical polymerization under UV and thermal conditions. A comparative study. // *e-Polymers*. – 2002. - V.2. – P. 25-33.
16. Suwier D. R., Steeman P. A. M., Teerenstra M. N., Schellekens M. A. J., Vanhaecht B., Monteiro M. J., Koning C. E. Flexibilized styrene-N-substituted maleimide copolymers with enhanced entanglement density. // *Macromolecules*. - 2002. – V.35. – P. 6210-6216.
17. Webster O. W., Hertler W. R., Sogah D. Y., Farnham W. B., RajanBabu T. V. Group-transfer polymerization. 1. A new concept for addition polymerization with organosilicon initiators. // *J. Am. Chem. Soc.* – 1983. – V.105. – P. 5706-5708.
18. Georges M. K., Moffat K. A., Veregin R. P. N., Kazmaier P. M., Hamer J. K. Narrow molecular weight resins by a free radical polymerization process. The effect of nitroxides and organic acids on the polymerization. // *Polym. Mater. Sci. Eng.* – 1993. – V. 69. – P. 305-312.
19. Wang J. S., Matyjaszewski K. Controlled living radical polymerization. Halogen atom transfer radical polymerization promoted by Cu(I)/Cu(II) redox process. // *Macromolecules*. – 1995. – V.28. – P. 7901-7910.
20. Kato M., Kamigaito M., Sawamoto M., Higashimura T. Polymerization of methyl methacrylate with the carbon tetrachloride/dichlorotris(triphenylphosphine)ruthenium(II)/methylaluminum bis(2,6-di-tert-butylphenoxide) initiating system. Possibility of living radical polymerization. // *Macromolecules*. - 1995. - V.28. – P. 1721-1723.
21. Chiefari J., Chong Y. K., Ercole F., Krstina J., Jeffery J., Le T. P. T., Mayadunne R. T. A., Meijs G. F., Moad C. L., Moad G., Rizzardo E., Thang S. H. Living free-radical polymerization by reversible addition–fragmentation chain transfer. The RAFT process. // *Macromolecules*. – 1998. – V.31. – P. 5559-5562.
22. Le T. P. T., Moad G., Rizzardo E., Thang S. H. Living free-radical polymerization by reversible addition-fragmentation chain transfer. The RAFT process. // *Du Pont. PCT Int. Appl.* – 1998. - V.2. - P. 178-183.
23. Hawker C. J., Barclay G. G., Orellana A., Dao J., Devonport W. Mechanisms and kinetics of nitroxide-controlled free radical polymerizations. // *Macromolecules*. - 1996. - V.29. - P. 5245-5252.

24. Fukuda T., Terauchi T., Goto A., Ohno K., TSujii Y., Miyamoto T., Kobatake S., Yamada B. Initiating systems for nitroxide-mediated living free radical polymerizations. *Synthesis and Evaluation. // Macromolecules.* - 1996. - V.29. - P. 6393-6397.
25. Заремский М. Ю., Стояченко Ю. И., Плуталова А. В., Лачинов М. Б., Голубев В. Б. Кинетика псевдоживой радикальной полимеризации стирола в условиях обратимого ингибирования нитроксилами. // *Высомолек. Соед. Сер. А.* - 1999. - Т. 41. - С. 389-395.
26. Заремский М. Ю., Орлова А. П., Гарина Е. С., Оленин А. В., Лачинов М. Б., Голубев В. Б. Псевдоживая радикальная полимеризация с участием макромолекулярных нитроксилов на основе нитронов. // *Высокомолек. Соед. Сер. А.* - 2003. - Т.45. - С. 871-882.
27. Голубев В. Б., Заремский М. Ю., Орлова А. П., Оленин А. В. Количественные характеристики процесса псевдоживой полимеризации стирола в присутствии нитрона. // *Высокомолек. Соед. Сер. А.* - 2004. - Т.46. - С. 491-497.
28. Заремский М. Ю., Жаксылыков А. Б., Орлова А. П., Гарина Е. С., Бадун Г. А., Лачинов М. Б., Голубев В. Б. Обратимое и необратимое ингибирование при радикальной полимеризации метилметакрилата в присутствии ТЕМПО. // *Высокомолек. Соед. Сер. А.* - 2005. - Т. 47. С. 886-897.
29. Zaremski M. Y., Zhaksylykov A. B., Orlova A. P., Garina E. S., Badun G. A., Lachinov M. B., Golubev V. B. Reversible and irreversible inhibition in free-radical polymerization of methyl methacrylate mediated by 2,2,6,6-tetramethyl-1-piperidinyloxy. // *Polym. Sci. Ser. A.* - 2005. - V.47. - P. 526-535.
30. Kudyshkin V. O., Rashidova S. Sh., Surdina A. V., Zaremski M. Y., Golubev V. B. Free-radical polymerization of N-vinylpyrrolidone under the conditions of secondary inhibition. // *Polym. Sci. Ser. B.* - 2007. - V.49. - P. 297-300.
31. Keoshkerian B., Georges M. K., Boils-Boissier D. Living free-radical aqueous polymerization. // *Macromolecules.* - 1995. - V.28. - P. 6381-6382.
32. Listigovers N. A. Georges M. K., Honeyman C. H. Synthesis of diblock copolymers via a living stable free radical bulk polymerization and conversion to functionalized amphiphilic materials. // *Polym. Prepr.* - 1997. - V.38. - P. 410-412.

33. Fukuda T., Terauchi T., Goto A., Tsujii Y., Miyamoto T. Well-defined block copolymers comprising styrene–acrylonitrile random copolymer sequences synthesized by living radical polymerization. // *Macromolecules*. – 1996. – V.29. – P. 3050-3052.
34. Борисова О. В. Синтез и самоорганизация амфифильных блок-градиентных сополимеров стирола и акриловой кислоты. // Дис... канд. хим. наук. - Москва: МГУ, 2013.
35. Robin S., Gnanou Y. Synthesis of polystyrene-polyacrylate block copolymers by nitroxide-mediated radical polymerization. // *Polym. Prepr.* – 1999. - V.40. – P. 387-392.
36. Listigovers N. A., Georges M. K., Odell P. G., Keoshkerian B. Narrow-polydispersity diblock and triblock copolymers of alkyl acrylates by a living stable free radical polymerization. // *Macromolecules*. – 1996. – V.29. - P. 8992-8993.
37. Keoshkerian B., Georges M., Quinlan M., Veregin R., Goodbrand B. Polyacrylates and polydienes to high conversion by a stable free radical polymerization process: use of reducing agents. // *Macromolecules*. – 1998. – V.31. – P.7559-7561.
38. Benoit D., Harth E., Fox P., Waymouth R. M., Hawker C. J. Accurate structural control and block formation in the living polymerization of 1,3-dienes by nitroxide-mediated procedures. // *Macromolecules*. – 2000. – V.33. – P. 363-370.
39. Halari I., Pispas S., Hadjichristidis N. Controlled free radical polymerization of 2-vinylpyridine in the presence of nitroxides. // *J. Polym. Sci. Part A. Polym. Chem.* – 2000. – V.39. – P. 2889-2891.
40. Bignozzi M. C., Ober C. K., Laus M. Liquid crystalline side chain-coil diblock copolymers by living free radical polymerization. // *Macromol. Rapid Commun.* – 1999. – V.20. – P. 622-627.
41. Gabaston L. I., Furlong S. A., Jackson R. A., Armes S. P. Direct synthesis of novel acidic and zwitterionic block copolymers via TEMPO-mediated living free-radical polymerization. // *Polymer*. - 1999. – V.40. – P. 4505-4514.
42. Queffelec J., Gaynor S. G., Matyjaszewski K. Optimization of atom transfer radical polymerization using Cu(I)/Tris(2-(dimethylamino)ethyl)amine as a catalyst. // *Macromolecules*. - 2000. - V.33. - P. 8629-8639 .
43. Jewrajka S. K., Chatterjee U., Mandal B. M. Homogeneous atom transfer radical polymerization of methyl methacrylate at ambient temperature in aqueous ethanol. // *Macromolecules*. - 2004. - V.37. - P. 4325-4328.

44. Matyjaszewski K., Acar M. H., et. al. Block copolymer synthesis by atom transfer radical polymerization. // *Polym. Prepr.* – 1999. – V.40. - P. 966-973.
45. Shipp D. A., Wang J. L., Matyjaszewski K. Synthesis of acrylate and methacrylate block copolymers using atom transfer radical polymerization. // *Macromolecules.* – 1998. – V.31. – P. 8005-8008.
46. Kwak, Y., Matyjaszewski K. ARGET ATRP of methyl methacrylate in the presence of nitrogen-based ligands as reducing agents. // *Polym. Int.* – 2009. – V.58. – P. 242-247.
47. Dong, H., Matyjaszewski K. ARGET ATRP of 2-(dimethylamino)ethyl methacrylate as an intrinsic reducing agent. // *Macromolecules.* – 2008. - V.41. – P. 6868-6870.
48. Tang H., Shen Y., Li B. G. Tertiary amine — enhanced activity of ATRP catalysts CuBr/TPMA and CuBr/Me₆TREN. // *Macromol. Rapid Commun.* – 2008. V.29. – P. 1834-1838.
49. Dong, H., Tang W., Matyjaszewski K. Well-defined high-molecular-weight polyacrylonitrile via activators regenerated by electron transfer ATRP. // *Macromolecules.* – 2007. – V.40. – P. 2974-2977.
50. Mueller L., Jakubowski W., Tang W., Matyjaszewski K. Successful chain extension of polyacrylate and polystyrene macroinitiators with methacrylates in an ARGET and ICAR ATRP. // *Macromolecules.* – 2007. – V.40. – P. 6464-6472.
51. Tanaka K., Matyjaszewski K. Copolymerization of (meth)acrylates with olefins using activators regenerated by electron transfer for atom transfer radical polymerization (ARGET ATRP). // *Macromol. Symp.* – 2008. – V.261 – P. 1-9.
52. Chan N., Cunningham M. F., Hutchinson R. A. ARGET ATRP of methacrylates and acrylates with stoichiometric ligand to copper ratios. // *Macromol. Chem. Phys.* – 2008. – V.209. – P. 1797-1805.
53. Pintauer T., Matyjaszewski K. Atom transfer radical addition and polymerization reactions catalyzed by ppm amounts of copper complexes. // *Chem. Soc. Rev.* - 2008. V.37. - P. 1087-1097.
54. Yamamoto S., Matyjaszewski K. ARGET ATRP synthesis of thermally responsive polymers with oligo(ethylene oxide) units. // *Polym. J. Tokyo. Japan.* - 2008. - V.40. – P. 496-497.

55. Kotani Y., Kato M., Kamigaito M., Sawamoto M. Living radical polymerization of alkyl methacrylates with ruthenium complex and synthesis of their block copolymers. // *Macromolecules*. – 1996. - V.29. - P. 6979-6983.
56. Davis K. A., Matyjaszewski K. Atom transfer radical polymerization of *tert*-butyl acrylate and preparation of block copolymers. // *Macromolecules*. – 2000. - V.33. - P. 4039-4047.
57. Cassebras M., Pascual S., Polton A., Tardi M., Vairon J. P. Synthesis of di- and triblock copolymers of styrene and butyl acrylate by controlled atom transfer radical polymerization. // *Macromol. Rapid. Commun.* – 1999. - V.20. - P. 261-264.
58. Davis K. A., Charleux B., Matyjaszewski K. Preparation of block copolymers of polystyrene and poly(*t*-butyl acrylate) of various molecular weights and architectures by atom transfer radical polymerization. // *Polym. Sci. Part A. Polym. Chem.* – 2000. – V. 38. - P. 2274-2283.
59. Muhlebach A., Gaynor S. G., Matyjaszewski K. Synthesis of amphiphilic block-copolymers by atom transfer radical polymerization (ATRP). // *Macromolecules*. – 1998. - V.31. - P. 6046-6054.
60. Zhang X., Matyjaszewski K. Synthesis of well-defined amphiphilic block copolymers with 2-(dimethylamino)ethyl methacrylate by controlled radical polymerization. // *Polym. Prepr.* – 1998. - V.39. - P. 560-570.
61. Li Y., Zhang W., Yu Z., Huang J. The synthesis of fluorine-containing diblock copolymers and their properties. // *Polym. Prepr.* – 2000. - V.41. - P. 202-203.
62. Liu Y., Wang L. X., Pan C. Y. Synthesis of block copoly(styrene-*b-p*-nitrophenyl methacrylate) and its derivatives by atom transfer radical polymerization. // *Macromolecules*. – 1999. – V.32. – P. 8301-8306.
63. Beers K. L., Boo S., Gaynor S. G., Matyjaszewski K. Atom transfer radical polymerization of 2-hydroxyethyl methacrylate. // *Macromolecules*. – 1999. - V.32. - P. 5772-5776.
64. Xia J., Zhang X., Matyjaszewski K. Atom transfer radical polymerization of 4-vinylpyridine. // *Macromolecules*. – 1999. - V.32. - P. 3531-3535.
65. Zhang Z. B., Ying S. K., Shi Z. Q. Synthesis of fluorine-containing block copolymers via ATRP. 2. Synthesis and characterization of semifluorinated di- and triblock copolymers. // *Polymer*. – 1999. - V.40. - P. 5439-5444.

66. Davis K. A., Matyjaszewski K. ABC Triblock Copolymers prepared using atom transfer radical polymerization techniques. // *Macromolecules*. – 2001. - V.34. - P. 2101-2107.
67. Nagelsdiek R., Keul H., Hocker H. A new approach to multiblock copolymers using atom transfer radical coupling. // *e-Polymers*. – 2005. – V.49. – P. 2551-2557.
68. Hadjichristidis N., Pispas S., Floudas G. Block copolymers. Synthesis strategies, physical properties, and applications. // *Wiley-Interscience*. – 2003.
69. Moad G, Rizzardo E., Thang S. H. Living radical polymerization by the RAFT process – a third update. // *Aust. J. Chem.* – 2012. - V.65. - P. 985-1076.
70. Mayadunne R. T. A., Rizzardo E., Chiefari J., J., Moad G., Postma A., Thang S. H. Living polymers by the use of trithiocarbonates as reversible addition-fragmentation chain transfer (RAFT) agents. ABA triblock copolymers by radical polymerization in two steps. // *Macromolecules*. - 2000. - V.33. - P. 243-245.
71. Chiefari J., Mayadunne R. T. A., Moad C. L., Moad G., Rizzardo E., Postma A., Skidmore M. A., Thang S. H. Thiocarbonylthio compounds $[S=C(Z)S-R]$ in free radical polymerization with reversible addition-fragmentation chain transfer (RAFT) polymerization. Effect of the activating group Z. // *Macromolecules*. - 2003. - V.36. - P. 2273-2283.
72. Chong Y. K., Krstina J., Le T. P. T., Moad G., Postma A., Rizzardo E., Thang S. H. Thiocarbonylthio compounds $[S=C(Ph)S-R]$ in free radical polymerization with reversible addition-fragmentation chain transfer (RAFT) polymerization. Role of the free-radical leaving group (R). // *Macromolecules*. - 2003. - V.36. - P. 2256-2272.
73. Черникова Е. В. Псевдоживая радикальная гомо- и сополимеризация по механизму обратимой передачи цепи. // Дис... д-ра. хим. наук. - Москва: МГУ, 2010.
74. Goto A., Sato K., Tsujii Y., Fukuda T., Moad G., Rizzardo E., Thang S. H. Mechanism and kinetics of RAFT-based living radical polymerizations of styrene and methyl methacrylate. // *Macromolecules*. - 2001. - V.34. - P. 402-408.
75. Moad G., Rizzardo E., Thang S. H. Radical addition-fragmentation chemistry in polymer synthesis. // *Polymer*. – 2008. - V.49. – P. 1079-1131.
76. Терпугова П. С., Черникова Е. В. Контролируемая радикальная RAFT-полимеризация стирола в присутствии тритиокарбонатов. // *Материалы междунар.*

- конф. студентов и аспирантов по фундаментальным наукам Ломоносов - 2004. Секция Химия. - М.: МГУ, 2004. - С.118-120.
77. Тарасенко А. В., Юлусов В. В., Гарина Е. С., Голубев В. Б., Черникова Е. В. Контролируемая радикальная сополимеризация метилметакрилата и стирола в присутствии дитиобензоатов. // Материалы III Санкт-Петербургской конф. молодых ученых Современные проблемы науки о полимерах. – С-П., 2007. - С. 50-51.
78. Toy A. A., Vana P., Davis T. P., Barner-Kowollik C. Reversible addition fragmentation chain transfer (RAFT) polymerization of methyl acrylate: detailed structural investigation via coupled size exclusion chromatography-electrospray ionization mass spectrometry (SEC-ESI-MS). // *Macromolecules*. - 2004. - V.37. - P. 744-750.
79. Brandrup J., Immergut E. H., Grulke E. A. *Polymer handbook* (4th Edition). // Wiley. New York. – 1999.
80. Le T. P., Moad G., Rizzardo E., Thang S. H. Polymerization with living characteristics. // *Int. Patent Appl. USA. US7714075 B1* E. I. Du Pont DeNemours and Co. – 1998.
81. Liu X. H., Zhang G. B., Lu X. F., Pan D., Li Y. S. Dibenzyl trithiocarbonate mediated reversible addition-fragmentation chain transfer polymerization of acrylonitrile. // *J. Polym. Sci. Part A. Polym. Chem.* - 2006. - V.44. - P. 490-498.
82. Mayadunne R. T. A., Rizzardo E., Chiefari J., Krstina J., Moad G., Postma A., Thang S. H. Living polymers by the use of trithiocarbonates as reversible addition-fragmentation chain transfer (RAFT) agents. ABA triblock copolymers by radical polymerization in two steps. // *Macromolecules*. - 2000. - V.33. - P. 243-245.
83. Llauro M. L. J., Boisson F., Delome F., Ladaviere C., Claverie J. Unexpected end-groups of poly(acrylic acid) prepared by RAFT polymerization. // *J. Polym. Sci. Part A. Polym. Chem.* - 2004. – V.42. – P. 5439-5445.
84. Stenzel M. H., Davis T. P., Barner-Kowollik C. Poly(vinyl alcohol) star polymers prepared via MADIX/RAFT polymerization. // *Chem. Commun.* – 2004. – V.13. P. 1546-1547.
85. Boivin J., Pothier J., Ramos L., Zard S. Z. An expeditious construction of 9-membered rings. // *Tetrahedron Lett.* - 2004. - V.40. - P. 9239-9240.

86. Postma A., Davis T. P., Maod G., O'Shea M. S. Thermolysis of RAFT-synthesized polymers. A convenient method for trithiocarbonate group elimination. // *Macromolecules*. - 2005. - V.38. - P. 5371-5374.
87. Bai R. K., You Y. Z., Pan C. Y. ^{60}Co γ -irradiation-initiated «living» free-radical polymerization in the presence of dibenzyl trithiocarbonate. // *Macrom. Rapid Commun.* - 2001.- V.22. - P. 315-319.
88. You Y. Z., Bai R. K., Pan C. Y. A novel approach to triblock copolymers. ^{60}Co γ -irradiation-induced copolymerization in the presence of a trithiocarbonate macroinitiator. // *Macromol. Chem. Phys.* - 2001. - V.202. - P.1980-1985.
89. Hong C. Y., You Y. Z., Bai R. K., Pan C. Y., Borjihan G. Controlled polymerization of acrylic acid under ^{60}Co irradiation in the presence of dibenzyl trithiocarbonate. // *J. Polym. Sci. Part A. Polym. Chem.* – 2001. - V.39. - P. 3934-3939.
90. You Y. Z., Hong C. Y., Bai R. K., Pan C. Y., Wang J. Photo-initiated living free radical polymerization in the presence of dibenzyl trithiocarbonate. // *Macromol. Chem. Phys.* - 2002. - V.203. - P. 477-483.
91. Kubo K., Goto A., Sato K., Kwak Y., Fukuda T. Kinetic study on reversible addition-fragmentation chain transfer (RAFT) process for block and random copolymerizations of styrene and methyl methacrylate. // *Polymer*. – 2005. – V.46. – P. 9762-9768.
92. Lai J. T., Filla D., Shea R. Functional polymers from novel carboxyl-terminated trithiocarbonates as highly efficient RAFT agents. // *Macromolecules*. – 2002. – V.35. – P. 6754-6756.
93. Yuan J. J., Ma R., Gao Q., Wang Y. F., Cheng S. Y., Feng L. X., Fan Z. Q., Jiang L. Synthesis and characterization of polystyrene/poly(4-vinylpyridine) triblock copolymers by reversible addition fragmentation chain transfer. Their self assembled aggregate in water. // *J. Appl. Polym. Sci.* – 2003. - V.89. - P. 1017-1025.
94. Petruczok C. D., Barlow R. F., Shipp D. A. Synthesis of poly (tert-butyl acrylate-block-vinyl acetate) copolymers by combining ATRP and RAFT polymerizations. // *J. Polym. Sci. Part A. Polym. Chem.* – 2008. – V.46. - P. 7200-7206.
95. Hussain H., Tan B. H., Gudipati C. S., Liu Y., He C. B., Davis T. P. Synthesis and self-assembly of poly (styrene)-b-poly(N-vinylpyrrolidone) amphiphilic diblock copolymers made via a combined ATRP and MADIX approach. // *J. Polym. Sci. Part A. Polym. Chem.* – 2008. – V.46. – P. 5604-5615.

96. Nicolay R., Kwak Y., Matyjaszewski K. Synthesis of poly(vinyl acetate) block copolymers by successive RAFT and ATRP with a bromoxanthate iniferter. // Chem. Commun. – 2008. – V.42. – P. 5336-5338.
97. Tong Y. Y., Dong Y. Q., Du F. S., Li Z. C. Synthesis of well-defined poly(vinyl acetate)-b-polystyrene by combination of ATRP and RAFT polymerization. // Macromolecules. – 2008. – V.41. – P. 7339-7346.
98. Huang C. F. Nicolay R., Kwak Y. Chang F. C., Matyjaszewski K. Homopolymerization and block copolymerization of N-vinylpyrrolidone by ATRP and RAFT with haloxanthate inifers. // Macromolecules. – 2009. – V.42. – P. 8198-8210.
99. Ray B., Kotani M., Yamago S. Highly controlled synthesis of poly(N-vinylpyrrolidone) and its block copolymers by organostibine-mediated living radical polymerization. // Macromolecules. – 2006. – V.39. – P. 5259-5265.
100. Debuigne A., Caille J. R., Willet N., Jerome R. Synthesis of poly(vinyl alcohol) containing block copolymers by combination of cobalt mediated radical polymerization and ATRP. // Macromolecules. – 2005. – V.38. – P. 9488-9496.
101. Quemener D., Davis T. P., Barner-Kowollik C., Stenzel M. H. RAFT and Click Chemistry: A versatile approach to well-defined block copolymers. // Chem. Commun. – 2006. - V.43. – P. 5051-5053.
102. Xue X., Zhu J., Zhang Z., Cheng Z., Tu Y., Zhu X. Synthesis and characterization of azobenzene-functionalized poly(styrene)-b-poly(vinyl acetate) via the combination of RAFT and click chemistry. // Polymer. – 2010. – V.51. – P. 3083-3090.
103. Benaglia M., Chiefari J., Chong Y. K., Moad G., Rizzardo E., Thang S. H. Universal (switchable) RAFT agents. // J. Chem. Soc. – 2009. – V.131. – P. 6914-6915.
104. Benaglia M., Chen M., Chong Y. K., Moad G., Rizzardo E., Thang S. H. Polystyrene-block-poly(vinyl acetate) through the use of a switchable RAFT agent. // Macromolecules. – 2009. – V.42. – P. 9384-9386.
105. Barner-Kowollik C. Handbook of RAFT polymerization. // Weinheim. Willey-vch verlag GmbH&Co. KGaA. – 2008.
106. Luo Y., Wang X., Zhu Y., Li B. G., Zhu S. Polystyrene-block-poly(n-butyl acrylate)-block-polystyrene triblock copolymer thermoplastic elastomer synthesized via RAFT emulsion polymerization. // Macromolecules. – 2010. – V.43. – P. 7472-7481.

107. Schwabe M., Rotzoll R., Kuchemann S., Nadimpalli K., Vanna P., Samwer K. Relaxation processes of poly(tert-butyl acrylate) chemically confined via hydrogen bonds. // *Macromol. Chem. Phys.* – 2010. – V.21. – P. 1673-1677.
108. Kristen J. U. Amphiphilic BAB-triblock copolymers bearing fluorocarbon groups. Synthesis and self-organization in aqueous media. // *Dissertation. Potsdam.* – 2011.
109. Chong Y. K. , Le P. T. , Moad G., Rizzardo E., Thang S. H. A More versatile route to block copolymers and other polymers of complex architecture by living radical polymerization. The RAFT process. // *Macromolecules.* – 1999. – V.32. – P. 2071-2074.
110. Chen M., Haussler M., Moad G., Rizzardo E. Block copolymers containing organic semiconductor segments by RAFT polymerization. // *Org. Biomol. Chem.* – 2011. – V.9. P. 6111-6119.
111. Vishnevetsky D., Chernikova E., Melik-Nubarov N., Maximova E. Design of polycationic carriers for synthetic interfering RNA delivery, specifically suppressing respiratory viruses reproduction. // *Proc. of Baltic Polymer Symposium.* – Liepaja, 2012. - P. 87-88.
112. Moad G., Rizzardo E., Thang S. H. Radical addition–fragmentation chemistry in polymer synthesis. // *Polymer.* – 2008. - V.49. - P. 1079-1131.
113. Eastwood E. A., Dadmun M. D. Multiblock copolymers in the compatibilization of polystyrene and poly (methyl methacrylate) blends. Role of polymer architecture. // *Macromolecules.* – 2002. – V.35. – P. 5069-5077.
114. Eastwood E., Viswanathan S., O'Brien C. P., Kumar D., Dadmun M. D. Methods to improve the properties of polymer mixtures. Optimizing intermolecular interactions and compatibilization. // *Polymer.* – 2005. – V.46. – P. 3957-3970.
115. Moad G., Chong Y.K., Postma A., Rizzardo E., Thang S. H. Advances in RAFT polymerization. The synthesis of polymers with defined end-groups. // *Polymer.* - 2005. - V.46. - P. 8458–8468.
116. Krstina J., Moad G., Rizzardo E. Winzor C. L. Berge C. T., Fryd M. Narrow polydispersity block copolymers by free-radical polymerization in the presence of macromonomer. // *Macromolecules.* - 1995. - V.28. - P. 5381-5385.
117. Desterac M. On the critical role of rAFT agent design in reversible addition-fragmentation chain transfer (RAFT) polymerization. // *Polym. Rev.* – 2011. – V.51. – P. 163-187.

118. Mayadunne R. T. A., Rizzardo E., Chiefari J., Chong Y. K., Moad G., Thang S. H. Living radical polymerization with reversible addition-fragmentation chain transfer (RAFT polymerization). Using dithiocarbamates as chain transfer agent. // *Macromolecules*. - 1999. - V.32. - P. 6977-6980.
119. Mayadunne R. T. A., Rizzardo E., Chiefari J., Krstina J., Moad G., Postma A., Thang S. H. Living polymers by the use of trithiocarbonates as reversible addition-fragmentation chain transfer (RAFT) agents. ABA triblock copolymers by radical polymerization in two steps. // *Macromolecules*. - 2000. - V.33. - P. 243-245.
120. Moad G., Chiefari J., Chong Y. K., Krstina J., Mayadunne R. T. A., Postma A., Rizzardo E., Thang S. H. Living radical polymerization with reversible addition-fragmentation chain transfer (the life of RAFT). // *Polym. Int.* - 2000. - V.49. - P. 993-1001.
121. Mayo F.R. Chain transfer in the polymerization of styrene. The reaction of solvents with free radicals. // *J. Am. Chem. Soc.* - 1943. - V.65. - P.2324-2329.
122. Голубев В. Б, Филиппов А. Н., Черникова Е. В., Coote M. L., Lin C. Y., Gryn'ova G. Использование спиновых ловушек для исследования кинетики элементарных актов псевдоживой радикальной полимеризации по механизму обратимой передачи цепи. // *Высокомолек. Соед. Сер. С.* - 2011. - Т.53. - С. 1180-1193.
123. Moad G., Rizzardo E., Thang S. H. Living radical polymerization by the RAFT process. // *Aust. J. Chem.* - 2005. - V.58. - P. 379-410.
124. Moad G., Rizzardo E., Thang S. H. Living radical polymerization by the RAFT process—a first update. // *Aust. J. Chem.* - 2006. - V.59. - P. 669-692.
125. Moad G., Rizzardo E., Thang S. H. Living radical polymerization by the RAFT process—a second update. // *Aust. J. Chem.* - 2009. - V.62. - P. 1402-1472.
126. Keddie D. J., Moad G., Rizzardo E., Thang S.H. RAFT agent design and synthesis. // *Macromolecules*. - 2012. - V.45. - P. 5321-5342.
127. Rizzardo E., Chen M., Chong B., Moad G., Skidmore M., Thang S. H. RAFT polymerization. Adding to the picture. // *Macromol. Symp.* - 2007. - V.248. - P. 104-116.
128. Moad G., Li G., Pfaendner R., Postma A., Rizzardo E., Thang S. H., Wermter H. RAFT copolymerization and its application to the synthesis of novel dispersants-

- intercalants-exfoliants for polymer-clay nanocomposites. Some interesting results from RAFT (co)polymerization. // ACS Symp. – 2006. - V.944. - P. 514-532.
129. Boyer C., Bulmus V., Davis T. P., Ladmiral V., Liu J., Perrier S. Bioapplications of RAFT polymerization. // Chem. Rev. – 2009. – V.109. – P. 5402-5436.
130. Moad G., Chen M., Haussler M., Postma A., Rizzardo E., Thang S. H. Functional polymers for optoelectronic applications by RAFT polymerization. // Polym. Chem. – 2011. – V.2. – P. 492-519.
131. Тарасенко А. В. Контролируемая радикальная гомо- и сополимеризация стирола и метилметакрилата в присутствии дитиобензоатов. // Дис... канд. хим. наук. – Москва: МГУ, 2008.
132. Тарасенко А. В., Гарина Е. С., Черникова Е. В. Контролируемая радикальная сополимеризация метилметакрилата и стирола в присутствии агентов обратимой передачи цепи. // Материалы II Санкт-Петербургской конф. молодых ученых Современные проблемы науки о полимерах. – С-П., 2006. – Т.2. - С. 54-56.
133. Тарасенко А. В., Морозов А. В., Юлусов В. В., Черникова Е. В., Гарина Е. С., Голубев В. Б. Контролируемая радикальная гомо- и сополимеризация стирола и метилметакрилата в присутствии дитиобензоатов. // Материалы IV Всероссийской Каргинской конф. Наука о полимерах 21-му веку. – Москва., 29 января – 2 февраля 2007. – V.2. - С. 271-275.
134. Kwak Y., Goto A., Fukuda T. Rate retardation in reversible addition-fragmentation chain transfer (RAFT) polymerization: further evidence for cross-termination producing 3-arm star chain. // Macromolecules. - 2004. - V.37. - P. 1219-1225.
135. Терпугова П. С. Контролируемая радикальная гомо- и сополимеризация мономеров винилового ряда в присутствии тритиокарбонатов. // Дис... канд. хим. наук. - Москва: МГУ, 2009.
136. Черникова Е. В., Терпугова П. С., Гарина Е. С., Голубев В. Б. Контролируемая радикальная полимеризация стирола и *n*-бутилакрилата в присутствии тритиокарбонатов. // Высокомолек. Соед. Сер. А. - 2007. - Т.49. - С. 208–221.
137. Черникова Е. В., Терпугова П. С., Трифилов М. Ю., Гарина Е. С., Голубев В. Б., Сивцов Е. В. Контролируемый синтез акриловых гомо- и сополимеров в

- присутствии тритикарбонатов в качестве агентов обратимой передачи цепи. // *Высокомолек. Соед. Сер. А.* - 2009. - Т.51. - С. 983-991.
138. Willcock H., O'Reilly R. K. End group removal and modification of RAFT polymers. // *Polym. Chem.* – 2010. V.1. – P. 149-157.
139. Moad G., Rizzardo E., Thang S. H. End-functional polymers, thiocarbonylthio group removal/transformation and reversible addition–fragmentation–chain transfer (RAFT) polymerization. // *Polym. Int.* – 2011. – V.60. – P. 9-25.
140. You Y. Z., Zhou Q. H., Manickam D. S., Wan L., Mao G. Z., Qupicky D. Dually responsive multiblock copolymers via reversible addition-fragmentation chain transfer polymerization: synthesis of temperature-and redox-responsive copolymers of poly (N-isopropylacrylamide) and poly (2-(dimethylamino) ethyl methacrylate). // *Macromolecules.* – 2007. – V.40. – P. 8617-8624.
141. Fang H., Zhou S., Wu L. Microphase separation behavior on the surfaces of PEG–MDI–PDMS multiblock copolymer coatings. // *Appl. Surf. Sci.* – 2006. – V.253. – P. 2978-2983.
142. Nagata M., Sato Y. Synthesis and properties of photocurable biodegradable multiblock copolymers based on poly(ϵ -caprolactone) and poly(L-lactide) segments. // *J. Polym. Sci. Part A. Polym. Chem.* – 2005. – V.43. – P. 2426-2439.
143. Webster O. W. Living polymerization methods. // *Science.* – 1991. – V.251. – P. 887-893.
144. Nagata Y., Masuda J., Noro A., Cho D., Takano A., Matsushita Y. Preparation and characterization of a styrene–isoprene undecablock copolymer and its hierarchical microdomain structure in bulk. // *Macromolecules.* – 2005. – V.38. – P. 10220-10225.
145. Wu L., Cochran E. W., Lodge T. P., Bates F. S. Consequences of block number on the order-disorder transition and viscoelastic properties of linear $(AB)_n$ multiblock copolymers. // *Macromolecules.* – 2004. – V.37. – P. 3360-3368.
146. Spontak R. J., Smith S. D. Perfectly-alternating linear $(AB)_n$ multiblock copolymers. Effect of molecular design on morphology and properties. // *J. Polym. Sci. Part B. Polym. Phys.* – 2001. – V.39. – P. 947-955.
147. Eastwood E. A., Dadmun M. D. A Method to synthesize multiblock copolymers of methyl methacrylate and styrene regardless of monomer sequence. // *Macromolecules.* – 2001. – V.34. – P. 740-747.

148. Zhou Y., Jiang K., Song Q., Liu S. Thermo-induced formation of unimolecular and multimolecular micelles from novel double hydrophilic multiblock copolymers of *N,N*-dimethylacrylamide and *N*-isopropylacrylamide. // *Langmuir*. – 2007. – V.23. – P. 13076-13084.
149. Jia Z., Xu X., Fu Q., Huang J. Synthesis and self-assembly morphologies of amphiphilic multiblock copolymers [poly(ethylene oxide)-*b*-polystyrene]_{*n*} via trithiocarbonate-embedded PEO macro-RAFT agent. // *J. Polym. Sci. Part A. Polym. Chem.* – 2006. – V.44. – P. 6071-6082.
150. Jia Z., Liu C., Huang J. Synthesis of (ABCB)_{*n*} type ternary amphiphilic multiblock copolymer via poly(ethylene oxide) macro-chain transfer agent. // *Polymer*. – 2006. – V. 47. – P. 7615-7620.
151. Pavlovic D., Linhardt J. G., Kunzler J. F., Shipp D. A. Synthesis of amphiphilic multiblock and triblock copolymers of polydimethylsiloxane and poly(*N,N*-dimethylacrylamide). // *J. Polym. Sci. Part A. Polym. Chem.* – 2008. – V.46. – P. 7033-7048.
152. Hong J., Wang Q., Fan Z. Synthesis of multiblock polymer containing narrow polydispersity blocks. // *Macromol. Rapid. Commun.* – 2006. – V.27. – P. 57-62.
153. Lei P., Wang Q., Hong J., Li Y. Synthesis of poly (*n*-butyl acrylate) containing multiblocks with a narrow molecular weight distribution using cyclic trithiocarbonates. // *J. Polym. Sci. Part A. Polym. Chem.* – 2006. – V.44. – P. 6600-6606.
154. Wang Q., Li Y. X., Hong J., Fan Z. Q. Styrene polymerization mediated by cyclic trithiocarbonate as raft agent. // *Chin. J. Polym. Sci.* – 2006. – V.24. –P. 593-597.
155. Bussels R., Bergman-Gottgens C., Meuldijk J., Koning C. Multiblock copolymers obtaining by cyclic trithiocarbonate as raft agent. // *Macromolecules*. – 2004. - V.37. – P. 299-301.
156. Higagi Y., Otsuka H., Takahara A. Synthesis of well-defined poly(styrene)-*b*-poly(*p*-*tert*-butoxystyrene) multiblock copolymer from poly(alkoxyamine) macroinitiator. // *Polymer*. – 2003. – V.44. – P. 7095-7101.
157. You Y. Z., Hong C. Y., Pan C. Y. A novel strategy for synthesis of multiblock copolymers. // *Chem. Commun.* – 2002. – V.23. – P. 2800-2801.
158. Motokucho S., Sudo A., Sanda F., Endo T. Controlled monomer insertion into polymer main chain. Synthesis of sequence ordered polystyrene

- containing thiourethane and trithiocarbonate units by the RAFT process. // *Chem. Commun.* – 2002. – V.17. – P. 1946-1947.
159. Yang J., Luo K., Pan H., Kopeckova P., Kopecek J. Synthesis of biodegradable multiblock copolymers by click coupling of RAFT-generated heterotelechelic poly(HPMA) conjugates. // *React. Funct. Polym.* – 2011. – V.71. – P. 294-302.
160. Pan H., Yang J., Kopeckova P., Kopecek J. Backbone degradable multiblock N-(2-hydroxypropyl)methacrylamide copolymer conjugates via reversible addition-fragmentation chain transfer polymerization and thiol-ene coupling reaction. // *Biomacromolecules.* – 2011. – V.12. – P. 247-252.
161. Luo K., Yang J., Kopeckova P., Kopecek J. Biodegradable multiblock poly[N-(2-hydroxypropyl)methacrylamide] via reversible addition-fragmentation chain transfer polymerization and click chemistry. // *Macromolecules.* – 2011. – V.44. – P. 2481-2488.
162. Shiah J. G., Dvorak M., Kopeckova P., Sun. Y., Peterson C. M., Kopecek J. Biodistribution and antitumor efficacy of long-circulating N-(2-hydroxypropyl)methacrylamide copolymer-doxorubicin conjugates in nude mice. // *Eur. J. Cancer.* – 2001. – V.37. – P. 131-139.
163. Hadjiantoniou N. A., Krasia-Christoforou T., Loizou E., Porcar L., Patrickios C. S. Alternating amphiphilic multiblock copolymers. Controlled synthesis via RAFT polymerization and aqueous solution characterization. // *Macromolecules.* – 2010. – V.43. – P. 2713-2720.
164. Huang Y., Hou T., Cao X., Perrier S., Zhao Y. Synthesis of silica-polymer hybrids by combination of RAFT polymerization and azide-alkyne cycloaddition click reactions. // *Polym. Chem.* – 2010. – V.1. – P. 1615-1623.
165. Huang Y. K., Liu Q., Zhou X. D., Perrier S., Zhao Y. L. Synthesis of silica particles grafted with well-defined living polymeric chains by combination of RAFT polymerization and coupling reaction. // *Macromolecules.* – 2009. – V.42. – P. 5509-5517.
166. Ebeling B., Vana P. Multiblock copolymers of styrene and butyl acrylate via polytrithiocarbonate-mediated RAFT polymerization. // *Polymers.* – 2011. - V.3. – P. 719-739.

167. Liu Y., Cavicchi K. A. Reversible addition fragmentation chain transfer (RAFT) polymerization with a polymeric RAFT agent containing multiple trithiocarbonate groups. // *Macromol. Chem. Phys.* – 2009. – V.210. – P. 1647-1653.
168. Yan J. J., Hong C. Y., You Y. Z. An easy method to convert the topologies of macromolecules after polymerization. // *Macromolecules.* – 2011. V.44. – P. 1247-1251.
169. Du B., Mei A., Yang Y., Zhang Q., Wang Q., Xu J., Fan Z. Synthesis and micelle behavior of (PNIPAm-PtBA-PNIPAm) amphiphilic multiblock copolymer. // *Polymer.* – 2010. – V.51. – P. 3493-3502.
170. Tanaka T., Kotaka T., Ban K., Hattori M., Inagaki H. Conformation of block copolymers in dilute solution. The molecular dimension/block architecture relationships. // *Macromolecules.* – 1977. - V.10. - P. 960-967.
171. Tanaka T., Omoto M., Inagaki H. Conformation of isolated block copolymer molecules. // *J. Macromol. Sci. Phys.* – 1980. - V. 17. - P. 229-248.
172. Ho-Duc N., Prud'homme J. Solution properties of polystyrene–polybutadiene block copolymers // *Intern. J. Polym. Mater.* – 1976. - V.4. - P. 303-310.
173. Utracki L. A., Simha R., Fetters L. J. Solution properties of polystyrene–polybutadiene block copolymers. // *J. Polym. Sci. Part A.* – 1968. - V.6. - P. 2051-2066.
174. Tanaka T., Omoto M., Inagaki H. Conformation of block copolymers in dilute solution. 3. Determination of the center-to-center distance between the two blocks by light scattering. // *Macromolecules.* – 1979. - V.12. - P. 146-152.
175. Kent M. S., Tirrell M., Lodge T. P. Properties of polystyrene–poly(methylmethacrylate) random and diblock copolymers in dilute and semidilute solutions. // *J. Polym. Sci. Part B. Polym. Phys.* – 1994. - V.32. – P. 1927-1941.
176. Ionescu L., Picot C., Duplessix R., Duval M., Benoit H., Lingelser J. P., Gallot Y. Polystyrene–polyisoprene block copolymers in dilute solutions. Characterization of the conformation by small-angle neutron scattering, // *J. Polym. Sci. Polym. Phys.* – 1981. - V.19. - P. 1033-1046.
177. Prud'homme J., Bywater S. Light-scattering studies on polystyrene–polyisoprene block copolymers. // *Macromolecules.* – 1971. - V.4. - P. 543-548.
178. Matsusita Y., Shimizu K., Noda I., Chang T., Han C. C. Chain conformation of block copolymers in dilute solutions measured by small-angle neutron scattering. // *Polymer.* – 1992. - V.33. - P. 2412-2415.

179. Han C. C., Mozer B. Conformation of PS-PMMA diblock copolymer in toluene by small angle neutron scattering. // *Macromolecules*. – 1977. - V.10. - P. 44-51.
180. Topp M. D. C., Dijkstra P. J., Talsma H., Feijen J. Thermosensitive micelle-forming block copolymers of poly(ethylene glycol) and poly(*N*-isopropylacrylamide). // *Macromolecules*. – 1997. - V.30. - P. 8518-8520.
181. Motokawa R., Morishita K., Koizumi S., Nakahira T., Annaka M. Thermosensitive diblock copolymer of poly(*N*-isopropylacrylamide) and poly(ethylene glycol) in water. Polymer preparation and solution behavior. // *Macromolecules*. – 2005. - V.38. - P. 5748-5760.
182. Berlinova I., Iliev N., Vladimirov P., Novakov C. Polymerization and self-assembly of thermally responsive in-chain functionalized double-hydrophilic macromonomers. *J. Polym. Sci. Part A. Polym. Chem.* – 2007. - V.45. - P. 4720-4732.
183. Kjoniksen A. L., Nystrom B., Tenhu H. Physicochemical and engineering aspects. // *Colloids Surf. A*. – 2003. - V.228. - P. 75-83.
184. Ana N. N., Nickolay G. V., Christo P. N., Iliyana V. B. Associative block copolymers comprising poly(*N*-isopropylacrylamide) and poly(ethylene oxide) end-functionalized with a fluorophilic or hydrophilic group. Synthesis and aqueous solution properties. // *J. Polym. Sci. Part A. Polym. Chem.* – 2004. - V.42. - P. 5736-5744.
185. Yan J., Ji W., Chen E., Li Z., Liang D. Association and aggregation behavior of poly(ethylene oxide)-*b*-poly (*N*-isopropylacrylamide) in aqueous solution. // *Macromolecules*. – 2008. - V.41. - P. 4908-4913.
186. Maeda Y., Taniguchi N., Ikeda I. Changes in the hydration state of a block copolymer of poly(*N*-isopropylacrylamide) and Poly(ethylene oxide) on thermosensitive micellization in water. // *Macromol. Rapid. Commun.* – 2001. - V.22. - P. 1390-1393.
187. Huang X., Du F., Cheng J., Dong Y., Liang D, Lin S. S., Li Z. Acid-sensitive polymeric micelles based on thermoresponsive block copolymers with pendent cyclic orthoester groups. // *Macromolecules*. – 2009. - V.42. - P. 783-790.
188. Edelman K., Janich M., Hoinkis E., Pyckhout-Hintzen W., Horing S. The Aggregation behavior of poly(ethylene oxide)-poly(methyl methacrylate) diblock copolymers in organic solvents. // *Macromol. Chem. Phys.* – 2001. - V.202. - P. 1638-1644.

189. Ke F., Mo X., Yang R., Wang Y., Liang D. Association of block copolymer in nonselective solvent. // *Macromolecules*. – 2009. - V.42. - P. 5339-5344
190. Малкин А. Я., Чалых А. Е. Диффузия и вязкость полимеров. Методы измерения. // М.: Химия. – 1979.
191. Черникова Е. В., Юлусов В. В., Минеева К. О., Гарина Е. С., Сивцов Е. В. Контролируемый синтез сополимеров винилацетата и *n*-бутилакрилата в присутствии тритиокарбонатов в качестве агентов обратимой передачи цепи. // *Высокомолек. Соед. Сер. Б*. - 2012. - Т.54. - С. 1166-1177.
192. Черникова Е. В., Юлусов В. В., Гарина Е. С., Костина Ю. В., Бондаренко Г. Н., Николаев А. Ю. Контролируемый синтез сополимеров стирола и *n*-бутилакрилата в присутствии тритиокарбонатов в качестве агентов обратимой передачи цепи. // *Высокомолек. Соед. Сер. Б*. – 2013 -. Т. 55. - С. 442-453.
193. Chernikova E., Morozov A., Leonova E., Garina E., Golubev V., Bui Ch., Charleux B. Controlled free-radical polymerization of *n*-butyl acrylate by reversible addition-fragmentation chain transfer (RAFT) in the presence of *tert*-butyl dithiobenzoate. A kinetic study. // *Macromolecules*. - 2004. - V.37. – P. 6329-6339.
194. Голубев В. Б., Филиппов А. Н., Черникова Е. В., Coote M. L., Lin C. Y., Gryn'ova G. Использование спиновых ловушек для исследования кинетики элементарных актов псевдоживой радикальной полимеризации по механизму обратимой передачи цепи // *Высокомолек. Соед. Сер. С*. - 2011. - Т.53. - С.1180-1193.
195. Forster S., Plantenberg T. From self-organizing polymers to nanohybrid and biomaterials. // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 2002. - V.41. - P. 688–714.
196. Stadler R., Auschra C., Beckmann J., Krappe U., Voigt-Martin I., Leibler L. Morphology and thermodynamics of symmetric poly(A-block-B-block-C) triblock copolymers. // *Macromolecules*. – 1995. - V.28. - P. 3080-3091.
197. Zheng W., Wan Z. G. Morphology of ABC triblock copolymers. // *Macromolecules*. – 1995. - V.28. - P. 7215-7223.
198. Reiss G. Micellization of block copolymers. // *Prog. Polym. Sci.* – 2003. - V.28. - P. 1107-1170.
199. Fustin C. A., Abetz V., Gohy J. F. Triblock terpolymer micelles. A personal outlook. // *Eur. Phys. J.* – 2005. - V.16. - P. 291-302.

200. Duval M., Haida H., Lingelser J. P., Gallot Y. Quasi-elastic light scattering by a polystyrene-poly(methyl methacrylate) diblock copolymer solution in toluene near the overlap concentration of the copolymer chains. // *Macromolecules*. – 1991. - V.24. - P. 6867-6869.
201. Casse O., Shkilnyy A., Linders J., Mayer C., Haussinger D., Volkel A., Thunemann A.F., Dimova R., Colfen H., Meier W., Schlaad H., Taubert A. Solution behavior of double-hydrophilic block copolymers in dilute aqueous solution. // *Macromolecules*. – 2012. - V.45. - P. 4772–4777.
202. Fernandez-Garcia M., Cuervo-Rodriguez R., Madruga E. L. Synthesis, characterization, and glass transition temperature of poly(styrene-*b*-butyl methacrylate) block copolymers by stable free radical polymerization. // *J. Appl. Polym. Sci.* – 2001. - V. 82. – P. 14-21.
203. Чалых А. Е., Никулова У. В., Щербина А. А. Фазовые равновесия в системе полистирол-полибутилакрилат. // *Высокомолек. Соед. Сер. А*. – 2015. - Т.57. - С. 346 – 353.
204. Altintas O., Riazi K., Lee R., Lin C. Y., Coote M. L., Wilhelm M., Barner-Kowollik C. RAFT-based polystyrene and polyacrylate melts under thermal and mechanical stress. // *Macromolecules*. - 2013. - V.46. - P. 8079 – 8091.
205. Tsimpris, C. W., Suryanar B., Mayhan, K. G. Intrinsic viscosity-molecular weight relationship for polystyrene in N,N-dimethylformamide. // *J. Polym. Sci. Part A. Polym. Phys.* – 1972. - V.10. - P. 1837-1839.
206. Gantchev B., Mihaiiov M. Single phase polystyrene - polyacrylonitrile-dimethylformamide system studied by light scattering. // *Polym. Bull.* – 1987. - V.17. - P. 181-187.
207. Сафронов А. П., Тагер А. А., Королева Е. В. Термодинамика растворения полиакриловой кислоты в донорных и акцепторных растворителях. // *Высокомолек. Соед. Сер. Б*. – 1996. – Т.38. - С. 900 – 904.
208. Литманович Е. А., Ивлева Е. М. Проблема бимодальных распределений в методе динамического светорассеяния. Теория и эксперимент. // *Высокомолек. Соед. Сер. А*. – 2010. – Т.52. - С. 1010–1018.

209. Spsychaj T., Bohdanecký M. and Berek D. A viscometric study of solutions of poly(methyl methacrylate) and polystyrene in N,N-dimethylformamide and its mixtures with inorganic salts. // Acta Polym. – 1986. - V.37. - P. 93–96.