

На правах рукописи

Гобецкая Ольга Александровна

Радикальная фото(со)полимеризация виниловых мономеров в присутствии *бис*-(трифенилфосфино)-3,6-ди-*трет*-бутилбензосемихинона-1,2 меди(I)

02.00.06 – высокомолекулярные соединения

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени

кандидата химических наук

Нижний Новгород – 2006

Работа выполнена в Нижегородском государственном университете им. Н.И. Лобачевского на кафедре высокомолекулярных соединений и коллоидной химии химического факультета

Научный руководитель: Доктор химических наук,
профессор **Семчиков Юрий Денисович**

Официальные оппоненты: Доктор химических наук,
профессор **Троицкий Борис Борисович**

Кандидат химических наук,
Пастухов Максим Олегович

Ведущая организация: Открытое Акционерное Общество
«Дзержинское Оргстекло»

Защита состоится «27» декабря 2006 года в 15 часов на заседании диссертационного совета Д 212.166.05 по химическим наукам при Нижегородском государственном университете им. Н.И. Лобачевского по адресу: 603950, Нижний Новгород, ГСП-20, пр. Гагарина, 23, корп.2.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Нижегородского государственного университета им. Н.И. Лобачевского.

Автореферат разослан «25» ноября 2006 года.

Ученый секретарь диссертационного совета,
Доктор химических наук, профессор

Л.П. Степовик

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность проблемы. Контролируемая и в том числе псевдоживая радикальная полимеризация относится к наиболее перспективным направлениям синтеза ВМС. Методы контролируемой полимеризации позволяют синтезировать полимеры с определенной длиной цепей и низкой полидисперсностью, а в случае псевдоживой осуществлять также достаточно нетрудоемкий синтез градиентных и блок-сополимеров. Применение этих методов открывает широкие возможности макромолекулярного дизайна, позволяет получать специфические материалы с богатыми функциональными возможностями, которые в частности применяются в сфере инновационных компьютерных технологий. Псевдоживая сополимеризация – наименее изученная область рассматриваемого направления.

В последнее время развивается новый этап контролируемого синтеза – многофакторный контроль за процессом полимеризации. Так было показано, что при комбинировании псевдоживой и комплексно-радикальной полимеризации с использованием кислот Льюиса, а также фторированных спиртов возможен одновременный контроль за молекулярно-массовыми (ММ) характеристиками и стереохимией полимеров.

Цель и задачи работы. Целью настоящей работы является изучение полимеризации, статистической и блок-сополимеризации виниловых мономеров стирола (СТ), метилметакрилата (ММА), бутилметакрилата (БМА), бутилакрилата (БА), 2,2,3,3-тетрафторпропилметакрилата (ФМА), N-винилпирролидона (ВПД) в присутствии *бис*-(трифенилфосфино)-3,6-ди-*трет*-бутилбензо-семихинона-1,2 меди(I) (СХМ), и выявление признаков контроля за реакцией роста и обрыва в присутствии данного соединения.

В соответствии с поставленной целью решались следующие задачи

- Изучение (со)полимеризации указанных мономеров, анализ макромолекулярных характеристик полимеров, полученных в присутствии и отсутствии комплекса.

- Выявление возможности влияния СХМ на реакцию роста цепи путем исследования изменения микроструктуры полиметилметакрилата (ПММА) и состава сополимеров при (со)полимеризации в присутствии комплекса.
- Синтез блок-сополимеров на основе полученных в присутствии комплекса "живых" гомополимеров и изучение коллоидно-химических свойств блок-сополимеров амфифильной природы.

Объекты исследования. Продукты полимеризации, сополимеризации, блок-сополимеризации, полученные в присутствии стабильного радикала *бис*-(трифенилфосфино)-3,6-ди-*трет*-бутилбензосемихинона-1,2 меди(I).

Методы исследования. Контроль за образованием аддукта осуществляли с помощью методов УФ-спектроскопии и ЭПР-спектрометрии. Метод ЯМР-спектроскопии использовали для изучения микроструктуры ПММА. Молекулярно-массовые характеристики исследовали на гель-проникающем хроматографе. Для определения состава сополимеров использовали методы ЯМР, ИК-спектроскопии, а также модифицированный метод Кьельдаля. Топографию поверхности пленок полученных блок-сополимеров, а также смесей на их основе изучали методом атомной силовой микроскопии (AFM) в непрерывном режиме. Турбидиметрический метод применяли для определения размера частиц в эмульсии.

Научная новизна и практическая значимость

- Впервые изучено влияние семихинолятного комплекса меди(I) на радикальную (со)полимеризацию виниловых мономеров. Показано, что в случае фотополимеризации в присутствии СХМ наблюдается контроль за реакцией обрыва цепи и некоторое влияние на реакцию роста.
- В рамках метода обратимого ингибирования разработана новая методика псевдоживой радикальной полимеризации, предусматривающая фотоактивацию распада лабильной связи аддукта радикала роста со стабильным радикалом, в результате перехода $\text{Cu(I)} \rightarrow \text{Cu(II)}$. Данный переход возможен,

благодаря внутримолекулярному переносу электрона, стимулированному УФ излучением.

- Впервые определены относительные активности при сополимеризации СТ - ФМА.
- Впервые с помощью разработанной методики осуществлен синтез диблочных сополимеров: полистирол-блок-полибутилметакрилат (ПСТ-блок-ПБМА), полистирол-блок-поливинилпирролидон (ПСТ-блок-ПВПД), а также до настоящего времени неизвестного политетрафторпропилметакрилат-блок-поливинилпирролидона (ПФМА-блок-ПВПД), два последних имеют амфифильную природу. Изучены коллоидно-химические свойства блок-сополимеров винилпирролидона, показано, что они могут быть использованы, как эффективные модификаторы поверхностных свойств твердой подложки, и эмульгаторы, обеспечивающие сопряженную растворимость воды в масле (гидрофобных средах), путем образования обратных эмульсий.

На защиту выносятся положения, сформулированные в выводах.

Обоснованность и достоверность полученных результатов обеспечивалась комплексным характером выполненных экспериментальных исследований, применением современных высокоточных методов анализа, гарантированным воспроизведением результатов.

Апробация работы и публикации

По материалам диссертации опубликовано 11 работ в виде статей и тезисов докладов.

Основные результаты работы доложены на IX, XI Нижегородских сессиях молодых ученых (Н. Новгород, 2004, 2006), II Санкт-Петербургской конференции молодых ученых «Современные проблемы науки о полимерах» (С. Петербург, 2006), IX Международной конференции студентов и аспирантов «Синтез, исследование свойств, модификация и переработка высокомолекулярных соединений» (Казань, 2005), III Всероссийской Каргинской конференции (Москва, 2004 г.), на International Conference Dedicated to 50th Anniversary of

A.N. Nesmeyanov Institute of Russian Academy of Sciences. Modern trends in organoelement and polymer chemistry (Moscow, Russia, 2004), на European polymer congress (Moscow, Russia, 2005), на Международной конференции «Органическая химия от Бутлерова и Бейльштейна до современности» (С.Петербург, 2006).

Объем и структура работы

Диссертационная работа состоит из введения, трех глав и списка цитируемой литературы. Работа изложена на страницах машинописного текста и содержит 9 таблиц, 30 рисунков. Список цитируемой литературы содержит 300 наименований.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Литературный обзор

В литературном обзоре описаны три основных механизма псевдоживой радикальной полимеризации: полимеризация в присутствии стабильных радикалов, полимеризация с переносом атома галогена, полимеризация по механизму вырожденной передачи цепи. Представлена терминология, в рамках которой псевдоживым является процесс, приводящий к синтезу полимеров, способных инициировать полимеризацию новой порции мономера, при этом допускается некоторое нарушение контроля за реакцией обрыва, приводящее к ухудшению ММР характеристик образцов. Описаны основные исследования в области псевдоживой сополимеризации. Рассмотрены немногочисленные примеры реализации одновременного контроля за молекулярно-массовым распределением и микроструктурой полимера.

Экспериментальная часть

Приведены методики очистки использованных в работе мономеров, растворителей и инициатора. Полимеризацию осуществляли путем термического инициирования; и фотоиницированием при 25⁰ в присутствии аддукта низкомолекулярного радикала роста с СХМ, синтезированного при 70⁰ in situ. Кинетику полимеризации изучали дилатометрическим и гравиметрическим методами. Описаны методики физико-химических исследований (ЯМР, ИК-спек-

троскопии, AFM, турбидиметрический метод, вискозиметрический метод, метод гель-проникающей хроматографии, метод определения контактных углов смачивания).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

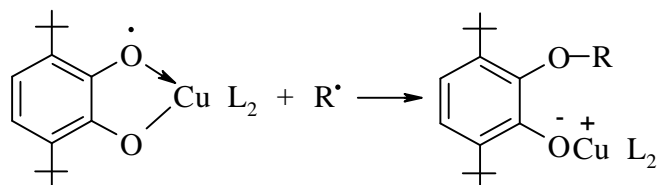
При изучении термической полимеризации СТ и БМА при 95-125⁰С в присутствии семихинолятного комплекса меди(I) было установлено, что добавление СХМ приводит к линейному росту молекулярной массы с конверсией и некоторому снижению параметра полидисперсности. Однако, в силу того, что комплекс гарантировано устойчив лишь при температуре ниже 70⁰С, полимеризация в указанных выше условиях сопровождалась побочными процессами, что неблагоприятно сказывалось на характеристиках получаемых полимеров. Учитывая вышеизложенное, а также тот факт, что СХМ поглощает в широкой области видимой УФ части спектра, был разработан вариант контролируемой радикальной полимеризации в условиях фотооблучения. На первой стадии реакционная смесь, состоящая из мономера, инициатора динитрила азоизомасляной кислоты (ДАК) и СХМ, выдерживалась при 70⁰С до окончания индукционного периода. Далее температуру снижали до 25⁰С и проводили фотополимеризацию.

На рис. 1-3 приведены данные, характеризующие процесс полимеризации в присутствии СХМ для ряда мономеров. Обращает на себя внимание влияние природы мономера на индукционный период, значение которого экспоненциально убывает с ростом резонансного параметра реакционной способности (Q) схемы Алфрея-Прайса (рис.3). Ярко выраженная чувствительность индукционного периода к природе мономера свидетельствует о преимущественном взаимодействии стабильного радикала с радикалом роста, а не с радикалом, образующимся при распаде инициатора.

Об образовании аддукта в течение индукционного периода говорит, во-первых, последовательное уменьшение сигнала ЭПР семихинолятного комплекса меди(I) до полного его исчезновения (рис.4), во-вторых, снижение интенсивности пика поглощения в области 530 нм в УФ-спектре мономерной

смеси, содержащей СХМ, при прогреве (рис.5). Первый факт свидетельствует о том, что синтезируемый аддукт имеет нерадикальную природу. Реакция ингибирования, приводящая к его образованию, может быть представлена в двух вариантах. Присоединение возможно непосредственно по кислородцентрированному радикалу комплекса схема 1(а), а также к углеродцентрированному стабильному радикалу комплекса по схеме 1(б).

(а)



(б)

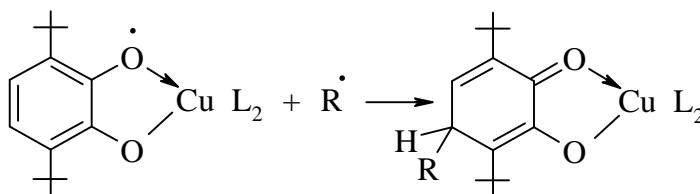


Схема.1. Ингибирование радикальной полимеризации

(а) кислородцентрированным (б) углеродцентрированным радикалом семихинолятного комплекса меди(II).

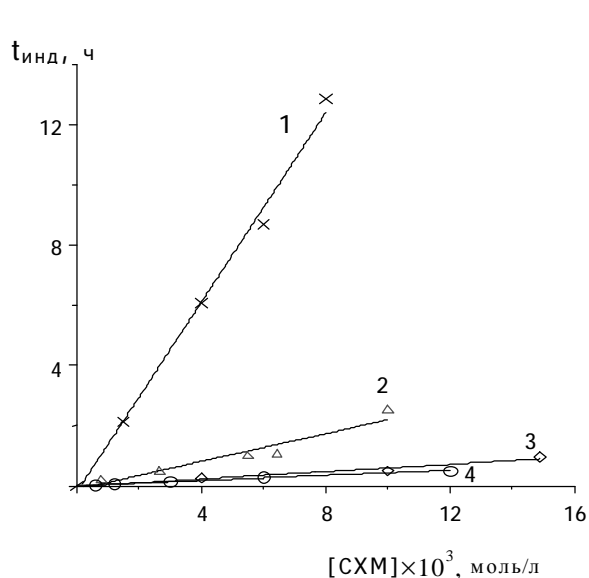


Рис. 1. Зависимость индукционного периода от концентрации СХМ при полимеризации ВПД (1), СТ (2), БМА (3), ММА (4).
 $T=70^{\circ}\text{C}$, $[\text{ДАК}]=10^{-2}$ моль/л.

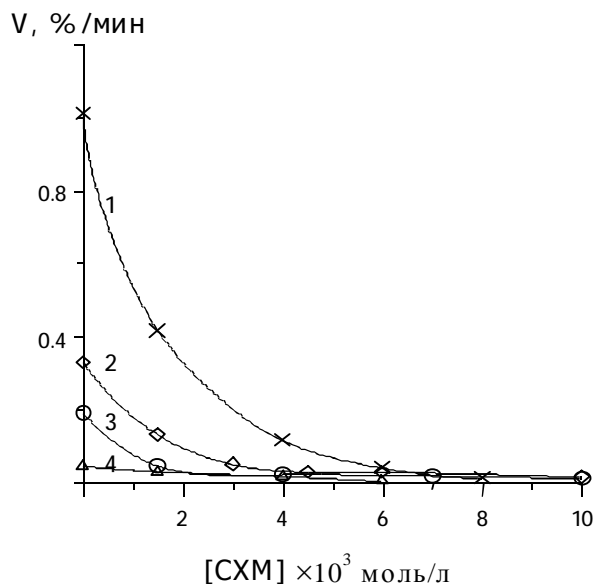


Рис. 2. Зависимость скорости фотополимеризации ВПД (1), БМА (2), ММА (3), СТ (4) от концентрации СХМ.
 $[\text{ДАК}]=10^{-2}$ моль/л, $T=25^{\circ}\text{C}$, УФ

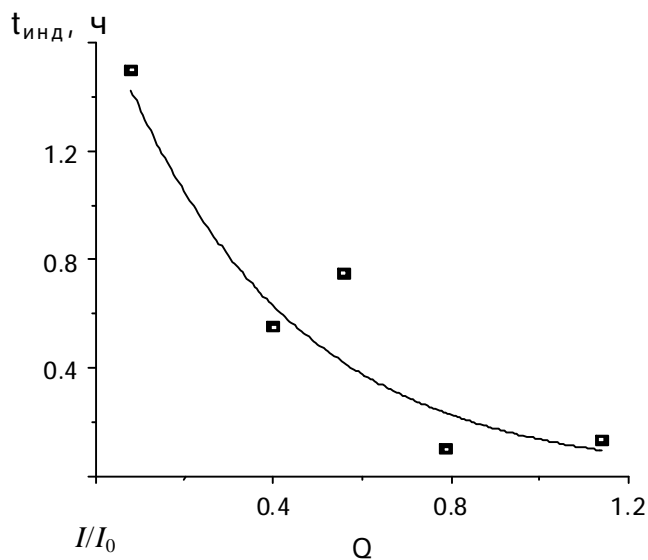


Рис. 3. Корреляция индукционного периода с параметром Q реакционной способности мономера. $[СХМ]=1.5 \times 10^{-3}$ моль/л, $[ДАК]=10^{-2}$ моль/л, $T=70^{\circ}C$.

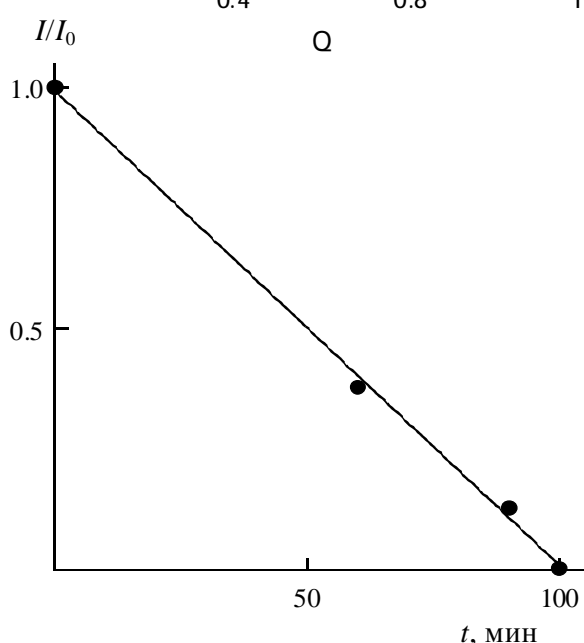
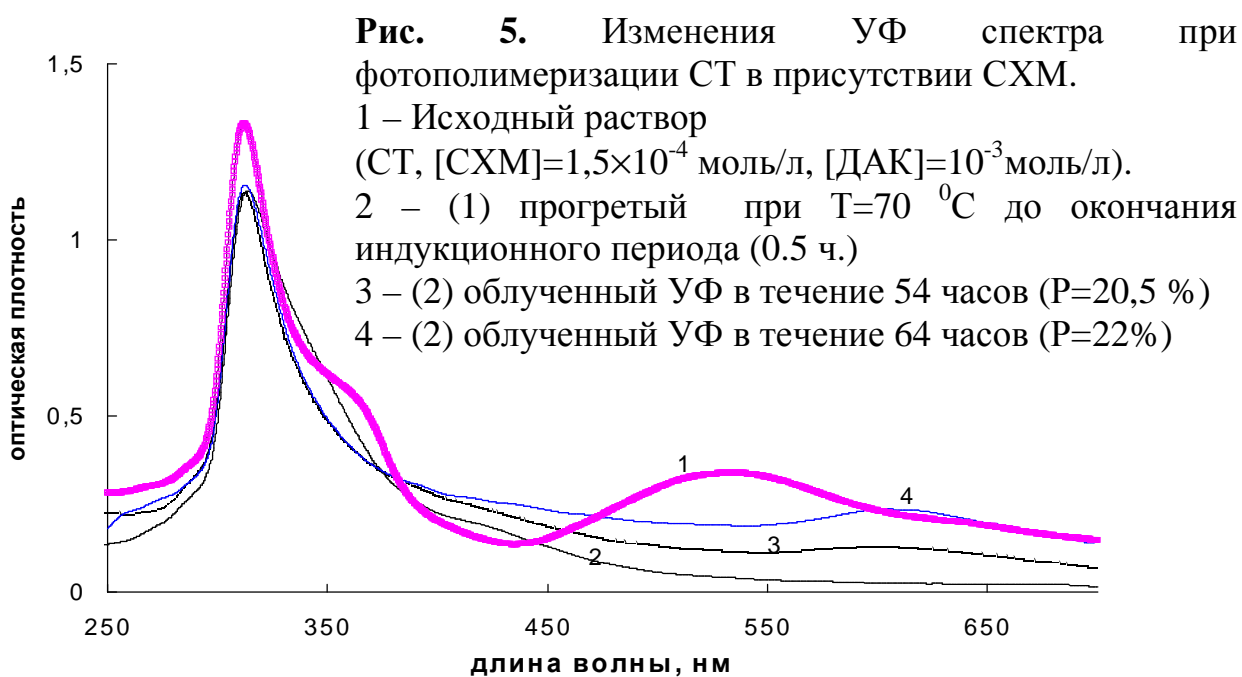


Рис. 4. Изменение относительной интенсивности сигнала ЭПР СХМ в растворе СТ за время индукционного периода. $[СХМ]=6.7 \times 10^{-3}$ моль/л, $[ДАК]=10^{-2}$ моль/л, $T=70^{\circ}C$.



Основным признаком контролируемой радикальной полимеризации является наличие прямолинейных зависимостей конверсии в логарифмических координатах от времени и среднечисловой молекулярной массы от конверсии. В случае фотополимеризации ВПД, БМА, ММА, ФМА а также сополимеризации СТ с ФМА первый признак имеет место, тогда как для СТ, в области умеренных конверсий наблюдается затухание процесса (рис.6). Зависимости среднечисловой молекулярной массы от конверсии для ПБМА, ПММА, ПФМА, ПСТ и поли(СТ-стат-ФМА) близки к линейным (рис.7). Однако они не исходят из начала координат, как это характерно для идеальных примеров псевдоживой полимеризации, величина первой "ступеньки" (M_{n0}) зависит от природы, а значит и реакционной способности растущего макрорадикала, что для полиметакрилатов можно наглядно представить графиком зависимости M_{n0} от резонансного параметра Q , чем выше активность макрорадикала, тем закономерно большее число звеньев присоединяется до первого акта обрыва.

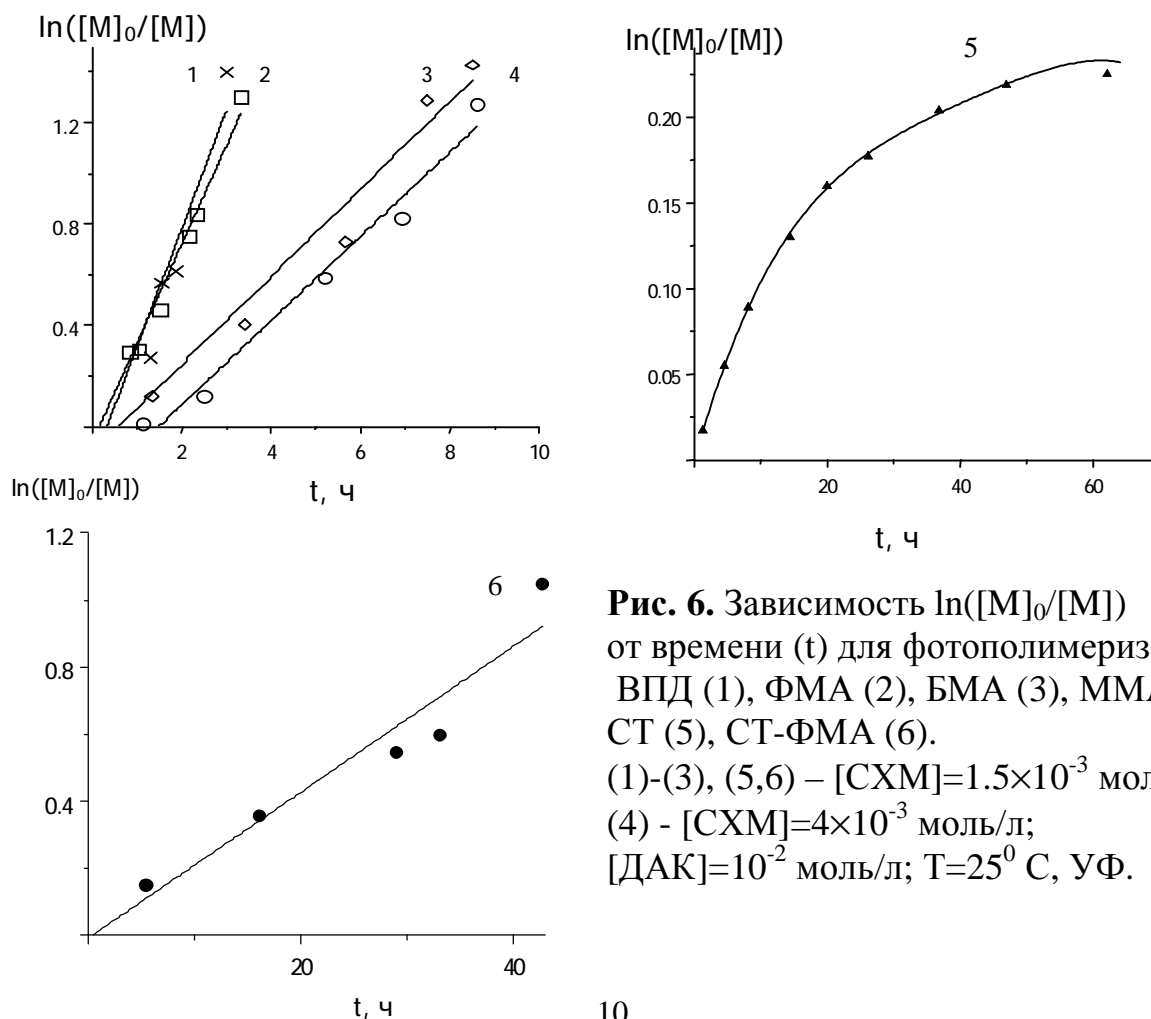


Рис. 6. Зависимость $\ln([M]_0/[M])$ от времени (t) для фотополимеризации ВПД (1), ФМА (2), БМА (3), ММА (4), СТ (5), СТ-ФМА (6).
 (1)-(3), (5,6) – $[СХМ]=1.5 \times 10^{-3}$ моль/л;
 (4) - $[СХМ]=4 \times 10^{-3}$ моль/л;
 $[ДАК]=10^{-2}$ моль/л; $T=25^0$ С, УФ.

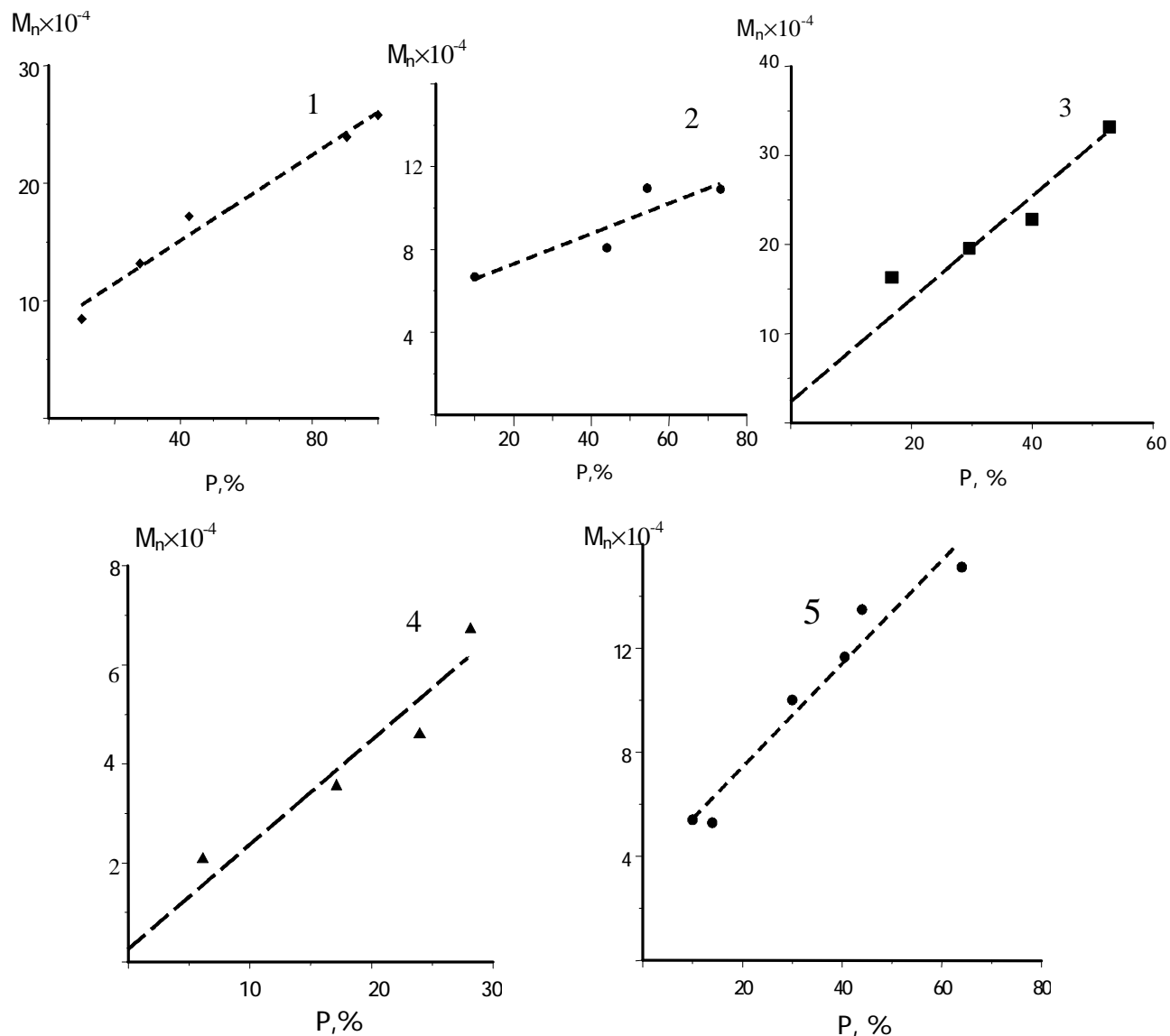


Рис. 7. Зависимость среднечисловой молекулярной массы от конверсии для фотополимеризации ММА (1), БМА (2), ФМА (3), СТ (4), СТ-ФМА (5). (1,3-5)– $[СХМ]=1,5 \times 10^{-3}$ моль/л., (2) – $[СХМ]=4 \times 10^{-3}$ моль/л, $[ДАК]=10^{-2}$ моль/л; $T=25^{\circ}C$, УФ.

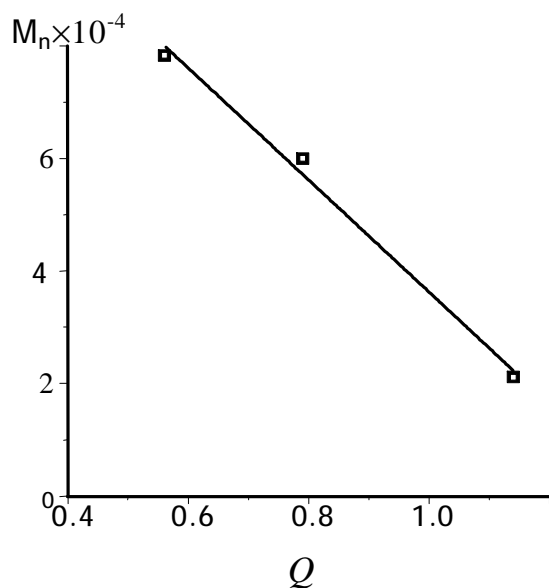


Рис. 8. Зависимость величины первой «ступеньки» M_{n0} от параметра Q реакционной способности мономера для полиметакрилатов.

ММ характеристики представлены в табл. 1. Показатели полидисперсности для образцов, полученных в присутствии СХМ и УФ облучении заметно ниже аналогичных, синтезированных обычной радикальной полимеризацией табл. 1.

Влияние семихинолятного комплекса меди(I) на реакцию роста цепи

Влияние какого-либо фактора на константу роста полимеризации можно оценить путем непосредственного ее измерения, а также изучением изменения тактичности полимеров, и определения относительных активностей мономеров. Влияние СХМ на тактичность макромолекулы изучали на примере ПММА, синтезированного в присутствии указанного комплекса. Известно, что триадный состав ПММА, полученного методом свободнорадикальной полимеризации, заметно зависит от температуры синтеза и подчиняется статистике Бернулли, поэтому полимеры синтезировали при разных температурах. Из табл. 2 видно, что при фотополимеризации ММА СХМ оказывает некоторое влияние на тактичность ПММА.

При сополимеризации СТ с ФМА, ММА, БМА, БА и ВПД относительные активности электроноакцепторных сомономеров (r_2) зависят от условий проведения сополимеризации и наличия семихинолятного комплекса в системе, наиболее отчетливо это проявляется в случае сополимеризации СТ – БМА и СТ – ФМА табл.3. На рис.9 отражено изменение активностей при добавлении в систему СХМ для сополимеризации СТ - метакрилат в виде отношения $r_2(0)/r_2(\text{СХМ})$, где $r_2(0)$ – относительная активность второго сомономера в отсутствии СХМ, $r_2(\text{СХМ})$ – относительная активность второго сомономера в присутствии комплекса. Как видно из рисунка изменение активностей второго сомономера ($r_2(0)/r_2(\text{СХМ})$) линейно зависит от параметров реакционной способности Q_{02} , e_{02} . Причем влияние СХМ ярче выражено при фотополимеризации, что говорит о более эффективном участии семихинолятного комплекса в реакции роста цепи в условиях фотооблучения. Этот результат является обобщенным свидетельством влияния семихинолятного комплекса меди на константу роста при сополимеризации.

Таблица 1.

Молекулярно-массовые характеристики (со)полимеров, полученных в условиях термического и фотоиницирования в присутствии СХМ. [ДАК]= 10^{-2} моль/л.

* УФ-облучение, **молярная доля ФМА=0.5

Мономер	T, °C	[СХМ]×10 ³ моль/л	Конверсия %	M _n ×10 ⁻⁴	M _w ×10 ⁻⁴	M _w / M _n
ММА	25*	0	10	9.4	40.7	4.3
		1.5		8.2	16.8	2.0
		10.0		3.8	7.0	1.8
БМА	70	0	10	26.7	62.7	2.3
		1.5		30.4	61.4	2.0
		0		8.8	18.1	2.1
	25*	1.5		8.6	13.7	1.6
		3.0		6.6	9.2	1.4
		0		18	51.2	102.3
ФМА	70	1.5	19	22.2	46.5	2.0
		25*	1.5	17	16.3	26.7
	СТ	25*	0	20	6.0	14.3
			6	2.4	3.2	1.3
1.5			24	4.6	7.5	1.6
			28	6.7	10.4	1.5
СТ-ФМА**	70	0	7	16.9	30.8	1.8
				8.1	18.1	2.2
	25*	1.5		5.4	7.7	1.4
			30	10.0	14.2	1.4

Таблица 2.

Триадный состав ПММА, полученного радикальной полимеризацией в различных условиях. [ДАК] = 1×10^{-2} моль/л. * УФ-облучение

Примечание. В числителе – теоретические данные, в знаменателе – экспериментальные.

Условия полимеризации		Доли триад, %		
T, °C	[СХМ]×10 ³ , моль/л.	изо-	синдио-	гетеро-
70	1.2	6.7/6.8	54.7/54.7	38.6/38.5
25*	1.2	4.4/3.6	62.4/65.6	33.2/30.8
	4.0	4.4/2.9	62.4/68.7	33.2/28.4

Таблица.3.

Относительные активности мономеров (r_1 и r_2) при сополимеризации СТ(M_1) с различными мономерами(M_2). $[ДАК] = 10^{-2}$ моль/л

M_2	Условия	$[СХМ] \times 10^3$, моль/л	r_1	r_2	e_2	Q_2
ФМА	70°	0	0.30	0.38	0.67	1.14
		1.5	0.18	0.31	0.90	
	УФ, 25°	1.5	0.19	0.23	0.97	
ММА	70°	0	0.47	0.45	0.45	0.79
		1.5	0.53	0.50	0.35	
	УФ, 25°	1.5	0.47	0.44	0.46	
БМА	70°	0	0.67	0.34	0.41	0.56
		1.5	0.41	0.39	0.55	
	УФ, 25°	1.5	1.00	1.00	0.80	
БА	70°	0	0.88	0.21	0.50	0.40
	УФ, 25°	1.5	0.93	0.14	0.63	
ВПД	70°	0	10.80	0.09	-0.63	0.08
		1.5	11.60	0.05	-0.06	
	УФ, 25°	1.5	6.54	0.04	0.54	

Еще более определенно указывает на это влияние данные по изменению значения параметра e_2 , характеризующего полярность двойной связи молекулы второго мономера и соответствующего радикала роста. Из табл. 3 видно, что при сополимеризации в присутствии СХМ значение e_2 , как правило, возрастает (максимально при УФ облучении), что в рамках комплексно-радикальной сополимеризации трактуется, как результат донорно-акцепторного взаимодействия. В данном случае оно может осуществляться посредством атомов кислорода карбонильной группы (донора) и атома меди СХМ (акцептора).

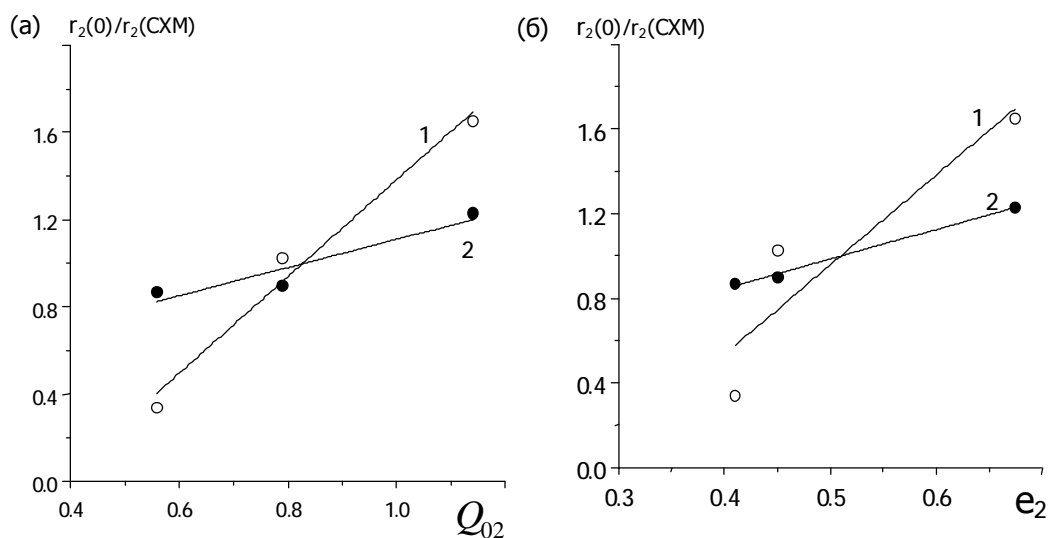


Рис. 9. Корреляция $r_2(0)/r_2(\text{CXM})$ с параметрами реакционной способности Q (а) и e_2 (б); $[\text{CXM}] = 1.5 \times 10^{-3}$ моль/л; 1 – $T = 25^\circ\text{C}$, УФ; 2 – $T = 70^\circ\text{C}$

Таким образом полимеризация виниловых мономеров в присутствии семихинолятного комплекса меди(I) в условиях фотооблучения обладает признаками контроля за реакцией обрыва, и некоторого влияния на реакцию роста цепи. Как весьма существенный следует также отметить тот факт, что скорость фотополимеризации в присутствии СХМ практически не зависит от температуры синтеза, в отличие от фотополимеризации в отсутствие комплекса, что было показано на примере ММА рис.10. Это свидетельствует об определяющем влиянии УФ облучения в активации аддукта в условиях фотополимеризации.

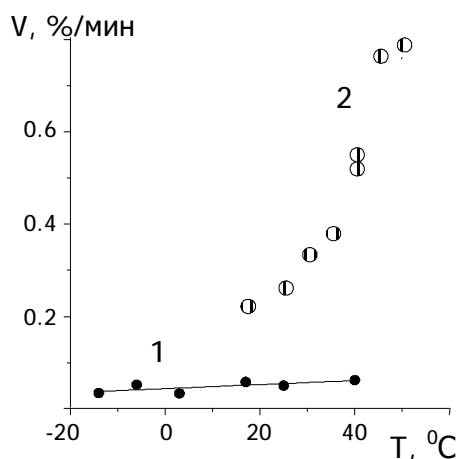


Рис. 10. Зависимость скорости фотополимеризации ММА от температуры синтеза. $[\text{ДАК}] = 10^{-2}$ моль/л; (1) - $[\text{CXM}] = 4 \times 10^{-3}$ моль/л, (2) - $[\text{CXM}] = 0$ моль/л.

Как уже упоминалось, влияние семихинолятного комплекса меди на реакцию роста цепи может быть связано с образованием донорно-акцепторных комплексов СХМ с растущими макроцепями. Такое взаимодействие возможно

лишь при переходе $\text{Cu(I)} \rightarrow \text{Cu(II)}$, так как в этом случае координационное число атома меди возрастает. Такой переход индуцируется поглощением кванта света, что приводит к образованию катехолатного дианиона и радикала, который реагирует с молекулами окружения, наращивая материальную цепь; при этом дианион оказывается координационно-связанным с предконцевым или концевым звеном, что стерически наиболее благоприятно. Затем неустойчивый катехолатный анион претерпевает спонтанный внутримолекулярный перенос электрона, сопровождаемый переходом $\text{Cu(II)} \rightarrow \text{Cu(I)}$. Растущий макрорадикал, вследствие достаточной легкости внутримолекулярного переноса электрона, характерного для данного типа соединений, способен соединяться как с углеродцентрированным возбужденным семихинолятным радикалом схема 2(а), так и с кислородцентрированным радикалом исходного комплекса схема 2.(б), в последнем случае эфирные группы мономерных звеньев, находятся в непосредственной близости к атому металла, что благоприятствует донорно-акцепторному взаимодействию.

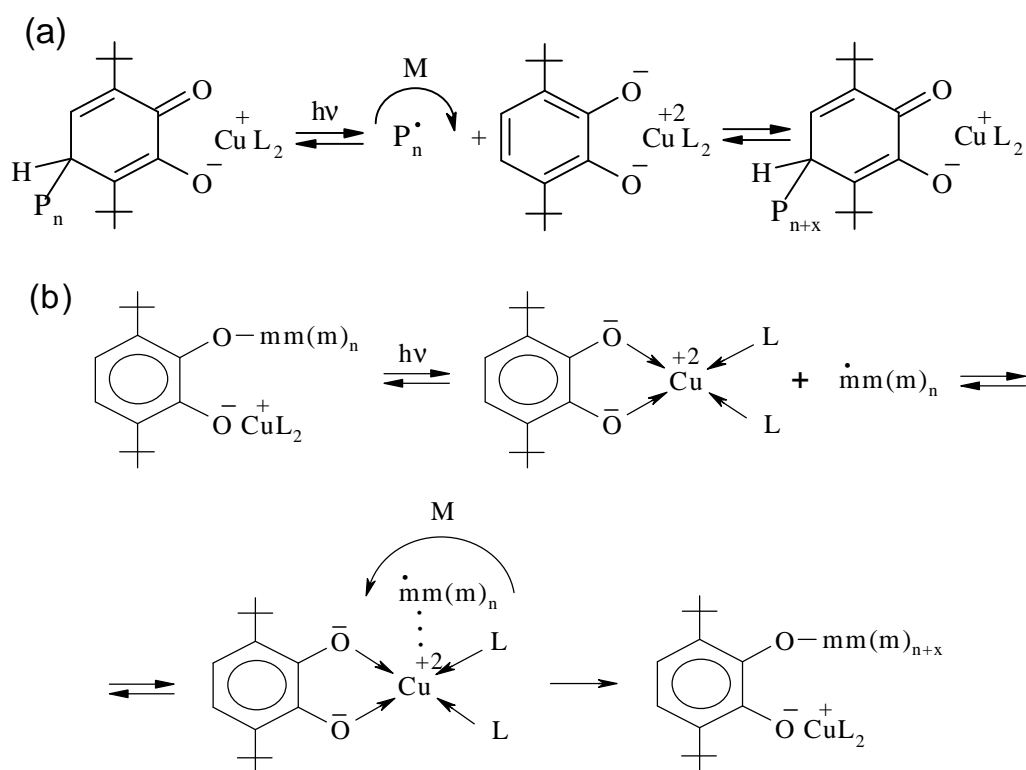


Схема.2. Реакция роста цепи через образование (б) углеродцентрированного, (а) кислородцентрированного аддукта x – число молекул мономера, присоединившихся к радикалу роста за время жизни катехолатного дианиона.

Синтез блок-сополимеров на основе полимеров, полученных фотополимеризацией в присутствии СХМ

Возможность получения блок-сополимеров методом обратимого ингибирования вытекает из самой природы псевдоживого процесса. Механизм псевдоживого роста предполагает, что выделенный на любой стадии полимер может снова инициировать полимеризацию новой порции мономера. В случае использования на первой и второй стадии разных мономеров, образуется блок-сополимер.

Как следует из табл.4, полимеры, полученные фотополимеризацией в присутствии семихинолятного комплекса, способны инициировать полимеризацию собственного мономера, о чем говорит увеличение среднечисловой молекулярной массы продукта по сравнению с исходным макроинициатором.

Таблица 4.

Значения ММ и показателей полидисперсности макроинициаторов и продуктов полимеризации.

$\omega_{\text{макроиниц}}=5\%$ (по массе); 25⁰С, УФ.

Образец	Средние ММ		M_w/M_n	Р, %
	$M_n \times 10^{-4}$	$M_w \times 10^{-4}$		
ПСТ	5.0	7.7	1.5	23
ПСТ-СТ	9.3	21.2	2.27	7.0
ПММА	8.2	16.8	2.0	10
ПММА-ММА	11.1	22.8	2.1	15
ПФМА	33.2	76.9	2.3	57
ПФМА-ФМА	237.3	275.1	1.2	16

Однако наибольший интерес представляет получение диблочных сополимеров, с отличными по своей природе блоками. Так был синтезирован блок-сополимер ПСТ-блок-ПБМА. В результате избирательной экстракции было установлено, что образец на 68% состоял из блок-сополимера, оставшиеся 32% принадлежали ПБМА, ПСТ в образце обнаружено не было. Конверсионные кривые и результаты изучения ММ характеристик представлены на рис.11. Конверсия в логарифмических координатах линейно зависит от времени, ММР

характеризуется бимодальным распределением. С использованием УФ-детектора было зафиксировано наличие звеньев стирола во фракциях, соответствующих обеим модам. Наличие звеньев стирола в высокомолекулярной фракции достоверно указывает на образование блок-сополимера путем контролируемого роста цепи по схеме 2. Присутствие стирола в низкомолекулярной фракции не согласуется с результатами фракционирования образца, из которых следует, что весь исходный ПС является активным. Мы полагаем, что существование стирола в этой фракции обусловлено образованием блок-сополимера в результате вытеснения СХМ из аддукта на конце цепи низкомолекулярными радикалами роста БМА, образующимися вследствие фотоинициирования. Процесс можно представить схемой 3. Вероятно этот же процесс вытеснения является причиной затухания фотополимеризации СТ в присутствии комплекса, о чем свидетельствует рис.5.

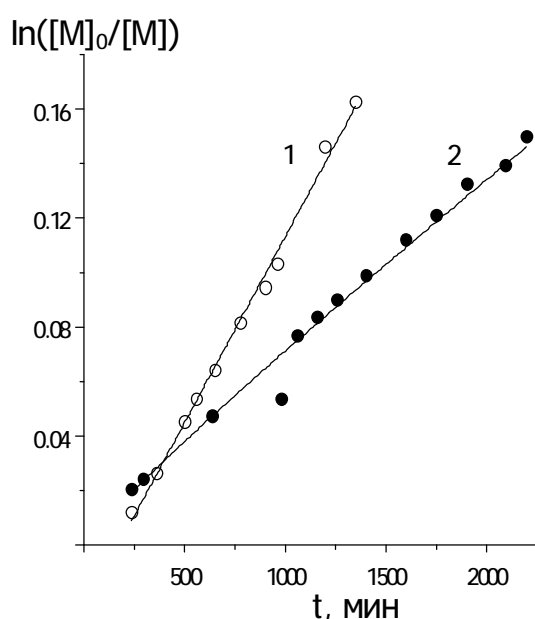


Рис. 11. Зависимость $\ln([M]_0/[M])$ от времени при полимеризации БМА, инициируемого макроинициатором ПСТ; УФ, $T=25^\circ\text{C}$;
 (1) - $\omega(\text{ПСТ})=5\%$; (2) - $\omega(\text{ПСТ})=3.6\%$
 $[M]_0, [M]$ – начальная и текущая концентрации БМА.

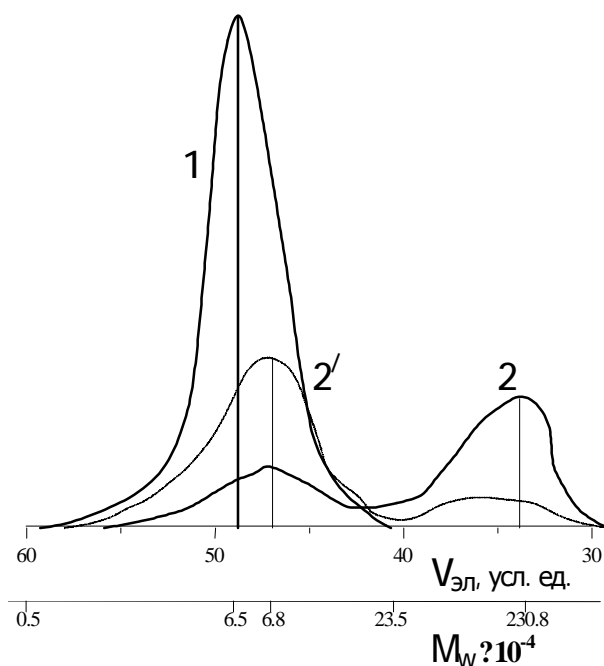


Рис. 12. Гель-хроматограммы макроинициатора ПСТ, полученного в присутствии СХМ (1) и образца блок-сополимеризации ПСТ-блок-ПБМА (2, 2').
 2 – рефрактометрический, 2' - УФ-детектор

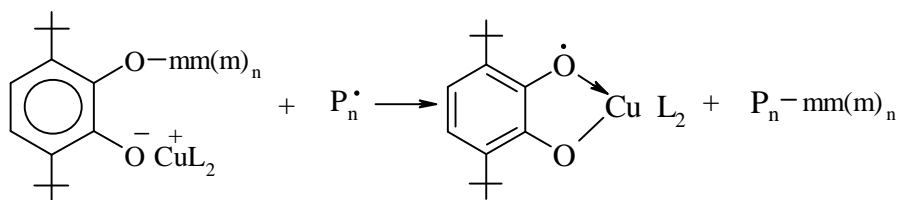


Схема 3. Реакция вытеснения радикалом роста семихинолятного комплекса меди(I) из аддукта

Подобным методом были также синтезированы блок-сополимеры СТ и ФМА с неактивным водорастворимым мономером ВПД, в силу амфифильной природы подобные блок-сополимеры, представляют несомненный практический интерес. Конверсионные кривые также имеют линейный характер рис.13. Результаты по избирательной экстракции представлены в табл.5

Таблица 5

Результаты избирательного экстрагирования блок-сополимеров ВПД

№	Фракция	Выход, %
1	ПСТ-блок-ПВПД	66.9
	ПСТ	2.3
	ПВПД	30.8
2	ПФМА-блок-ПВПД	39.7
	ПФМА	0.3
	ПВПД	60.0

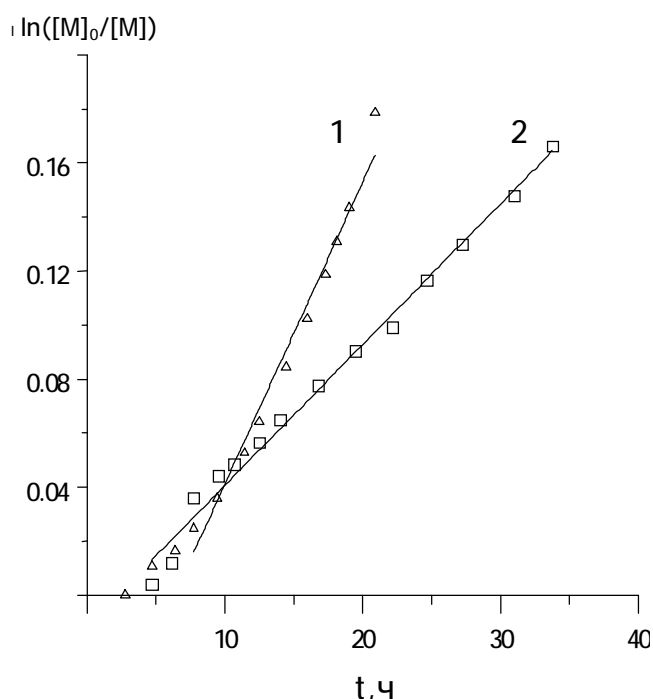


Рис. 13. Зависимость $\ln([M]_0/[M])$ от времени для фотополимеризации ВПД, инициируемого макроинициатором 1- ПСТ, 2- ПФПМА от времени; УФ, $T=25^{\circ}\text{C}$, $\omega(\text{макро.ин.})=5\%$; $[M]_0$, $[M]$ - исходная и текущая концентрации ВПД, моль/л.

Известно, что надмолекулярная структура блок-сополимеров и гомо-полимеров сильно отличается, особенно это относится к амфифильным блок-сополимерам. Поэтому наглядным доказательством образования блок-сополимеров послужили результаты по изучению топографии поверхности пленок образцов выделенных блок-сополимеров ПСТ-блок-ПВПД и смесей гомополимеров соответствующего состава методом сканирующей зондовой микроскопии. Как видно из рис. 14 топографии смесей (б, г), образцов блок-сополимеризации (а, в) и выделенного блок-сополимера (д) имеют между собою значительные отличия.

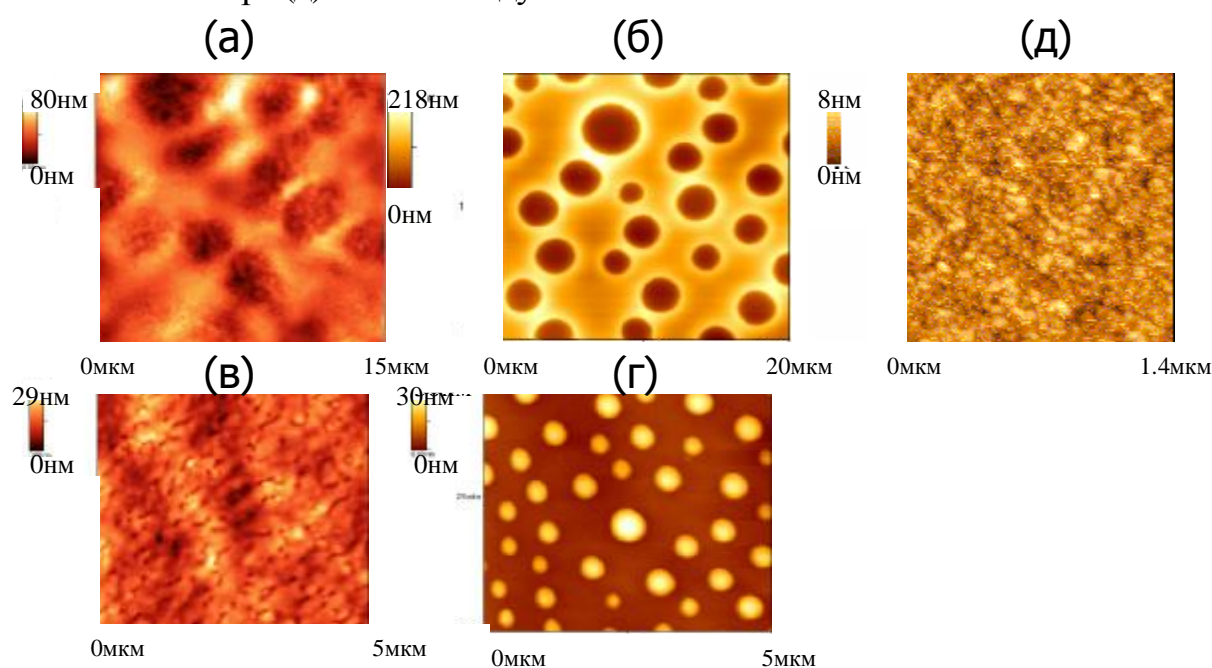


Рис. 14. Топография поверхности пленок продукта блок-сополимеризации состава (а) 0.5 ПСТ–0.5 ПВПД, (в) 0.25ПСТ–0.75 ПВПД; (б, г) смесей гомополимеров аналогичного состава; (д) блок-сополимера ПСТ-блок-ПВПД состава 0.35ПСТ–0.65 ПВПД.

Представляло интерес изучение поверхностно-активных свойств амфифильных блок-сополимеров. С этой целью были проведены два эксперимента. Образец блок-сополимеризации ПСТ-блок-ПВПД, растворимый в хлороформе, был апробирован в качестве эмульгатора при создании обратной эмульсии хлороформ-вода. Также методом смачивания была показана возможность модификации твердой поверхности с помощью выделенных амфифильных блок-сополимеров, результаты представлены в табл.6. Гидрофильная кремниевая под-

ложка за счет ориентации молекул блок-сополимера гидрофильными блоками ВПД к подложке, а углеводородных “хвостов” ПСТ к воздуху гидрофобизируется, и контактный угол натекания при смачивании пленки из блок-сополимера водой становится близким углу смачивания для пленок ПСТ и ПФМА. Значение краевого угла натекания для механических смесей не совпадают с данными для блок-сополимеров. Таким образом, результаты по изучению смачиваемости выделенных образцов и аналогичных по составу механических смесей свидетельствуют о том, что первые действительно являются блок-сополимерами и могут успешно применяться в качестве модификаторов твердой поверхности.

<i>Смачиваемая поверхность</i>	$q_{нат}(H_2O) \pm 1^0$
<i>Кремниевая подложка</i>	54
ПСТ-блок-ПВПД	76
ПФМА-блок-ПВПД	92
ПСТ	76
ПФМА	91
ПВПД	Впитывается пленкой
ПСТ - ПВПД	14
ПФМА - ПВПД	54

Таблица 6.
Результаты избирательного экстрагирования блок-сополимеров ВПД.

Выводы

1. Разработан новый способ проведения псевдоживой радикальной полимеризации виниловых мономеров в рамках механизма обратимого ингибирования с использованием бис - (трифенилфосфино)-3,6-ди-трет-бутилбензосемихинона-1,2 меди(I) в качестве стабильного радикала, при 25⁰С и УФ облучении.
2. При фотополимеризации БМА, ММА, ФМА, СТ при 25⁰ и УФ-облучении в присутствии аддукта СХМ с указанными мономерами, полученных полимеризационным методом при 70⁰, выполняются основные признаки псевдоживой полимеризации

- линейные или близкие к ней зависимости $\ln([M]_0/[M])$ и M_n от конверсии
 - меньшее значение параметра полидисперсности M_w/M_n , по сравнению с полимеризацией в тех же условиях но без СХМ
 - инициирование вторичной полимеризации полимерами, полученными фотополимеризацией в присутствии комплекса.
3. При получении аддуктов СХМ методом ингибированной полимеризации, обнаружено, что время индукционного периода закономерно связано со значением реакционного параметра Q мономера. Это указывает на преимущественное взаимодействие ингибитора (СХМ) с низкомолекулярными радикалами роста.
 4. Показано, что семихинолятный комплекс меди(I) оказывает определенное влияние на реакцию роста цепи, о чем свидетельствуют результаты по изучению микроструктуры ПММА, а также сополимеризации (мет)акрилатов и ВПД со СТ(M_1). Степень изменения относительных активностей мономеров закономерно зависит от их природы (значений исходных параметров Q и e). Характер изменения параметра e_2 указывает на донорно-акцепторное взаимодействие радикалов роста с СХМ.
 5. На примере фотополимеризации ММА, установлено, что в присутствии СХМ, скорость практически не зависит от температуры синтеза, что свидетельствует о решающем значении УФ облучения в активации аддукта СХМ- P_n в условиях фотополимеризации. Предложена схема процесса, согласно которой активация (диссоциация) аддукта СХМ с радикалом роста происходит в результате фотостимулированного перехода $Cu(I)-Cu(II)$, сопровождаемого внутримолекулярным переносом электрона.
 6. Осуществлена вторичная фотополимеризация ММА, СТ, ФМА. В последнем случае получен полимер с узким ММР $M_w/M_n=1.2$. Путем вторичной полимеризации на активных полимерах ПСТ, ПФМА, содержащих на концах маромолекул СХМ, получены блок-сополимеры

ПСТ-блок-ПБМА, и амфифильные - ПСТ-блок-ПВПД, ПФМА-блок-ПВПД. Блок-сополимер ВПД с ПФМА до настоящего момента радикальной полимеризацией получен не был.

7. Изучены коллоидно-химические свойства амфифильных блок-сополимеров, показана возможность модификации свойств поверхности при использовании синтезированных блок-сополимеров, а также создания обратных эмульсий на их основе.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ ДИССЕРТАЦИОННОЙ РАБОТЫ ИЗЛОЖЕНЫ В СЛЕДУЮЩИХ ПУБЛИКАЦИЯХ

1. **Шаменкова О.А.**, Копылова Н.А., Семчиков Ю.Д., Курский Ю.А., Черкасов В.К., Абакумов Г.А. Контролируемая фото(со)полимеризация виниловых мономеров в присутствии *бис*-(трифенилфосфино)-3,6-ди-*трет*-бутилбензосемихинона-1,2 меди(I) // Высомолек. соед. - 2005. - Т. 47., № 11. - С. 2045-2049.
2. **Шаменкова О.А.**, Мокеева Л.К., Копылова Н.А. Синтез амфифильных блок-сополимеров полистирол-*блок*-поливинилпирролидон на основе активного полистирола // Журн. прикл. химии. - 2006.- Т. 79, вып. 3. – С. 455-459.
3. **Шаменкова О. А.**, Некоркина И.В., Копылова Н.А., Семчиков Ю.Д. Особенности сополимеризации виниловых мономеров в присутствии семихинолятного комплекса меди(I)// Вестник ННГУ. – 2006. – вып. 1(5). – С. 125-131.
4. **Шаменкова О.А.**, Копылова Н.А., Спириин С.Г., Семчиков Ю.Д. Влияние *бис*-(трифенилфосфино)-3,6-ди-*трет*-бутилбензосемихинона-1,2 меди (I) на (со)полимеризацию стирола и бутилметакрилата// III Всеросс. Каргинская. конф.: Тез. докл., Москва, 2004 г. - С.164.
5. **Шаменкова О.А.**, Копылова Н.А., Семчиков Ю.Д. Контролируемая фото- и термосополимеризация стирола и *n*-бутилметакрилата в присутствии семихинолятного комплекса меди(I) // IX Нижегородской сессии молодых ученых.: Тез. докл., Дзержинск, 2004. - С. 45-46.

6. **Shamenkova O.A.**, Semchikov Yu.D., Kopylova N.A., Zelentsova N.V. Controlled radical photo(co)polymerization in the presence of copper(I)-semiquinone complex // International Conference Dedicated to 50th Anniversary of A.N. Nesmeyanov Institute of Russian Academy of Sciences. Modern trends in organoelement and polymer chemistry.: Thes. rep., Moscow, Russia, 2004. - P.82.
7. **Шаменкова О.А.**, Некоркина И.В. Влияние семихинолятного комплекса меди(I) на радикальную сополимеризацию стирола и метилметакрилата в различных условиях // IX Международной конференции студентов и аспирантов. Синтез, исследование свойств, модификация и переработка высокомолекулярных соединений.: Тез. док., Казань, 2005. – С.32.
8. **Shamenkova O.A.**, Copper(I)-semiquinone complex is a new agent of controlled radical photo-(co)polymerization // European polymer congress.: Thes. rep., Moscow, Russia, 2005. – P1.4-44.
9. **Шаменкова О.А.**, Некоркина И.В., Ступин П.А. Влияние семихинолятного комплекса меди(I) на радикальную (co)полимеризацию метакрилатов // II Санкт-Петербургской конференции молодых ученых. «Современные проблемы науки о полимерах».: Тез. док., С. Петербург, 2006. - С.44.
10. **Шаменкова О.А.**, Васильев С.А., Смирнов О.А. Семихинолятный комплекс меди(I), как агент контролируемой радикальной полимеризации // 11-й Нижегородской сессии молодых ученых (физика, химия, медицина, биология).: Тез. док., Н. Новгород, 2006. – С.61.
11. **Шаменкова О.А.**, Копылова Н.А., Зеленцова Н.В., Семчиков Ю.Д. Фотоиндуцированный контроль за реакцией роста цепи в присутствии семихинолятного комплекса меди(I) при (co)полимеризации (мет)акрилатов // Международная конференция «Органическая химия от Бутлерова и Бейльштейна до современности»: Тез. док., С.Петербург, 2006. - С. 799-780.