

На правах рукописи

Минеева Ксения Олеговна

**Сополимеры стирола и акриловой кислоты: контролируемый синтез под
действием тритиокарбонатов и свойства сополимеров**

02.00.06 – Высокомолекулярные соединения,
химические науки

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени

кандидата химических наук

Москва – 2022

Работа выполнена в лаборатории полимеризационных процессов на кафедре высокомолекулярных соединений Химического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова

Научный руководитель: **Черникова Елена Вячеславовна**
доктор химических наук

Официальные оппоненты: **Бадамшина Эльмира Рашатовна**
доктор химических наук, профессор,
ФГБУН Институт проблем физической химии
Российской академии наук (ИПФХ РАН),
заместитель директора

Бермешев Максим Владимирович
доктор химических наук, ФГБУН Ордена
Трудового Красного Знамени Институт
нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева
Российской академии наук (ИНХС РАН),
заведующий лабораторией

Кузнецов Александр Алексеевич
доктор химических наук, профессор, ФГБУН
Институт синтетических полимерных материалов
им. Н.С. Ениколопова Российской академии наук
(ИСПМ РАН), лаборатория №3 (термостойких
термопластов), заведующий лабораторией

Защита диссертации состоится 22 июня 2022 г. в 12.00 на заседании диссертационного совета МГУ.02.10 Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова по адресу: 119991, Москва, Ленинские горы, МГУ имени М.В.Ломоносова, д. 1, стр. 40, Лабораторный корпус «А», кафедра высокомолекулярных соединений, ауд. 501

Е-mail: dolgova2003@mail.ru (Долгова А.А., ученый секретарь диссертационного совета МГУ.02.10), komineyeva@ya.ru (Минеева К.О., соискатель).

С диссертацией можно ознакомиться в отделе диссертаций научной библиотеки МГУ имени М.В. Ломоносова (Ломоносовский просп., д. 27) и на сайте ИАС «ИСТИНА»: <https://istina.msu.ru/dissertations/455543878/>

Автореферат разослан ____ мая 2022 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета МГУ.02.10,
кандидат химических наук

А.А. Долгова

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. В последние десятилетия наблюдается бурное развитие ряда направлений полимерной химии, позволяющих получать функциональные макромолекулы сложной архитектуры и строго заданного молекулярного строения. Особое место среди них занимает радикальная полимеризация с обратимой деактивацией цепи, которая, в отличие от ионной полимеризации охватывает более широкий круг виниловых мономеров. Синтез полимеров сложной архитектуры в большинстве случаев является достаточно трудоемким и имеет скорее академическое, а не прикладное значение. Вместе с тем контролируемый синтез более простых структур – линейных сополимеров с необходимым распределением звеньев в цепи – способен решить многие практические задачи и обеспечить получение полимеров с нужным комплексом свойств. Свойства сополимеров одного состава, но с разной последовательностью звеньев в цепи, обычно существенно различаются. Это часто проявляется в разной способности к микрофазовому разделению в блоке или самоорганизации в растворе, различию в температурных интервалах стеклования и т.д. Кроме того, такие сополимеры могут представлять собой заготовки для конструирования макромолекул более сложной архитектуры, например, разных вариантов привитых сополимеров или мультиблок-сополимеров.

В этой связи разработка способов изменения микроструктуры цепи сополимеров в ходе их синтеза с целью получения широкого ряда продуктов с разными физико-химическими свойствами является актуальной задачей.

Степень разработанности темы. К моменту постановки настоящей работы начались активные исследования в области получения сополимеров с точно заданным молекулярным строением, включая контролируемое распределение звеньев в цепи. С этой целью наиболее активно использовали два варианта радикальной полимеризации с обратимой деактивацией цепи – полимеризацию с переносом атома и полимеризацию с обратимой передачей цепи (ОПЦ) по механизму присоединения–фрагментации. Развитие этого направления оказалось сконцентрировано в основном на синтезе мультиблок-сополимеров, а также чередующихся и периодических сополимеров стирола или других виниловых мономеров с замещенными малеимидами или малеиновым ангидридом. Значительно меньше внимания уделялось систематическому анализу контролируемого синтеза градиентных, статистических, блок-градиентных и блок-статистических сополимеров, для которых существует больше возможностей для изменения состава макромолекул вдоль цепи и, соответственно, их свойств. Такие работы известны, но они носят разрозненный характер, поскольку описывают или разные методы полимеризации с обратимой деактивацией цепи для одной пары мономеров, или разные пары мономеров, запolyмеризованных одним методом. Систематических исследований контролируемого синтеза сополимеров разной микроструктуры на примере одной

мономерной пары и одного метода и сравнительного изучения их свойств к моменту постановки работы в литературе не описано.

В любой сополимеризации последовательность включения мономеров в макромолекулу задается на стадии роста цепи и определяется константами сополимеризации (r_1 , r_2) и соотношением мономеров в смеси. Отсюда следует вывод о том, что в радикальной сополимеризации с обратимой деактивацией цепи, в которой «оживление» макромолекул происходит достаточно часто, контролировать микроструктуру цепи можно, изменяя направленным образом: 1) состав мономерной смеси в ходе синтеза; 2) относительную активность мономеров в сополимеризации. В результате такого воздействия можно получить статистические, градиентные и блок-сополимеры разного строения. Если первый подход часто использовали для разных мономерных пар, то второй к моменту постановки работы для радикальной полимеризации с обратимой деактивацией цепи практически не был описан.

Цель настоящей работы заключалась в разработке методов контролируемого синтеза сополимеров стирола и акриловой кислоты (АК) с разной последовательностью звеньев в цепи (статистических, градиентных, блок-статистических, блок-градиентных) в условиях ОПЦ-полимеризации под действием симметричных тритиокарбонатов и изучении влияния микроструктуры цепи сополимеров на их свойства.

Классическая радикальная сополимеризация этой мономерной пары известна и характеризуется наличием эффекта избирательной сольватации активного центра (bootstrap эффект), проявляющегося в изменении эффективных (относительных) констант сополимеризации в зависимости от условий реакции.

Для достижения поставленной цели требовалось решить следующие **задачи**:

- 1) изучить закономерности образования сополимеров стирола и акриловой кислоты в присутствии низкомолекулярного тритиокарбоната в растворителях разной полярности;
- 2) изучить закономерности образования сополимеров стирола и акриловой кислоты под действием полимерных агентов обратимой передачи цепи в зависимости от их, полярности, молекулярной массы (ММ) и полярности растворителя и оценить «дальнодействие» эффекта избирательной сольватации (bootstrap эффекта);
- 3) синтезировать сополимеры стирола и акриловой кислоты при разных способах введения мономеров в синтез;
- 4) изучить свойства синтезированных сополимеров в пленках и растворе и установить корреляцию между микроструктурой цепи и свойствами сополимеров;
- 5) определить возможности использования сополимеров стирола и акриловой кислоты в качестве стабилизаторов и агентов обратимой передачи цепи в гетерофазной полимеризации.

Объекты исследования включают мономеры – стирол и акриловую кислоту, ОПЦ-агенты – дибензилтритиокарбонат (**БТК**, $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{--SC(=S)S--CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$), (полистирол)тритиокарбонат (**ПСТК**, ПС--SC(=S)S--ПС), (полиакриловая кислота)тритиокарбонат (**ПАКТК**, ПАК--SC(=S)S--ПАК) и сополимеры разного состава с тритиокарбонатной группой $\text{П(АК-со-стирол)--SC(=S)S--П(АК-со-стирол)}$.

Научная новизна.

Впервые установлено влияние полярности полимерного ОПЦ-агента и его молекулярной массы на относительную активность стирола и акриловой кислоты в сополимеризации в полярном и малополярном растворителе.

Впервые показано, что при радикальной ОПЦ-сополимеризации стирола и акриловой кислоты можно получить из одной мономерной смеси широкий спектр продуктов с узким ММР и разной микроструктурой цепи, варьируя полярность растворителя, полимерного ОПЦ-агента, способ введения мономеров в синтез.

Амфифильные сополимеры стирола и акриловой кислоты с молярным содержанием стирола менее 10 % впервые были применены в качестве стабилизаторов дисперсионной полимеризации бутилакрилата для синтеза устойчивых дисперсий блок-сополимерных частиц.

Теоретическая значимость работы обоснована тем, что: доказано влияние 1) полярности растворителя; 2) полярности ОПЦ-агента; 3) концентрации ОПЦ-агента и/или молекулярной массы полимерного ОПЦ-агента; 4) способа введения мономеров в синтез на состав образующихся сополимеров. Это позволило найти условия и синтезировать широкий спектр амфифильных сополимеров стирола и акриловой кислоты разного строения (статистических, градиентных, блочных и их сочетания) с узким молекулярно-массовым распределением и заданной молекулярной массой. Полученные результаты важны для разработки теоретических основ синтеза сополимеров с регулируемой последовательностью мономерных звеньев в цепи.

Практическая значимость работы заключается в разработке методов получения сополимеров разной микроструктуры из мономерной смеси одного состава. Предложенный подход может быть распространен на другие пары мономеров. Это открывает широкие перспективы для создания новых функциональных сополимеров с заданным комплексом свойств. Амфифильные сополимеры стирола и акриловой кислоты с малым содержанием стирола могут быть использованы как эффективные стабилизаторы для гетерофазной полимеризации. Блок-статистические и блок-градиентные сополимеры можно применять для создания функциональных покрытий, свойства которых можно варьировать путем выбора состава концевых и центрального блоков.

Методология и методы исследования базировались на комплексном подходе к решению поставленных в диссертации задач, заключающемся в исследовании закономерностей ОПЦ-сополимеризации стирола и акриловой кислоты в растворителях разной полярности, ОПЦ-агентах разной полярности и молекулярной

массы, дозированном введении мономеров в синтез путем анализа кинетики сополимеризации, состава сополимеров и их молекулярно-массовых характеристик, а также в изучении свойств образующихся сополимеров с использованием современных экспериментальных методов исследования. В работе применяли следующие методы исследования: гель-проникающая хроматография (ГПХ), динамическое рассеяние света (ДРС), атомно-силовая микроскопия (АСМ), ИК-спектроскопия, турбидиметрия, кондуктометрия.

На защиту выносятся следующие положения.

1. Закономерности образования сополимеров стирола и акриловой кислоты под действием третиокарбонатов в зависимости от полярности растворителя – N,N-диметилформамид- полностью и 1,4-диоксана.
2. Полярность полимерного ОПЦ-агента и его молекулярная масса влияют на микроструктуру образующихся сополимеров
3. Способ введения акриловой кислоты в полимеризацию стирола под действием третиокарбоната и закономерности образования сополимеров стирола и акриловой кислоты.
4. Физико-химические свойства синтезированных статистических, градиентных и блочных сополимеров в растворе и пленках.
5. Сополимеры стирола и акриловой кислоты являются стабилизаторами гетерофазной полимеризации.

Личное участие автора заключалось в непосредственном участии во всех этапах работы – от постановки задачи, планирования и выполнения экспериментов до обсуждения и оформления полученных результатов, в подготовке публикаций по теме выполненного исследования и участии в тематических конференциях.

Степень достоверности и апробация результатов. Достоверность полученных результатов подтверждена тем, что работа выполнена на высоком экспериментальном уровне с использованием современных подходов и методов: ГПХ, ДРС, ИК-спектроскопия, АСМ. Результаты работы были представлены на Международной научной конференции студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов-2017», «Ломоносов-2018», «Ломоносов-2020» и «Ломоносов-2021», Всероссийская Каргинская конференция «Полимеры-2017» и «Полимеры-2020», 9th International IUPAC Symposium Molecular Mobility and Order in Polymer Systems (Saint Petersburg, 2017), 13th, 14th, 15th International Saint-Petersburg Conference of Young Scientists “Modern Problems of Polymer Science” (Saint Petersburg, 2017, 2018, 2019), Baltic Polymer Symposium 2018 (Latvia).

Публикации. По теме диссертации опубликовано 5 статей в рецензируемых научных изданиях, рекомендованных для защиты в диссертационном совете МГУ по специальности 02.00.06 – Высокомолекулярные соединения, химические науки и индексируемых в международных базах данных (Web of Science, Scopus), а также 15 тезисов докладов на всероссийских и международных конференциях.

Структура и объем работы.

Диссертация работа состоит из введения, обзора литературы, экспериментальной части, обсуждения результатов, заключения, выводов и списка цитируемой литературы (244 наименований). Работа изложена на 148 страницах, содержит 57 рисунков, 15 таблиц.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **введении** дана общая характеристика работы, обоснована актуальность научного направления, практическая и теоретическая значимость и новизна полученных результатов, указаны цель и задачи диссертационной работы, сформулирована основная цель исследования, представлена методология диссертационного исследования, сформулированы положения, выносимые на защиту, степень достоверности и апробация результатов.

Глава 1 является **обзором литературы**, в котором рассмотрены современные подходы к синтезу сополимеров с регулируемой последовательностью звеньев в цепи и проанализировано влияние микроструктуры цепи сополимеров на их свойства. На основании литературных данных сделан выбор объектов исследования и определены конкретные задачи работы.

Глава 2 – **экспериментальная часть**, в которой описаны исходные вещества и способы их очистки, методики проведения сополимеризации и описание использованных в работе физико-химических методов исследования синтезированных сополимеров.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Глава 3¹ описывает **результаты и их обсуждение** и состоит из двух основных частей. В первой части обобщены все исследования, посвященные закономерностям образования сополимеров стирола и акриловой кислоты в условиях ОПЦ-процесса. Во второй части обсуждаются свойства синтезированных сополимеров разной микроструктуры и их применение в гетерофазной полимеризации в качестве стабилизаторов.

3.1. Контролируемый синтез сополимеров стирола и акриловой кислоты разной микроструктуры

В классической радикальной сополимеризации разнополярных мономеров наблюдается bootstrap эффект, основанный на изменении локальной концентрации мономеров около активного центра по сравнению с их средней концентрацией в объеме в зависимости от полярности растворителя и, как следствие, изменении относительной активности мономеров. В результате, применяя растворители разной

¹ Автор выражает благодарность к.х.н. Серхачевой Н.С. за помощь в постановке экспериментов по гетерофазной полимеризации; к.х.н. Томсу Р.В. за помощь в постановке экспериментов по сополимеризации с регулируемой скоростью введения мономеров; д.х.н. Зайцеву С.Д. и д.х.н. Лысенко Е.А. за помощь в обсуждении результатов.

полярности, можно получить на начальных конверсиях сополимеры различного состава. В данной работе мы осуществили сополимеризацию малополярного стирола и полярной акриловой кислоты по ОПЦ-механизму, используя 1,4-диоксан ($\epsilon = 2.2$) и ДМФА ($\epsilon = 36.7$) в качестве растворителей. Мы ожидали, что bootstrap эффект проявится в условиях ОПЦ-сополимеризации и позволит получить сополимеры разной микроструктуры за счет изменения относительных активностей мономеров и «оживления» макромолекул в ходе полимеризации. Последнее достигается за счет протекания последовательных реакций обратимой передачи цепи и участия «оживших» макрорадикалов в реакции роста цепи до момента их взаимодействия с ОПЦ-агентом (Схема 1). Для эффективных ОПЦ-агентов характерно многократное повторение актов ОПЦ и роста цепи, что приводит к росту ММ полимеров в течение полимеризации и сужению их ММР.

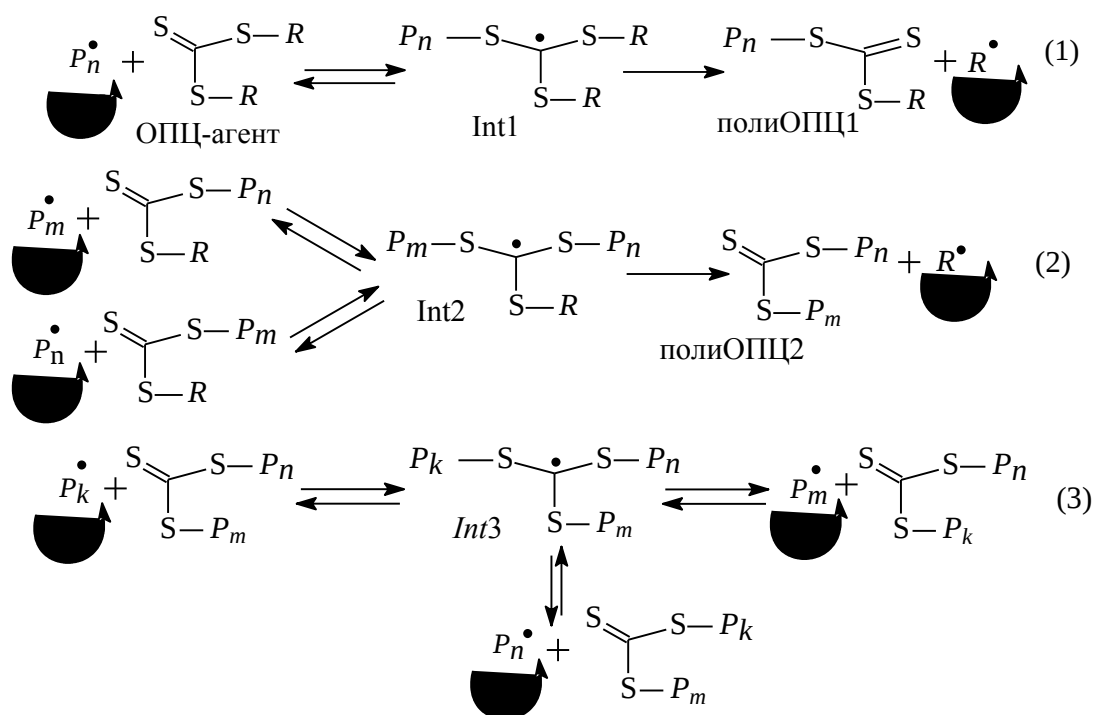


Схема 1. Механизм ОПЦ-полимеризации с участием тритиокарбонатов

3.1.1. Сополимеризация стирола и акриловой кислоты в растворителях разной полярности в присутствии дибензилтритиокарбоната

Влияние полярности среды на относительную активность мономеров вначале было изучено на примере ОПЦ-сополимеризации стирола и АК в присутствии БТК. Действительно, при одинаковом составе мономерной смеси конверсия мономеров увеличивается при переходе от ДМФА к реакции в массе и при замене ДМФА на 1,4-диоксан, а также с увеличением доли АК в мономерной смеси (рис. 1).

Состав сополимеров, полученных в разных растворителях, различается (рис. 2а), что обусловлено отличием в активности стирола и АК (рис. 2б, табл. 1). Незначительное изменение среднего состава сополимера в ходе сополимеризации указывает на образование **статистических сополимеров** в выбранных условиях синтеза. Стоит отметить, что с уменьшением концентрации БТК, т.е. с ростом ММ

сополимера, состав сополимера и активности мономеров также изменяются (в 1,4-диоксане при $[БТК]_0 = 6 \times 10^{-3}$ и 10^{-1} моль/л для $f_{AK} = 0.7$ $F_{AK} = 0.68$ и 0.3). Это коррелирует с влиянием ММ сополимера на активности мономеров в «классическом» bootstrap эффекте.

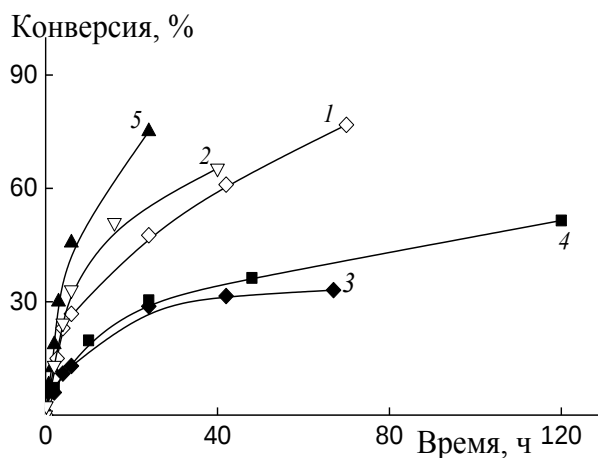


Рисунок 1. Кинетические кривые сополимеризации АК и стирола в присутствии БТК и ДАК при 80°C, $[ДАК]_0 = 10^{-3}$ моль/л, $[БТК]_0 = 6 \times 10^{-3}$ моль/л в массе (1), 1,4-диоксане (2) и ДМФА (3 – 5): $f_{AK} = 0.15$ (1, 3), 0.50 (2, 4) и 0.90 (5); $[AK]_0/[растворитель]_0 = 1/3$ мол. % (2 – 4), 1/1.6 (5).

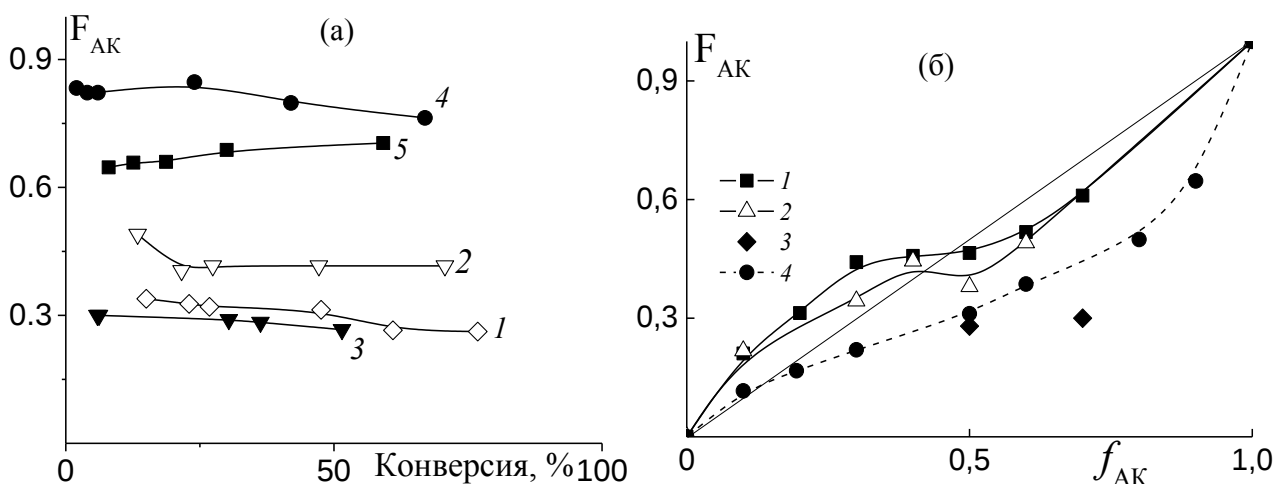


Рисунок 2. (а) Зависимость мольной доли АК в сополимере, F_{AK} от конверсии мономеров (АК и стирола) для сополимеризации в массе (1), 1,4-диоксане (2) и ДМФА (3 – 5): $f_{AK} = 0.15$ (1, 3), 0.50 (2, 5) и 0.90 (4); (б) диаграмма составов сополимеров стирола и АК, полученных при концентрации БТК 6×10^{-3} (1, 4), 10^{-2} (2) и 10^{-1} моль/л (3) в 1,4-диоксане (1,3,5) и ДМФА (2,4).

Таблица 1. Константы сополимеризации стирола ($r_{\text{стирол}}$) и АК (r_{AK})

Растворитель	$[БТК]$, моль/л	r_{AK}	$r_{\text{стирол}}$
ДМФА	6×10^{-3}	0.08 ± 0.01	0.85 ± 0.03
1,4-Диоксан	6×10^{-3}	0.23 ± 0.05	0.32 ± 0.03
	1×10^{-2}	0.01 ± 0.04	0.26 ± 0.01

При этом в исследуемых системах реализуется ОПЦ-механизм, что подтверждается линейным ростом среднечисловой молекулярной массы M_n с

увеличением конверсии мономеров (рис. 3) и низкими значениями дисперсности $D = M_w/M_n = 1.2 - 1.4$ сополимеров.

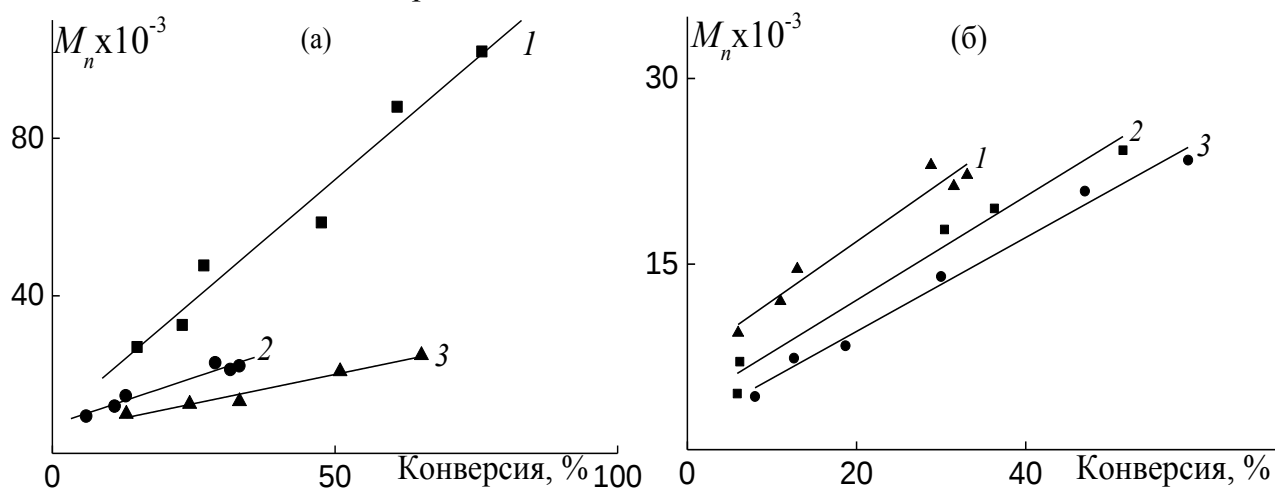


Рисунок 3. Зависимости среднечисловой молекулярной массы M_n сополимеров от конверсии мономеров, образующихся при сополимеризации АК и стирола под действием БТК: (а) $f_{AK} = 0.15$ (1, 2) и 0.50 (3), среда: в массе (1), ДМФА (2) и 1,4-диоксане (3); (б) в ДМФА, $f_{AK} = 0.15$ (1), 0.50 (2) и 0.90 (3).

Таким образом, ОПЦ-сополимеризация стирола и АК в присутствии БТК позволяет получать сополимеры с узким ММР разного состава из одной мономерной смеси путем варьирования полярности растворителя.

3.1.2. Непрерывная и полунепрерывная сополимеризация стирола и акриловой кислоты в присутствии дибензилтретиокарбоната

Существует и другой способ регулировать микроструктуру цепи в радикальной полимеризации с обратимой деактивацией цепи, основанный на введении мономеров в синтез с заданной скоростью. Применение этого подхода к ОПЦ-сополимеризации стирола и АК позволяет получить широкий спектр продуктов – от статистических и градиентных до блок-градиентных.

Таблица 2. Способ введения АК в ОПЦ-полимеризацию стирола, $[ДАК] = 10^{-3}$ моль/л, $[БТК] = 6 \times 10^{-3}$ моль/л, $f_{AK} = 0.50$.

№	Введение АК		Примечание
	Способ	Скорость, мл/ч	
1	Одновременно со стиролом	-	-
2	Непрерывно	1.3	АК вводят в течение 8 ч
3	Непрерывно	2.3	АК вводят в течение первых 4 ч реакции
4	Непрерывно	0.7	АК вводят в течение 8 ч; добавляют половину от начального количества АК
5	Полунепрерывно	2.3	АК вводят в течение последних 4 ч реакции
6	Полунепрерывно	2.3	АК вводят через 2 ч после начала полимеризации стирола в течении 4 ч

Поскольку стирол полимеризуется гораздо медленнее, чем АК, то для реализации синтеза мы выбрали следующие условия: стирол, БТК, ДАК и 1,4-диоксан загружались сразу, а АК вводили в реакцию определенным образом (табл. 2).

Независимо от способа и скорости введения АК в сополимеризацию, во всех случаях реализуется ОПЦ-механизм, что подтверждается линейным ростом M_n сополимеров и их невысокой дисперсностью $\bar{D}$ (рис. 4).

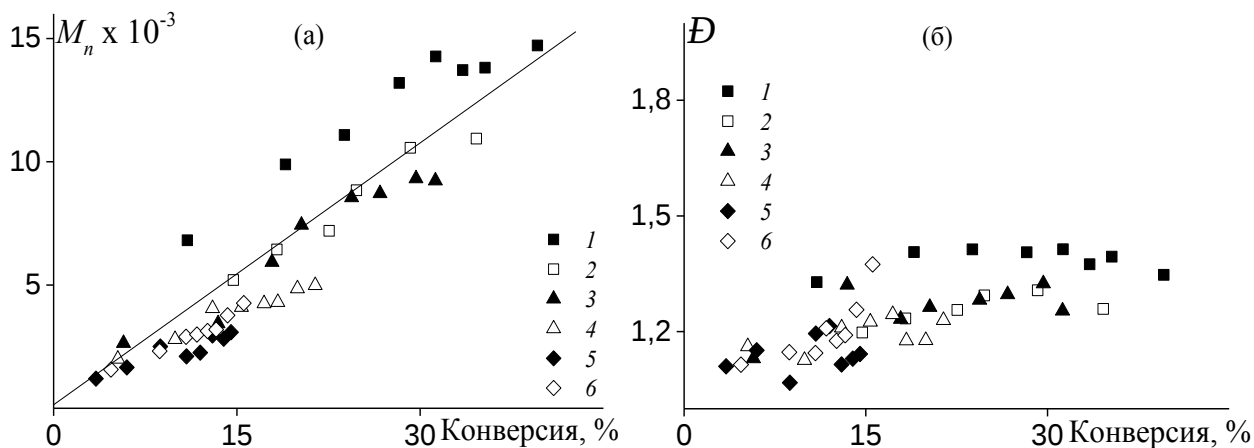


Рисунок 4. Зависимости (а) M_n и (б) $\bar{D}$ от конверсии мономеров при ОПЦ-сополимеризации стирола и АК с разными способами введения АК в сополимеризацию. Нумерация зависимостей соответствует обозначению систем в таблице 3.

При одновременной загрузке мономеров система идентична описанном выше, при непрерывной – ожидается образование градиентного сополимера, степень градиента которого будет зависеть от скорости введения АК, а при полунепрерывной – блок-статистического или блок-градиентного сополимера.

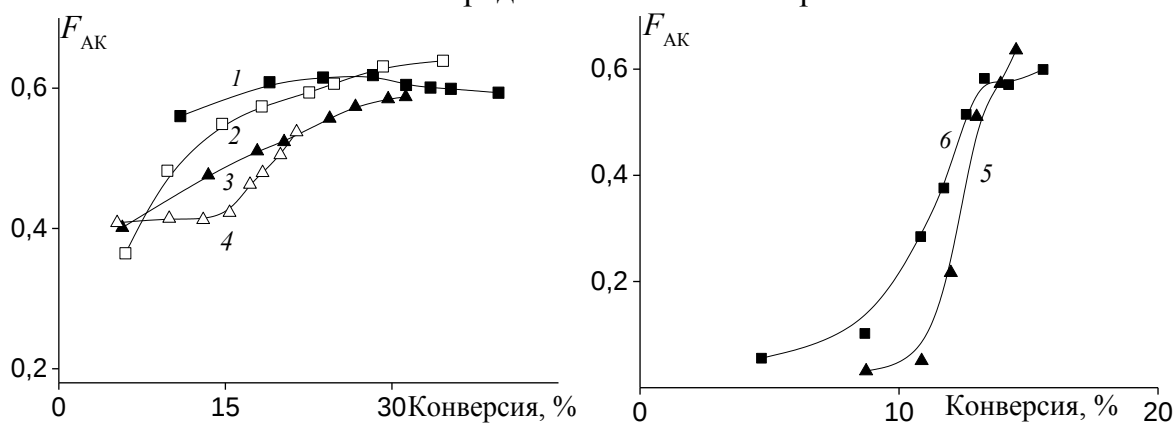


Рисунок 5. Зависимость среднего состава сополимера от конверсии мономеров при ОПЦ-сополимеризации стирола и АК с разными способами введения АК в сополимеризацию. Нумерация кривых соответствует обозначению систем в таблице 2.

Действительно, для опытов 2 и 3 (табл. 2) состав сополимера непрерывно растет в ходе процесса (рис. 5), доказывая образование *градиентных сополимеров*. В опытах 4 – 6 состав сополимера не изменяется до конверсии 10 – 15 %, а затем мольная доля АК резко увеличивается. Поскольку в синтезе используется симметричный третиокарбонат, обеспечивающий рост макромолекулы в две стороны

из ее центра в оба конца, то это приводит к образованию *блок-градиентных сополимеров* с разной степенью градиента в центральном блоке в зависимости от скорости нарастания доли АК в сополимере.

3.1.3. Сополимеризация стирола и акриловой кислоты с участием полимерных агентов обратимой передачи цепи

Переход от низкомолекулярного к полимерному ОПЦ-агенту позволяет осуществить синтез блок-сополимеров, содержащих блоки как гомополимеров, так и сополимеров. Можно предположить, что (со)полимеры разного состава, полученные под действием БТК и используемые в качестве ОПЦ-агентов, также могут оказывать влияние на состав «растущих» на них сополимеров за счет проявления bootstrap эффекта. Для проверки этого соображения были синтезированы три типа полимерных ОПЦ-агентов: гомополимеры на основе полистирола (ПС) и полиакриловой кислоты (ПАК) и сополимеры разных составов, содержащие тритиокарбонатную группу, характеристики некоторых из них приведены в таблице 3.

Таблица 3. Условия синтеза и молекулярно-массовые характеристики синтезированных полиОПЦ-агентов

мономер	полиОПЦ-агент	[ДАК], моль/л	[БТК], моль/л	M_n	$\bar{D}$
Стирол	ПСТК	1×10^{-2}	0.21	4100	1.22
АК	ПАКТК	1×10^{-3}	0.11	8900	1.34
Стирол/АК	А ($F_{AK} = 84.0\%$)	1×10^{-3}	0.1	7100	1.22
	В ($F_{AK} = 44.7\%$)	6×10^{-3}		7800	1.25
	С ($F_{AK} = 24.9\%$)	1×10^{-2}		8100	1.24

Конверсия мономеров зависит от состава мономерной смеси, полярности, как полимерного ОПЦ-агента, так и растворителя: начальная скорость сополимеризации тем выше, чем больше АК в мономерной смеси, больше стирола содержится в полимерном ОПЦ-агенте и при использовании менее полярного растворителя (рис. 6).

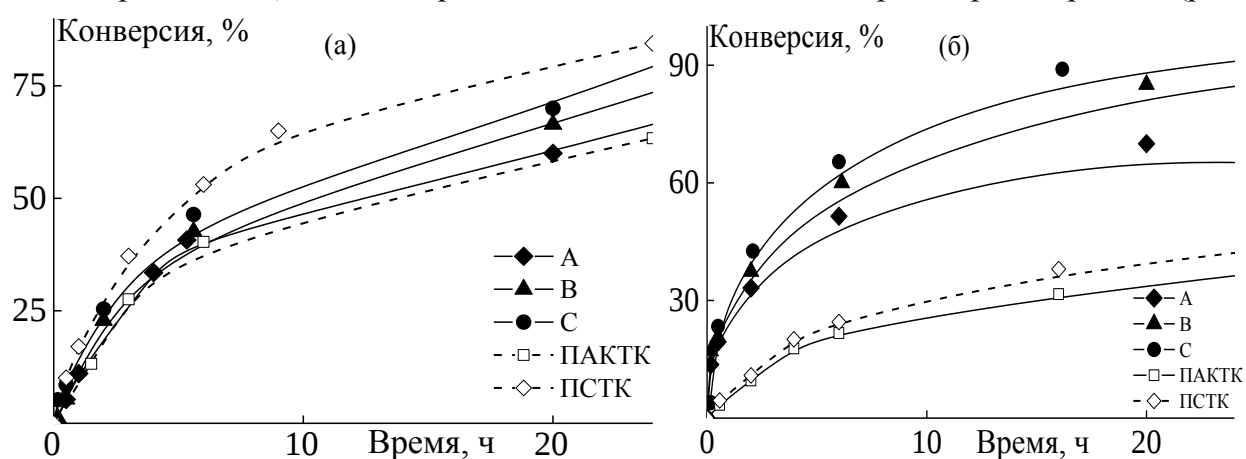


Рисунок 6. Зависимость конверсии от времени для сополимеризации стирола и АК при 80 °С, $[ДАК] = 10^{-3}$ моль/л, $[полиОПЦ] = 6 \times 10^{-3}$ моль/л: (а) в ДМФА под действием полимерных ОПЦ-агентов, $f_{AK} = 0.90$; (б) в 1,4-диоксане под действием полимерных ОПЦ-агентов $f_{AK} = 0.90$ (А – С) и 0.50 (ПАКТК и PSTК).

Независимо от состава полимерного ОПЦ-агента (ПСТК, ПАКТК, А – С) наблюдается эффективный контроль молекулярно-массовых характеристик образующихся сополимеров. Полимерный ОПЦ-агент быстро расходуется в ходе полимеризации, а ММ образующихся сополимеров линейно растет с увеличением конверсии мономера (рис. 7).

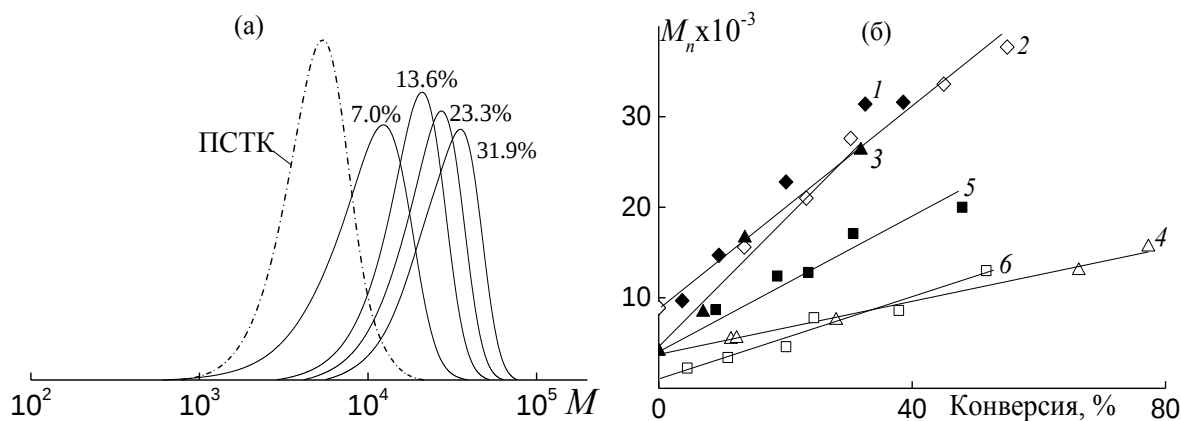


Рисунок 7. (а) Кривые ММР сополимеров, образующихся в присутствии PSTK из эквимольной смеси мономеров в ДМФА. (б) Зависимости M_n от конверсии мономеров для сополимеров, синтезированных в присутствии ПАКТК (1, 2, 5) и PSTK (3, 4, 6) в ДМФА (1 – 4) и 1,4-диоксане (5, 6). $[ДАК]_0 = 10^{-3}$ моль/л, $[ОПЦ]_0 = 6 \times 10^{-3}$ моль/л, $f_{AK} = 0.50$ (1, 3, 5, 6) и 0.90 (2, 4).

Общий состав сополимеров, полученных с использованием полимерных ОПЦ-агентов разного состава из одинаковой мономерной смеси, должен отличаться за счет вклада исходного полимерного ОПЦ-агента (рис. 8а). Более существенным является различие состава «выросшего» сополимера (рис. 8б). Это означает, что относительные активности мономеров изменяются не только в зависимости от полярности растворителя, но и полярности ОПЦ-агента. Подтверждением этому выводу являются определенные нами значения констант сополимеризации стирола и АК в ДМФА присутствии PSTK $r_{AK} = 0.11 \pm 0.01$, $r_{\text{стирол}} = 0.54 \pm 0.03$ и ПАКТК $r_{AK} = 0.08 \pm 0.04$ и $r_{\text{стирол}} = 3.0 \pm 1.8$, а также в 1,4-диоксане для PSTK $r_{AK} = 0.38 \pm 0.11$ $r_{\text{стирол}} = 0.34 \pm 0.02$.

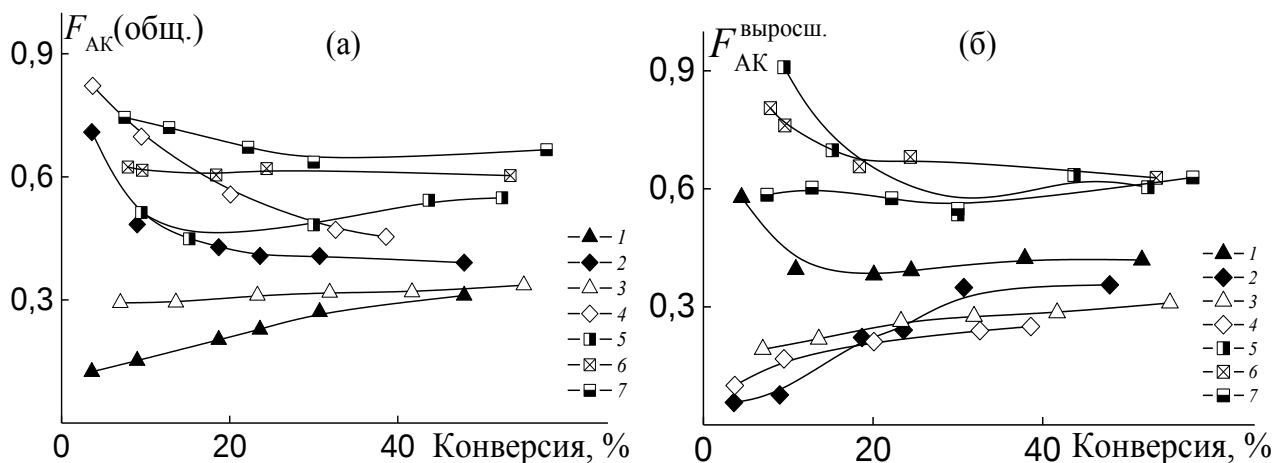


Рисунок 8. Зависимость общей мольной доли АК в сополимере (а) и мольной доли АК в «выросшем» сополимере (б) от конверсии при сополимеризации эквимольной

смеси мономеров. $[ДАК] = 10^{-3}$ моль/л, $[ОПЦ]_0 = 6 \times 10^{-3}$ моль/л, $T = 80$ °С, ПСТК (1, 3), ПАКТК (2, 4), С (5), В (6) и А (7) в 1,4-диоксане (1, 2) и ДМФА (3–7).

Следует обратить внимание на то, что состав “выросшего” сополимера различен при использовании полимерных ОПЦ-агентов одной химической природы, но разной степени полимеризации (рис. 9). Как и в случае использования БТК разной концентрации, это хорошо коррелирует с известным влиянием ММ сополимера на активности мономеров в «классическом» bootstrap эффекте.

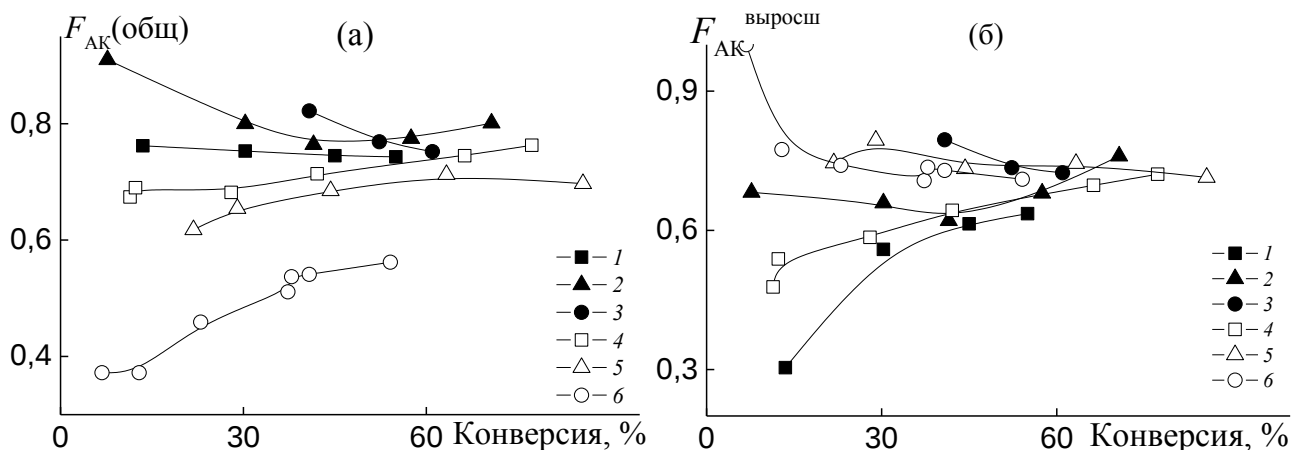


Рисунок 9. Зависимость мольной доли АК в сополимере (а) и “выросшем” сополимере (б) от конверсии при сополимеризации стирола и акриловой кислоты в ДМФА в присутствии ПАКТК (1–3) и ПСТК (4–6), $f_{AK} = 0.90$, $[ДАК]_0 = 10^{-3}$, $[полиОПЦ]_0 = 6 \times 10^{-3}$ моль/л, $T = 80$ °С. ПАКТК: $M_n = 4200$, $D = 1.17$ (1), $M_n = 9000$, $D = 1.41$ (2), $M_n = 12200$, $D = 1.70$ (3), ПСТК: $M_n = 1900$, $D = 1.19$ (4), $M_n = 4100$, $D = 1.22$ (5) и $M_n = 12500$, $D = 1.14$ (6).

Проведенные эксперименты показывают, что сополимеризация с использованием полимерных ОПЦ-агентов позволяет получать **триблок-сополимеры АВА** разного строения, в которых концевые блоки А формируют остатки полимерных ОПЦ-агентов, а центральный блок В – это сополимер, растущий в ходе сополимеризации. Возникает вопрос о «дальнодействии» наблюдаемых эффектов. Эксперименты с использованием сополимеров А, В и С в сополимеризации стирола и АК при $f_{AK} = 10, 50$ и 90 мол. % показывают, что после $\sim 40 - 50$ % конверсии состав «выросших» из одной мономерной смеси сополимеров выравнивается и перестает зависеть от природы исходного полимерного ОПЦ-агента (для примера, см. рис. 9б).

Таким образом, в синтетической части работы мы продемонстрировали способы регулирования микроструктуры цепи при ОПЦ-сополимеризации стирола и АК. Они включают: 1) изменение полярности растворителя; 2) изменение полярности ОПЦ-агента; 3) изменение концентрации исходного ОПЦ-агента и/или ММ полимерного ОПЦ-агента; 4) выбор способа и скорости введения мономеров в сополимеризацию. Это позволило получить нам широкий спектр продуктов, схематично изображенных ниже и содержащих тритиокарбонатный фрагмент внутри цепи (●).

Статистический ●●●●●●●●●●●●●●●●●●●● (БТК)

Градиентный ●●●●●●●●●●●●●●●●●●●● (БТК, непрерывный ввод АК)

Блочный: а) ПАК-блок-П(АК-со-стирол)-блок-ПАК, б) ПС-блок-П(АК-со-стирол)-блок-ПС, в) П(АК-со-стирол)-блок-П(АК-со-стирол)-блок-П(АК-со-стирол)

●●●●●○●●●○●●●●● (ПСТК, ПАКТК, сополимерные ОПЦ-агенты А–С)

3.2. Свойства синтезированных сополимеров стирола и акриловой кислоты разной микроструктуры

Синтезированные сополимеры являются амфифильными и содержат водорастворимые (АК) и водонерастворимые (стирол) звенья. Их растворимость в различных растворителях зависит не только от среднего общего состава сополимеров, но и от микроструктуры цепи. Например, в воде напрямую растворяются сополимеры, полученные из смеси с $f_{AK} = 0.9$ с единовременной загрузкой мономеров в синтез в присутствии БТК (при концентрации ниже 1 %), ПАКТК или сополимера с $F_{AK} = 0.84$, а при использовании ПСТК или сополимеров с $F_{AK} < 0.5$ – нет (табл. 4). Однако последние можно перевести в водную среду путем диализа растворов сополимеров в ДМФА против воды. Сополимеры, полученные при регулируемом способе введения АК в синтез из смеси с $f_{AK} = 0.5$ обладают разной растворимостью в спиртах и водно-спиртовых смесях.

Таблица 4. Растворимость синтезированных сополимеров стирола и АК.

f_{AK}	Структура	ОПЦ-агент	$F_{AK}^{общ}/F_{AK}^{выросш}$	растворимость		
				вода	метанол	метанол/вода
0.5	Статистический	БТК	0.46*	-	-	-
			0.59**	-	+	м.р.
	Градиентный	БТК	0.64**	-	-	-
			0.59**	-	+	+ (до 10% воды)
	Блочный	ПСТК	0.60/0.41*	-	н	н
		ПАКТК	0.67/0.63*	-	н	н
БТК		0.60/0.63**	-	+	+ (до 10% воды)	
А		0.60/0.63*	-	-	-	
С	0.55/0.60*	-	н	н		
0.9	Статистический	БТК	0.82*	м.р.	+	м.р.
			0.84**	м.р.	+	м.р.
	Блочный	ПАКТК	0.91/0.87*	+	н	н
		А	0.82/0.81*	+	н	н
		В	0.81/0.85*	-	н	н
		С	0.77/0.84*	-	н	н
ПСТК	0.58/0.86*	-	н	н		
0.95	Статистический	БТК	0.89*	+	+	+ (до 10% воды)
			0.91**	+	+	+ (до 20% воды)

- не растворим, + растворим, н – не изучали. * Синтезирован в ДМФА, ** синтезирован в 1,4-диоксане

Влияние состава сополимера и характера распределения звеньев стирола и АК вдоль цепи на термодинамическое сродство макромолекул к воде в отсутствие электролитической диссоциации наглядно проявляется при сравнении кривых

турбидиметрического титрования водным раствором 0.1 н. HCl разбавленных растворов в ДМФА статистического сополимера, полученного в присутствии БТК и блок-сополимеров, полученных под действием ПАКТК, ПСТК и сополимерных ОПЦ-агентов с $F_{AK}=0.25$ и 0.84 (рис. 10).

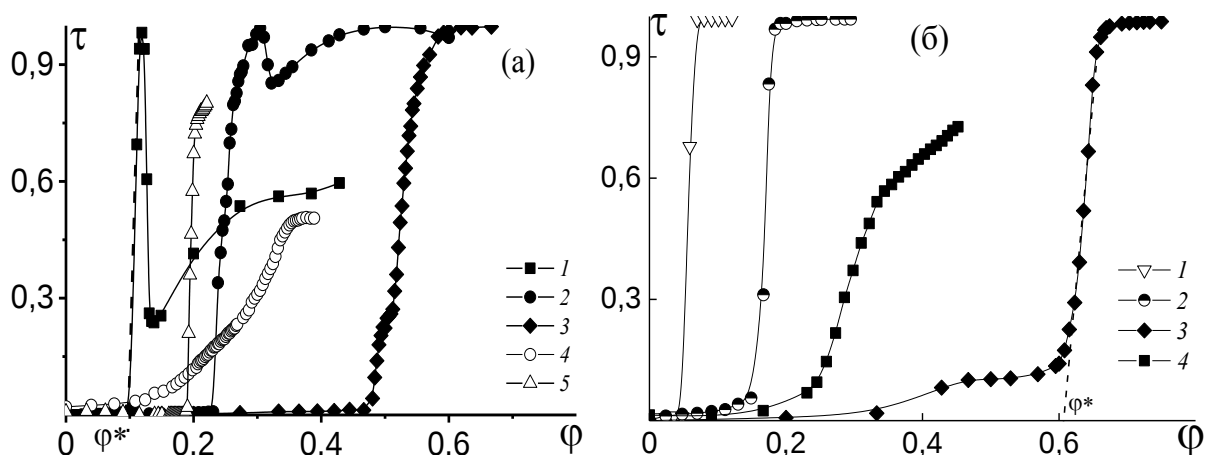


Рисунок 10. Зависимость мутности τ растворов сополимеров АК и стирола в ДМФА от объемной доли осадителя ϕ (0.1 н водный раствор HCl): (а) сополимеры, полученные в присутствии сополимера А ($F_{AK}=0.84$), $F_{AK}^{общ}/F_{AK}^{выросш} = 0.25/0.09$ (1), 0.67/0.63 (2) и 0.82/0.81 (3), ПАК $F_{AK}^{общ}/F_{AK}^{выросш} = 0.60/0.41$ (4) и БТК $F_{AK}=0.46$ (5); (б) сополимеры, полученные в присутствии сополимера С ($F_{AK}=0.25$), $F_{AK}^{общ}/F_{AK}^{выросш} = 0.19/0.15$ (1), 0.55/0.60 (2) и 0.77/0.85 (3), и ПС $F_{AK}^{общ}/F_{AK}^{выросш} = 0.40/0.47$ (4).

Таблица 5. Результаты турбидиметрического титрования растворов синтезированных сополимеров стирола и АК.

f_{AK}	Структура	ОПЦ-агент	$F_{AK}^{общ}/F_{AK}^{выросш}$	ϕ^*	Примечание
0.1	Блочный	А	0.25/0.09	0.10	ограниченная агрегация
		С	0.19/0.15	0.05	осаждение
0.5	Статистический	БТК	0.46	0.19	осаждение
	Блочный	ПАКТК	0.60/0.41	0.11	ограниченная агрегация
		ПСТК	0.40/0.47	0.23	ограниченная агрегация
		А	0.67/0.63	0.23	ограниченная агрегация
		С	0.55/0.60	0.15	осаждение
0.9	Блочный	А	0.82/0.81	0.48	осаждение
		С	0.77/0.85	0.61	агрегация и осаждение

Для всех исследованных сополимеров при превышении объемной доли осадителя порогового значения ϕ^* происходит резкий рост мутности системы. Это обусловлено ухудшением термодинамического качества растворителя по отношению к стирольным звеньям, вследствие чего сополимер выделяется в отдельную фазу. Пороговые значения ϕ^* и вид кривой зависят как от общего состава сополимера, так и от типа распределения звеньев в цепи (табл. 5). Для статистических сополимеров и блок-сополимеров с небольшой разницей в строении блоков осаждение происходит в

одну стадию. Для блок-сополимеров с существенно разным составом блоков ухудшение термодинамического качества растворителя приводит к резкому падению мутности с ее последующим ростом и выходом на плато (сополимерные ОПЦ-агенты) либо к замедлению роста мутности и выходу на плато без осаждения полимера (ПАКТ и ПСТК), что, вероятно, связано с межцепной агрегацией макромолекул.

Тонкие пленки блок-сополимеров, состав концевых и центрального блока которых существенно различаются (например, $F_{AK} = 0.84$ в концевых блоках и $F_{AK} = 0.09$ в центральном), демонстрируют микрофазовое разделение блоков (рис. 11а). В пленках статистических сополимеров и блок-сополимеров, в которых разница в составах блоков меньше, микрофазовое разделение не наблюдается, но с учетом данных турбидиметрии можно полагать, что межмакромолекулярная сегрегация в них заменяется внутримолекулярной.

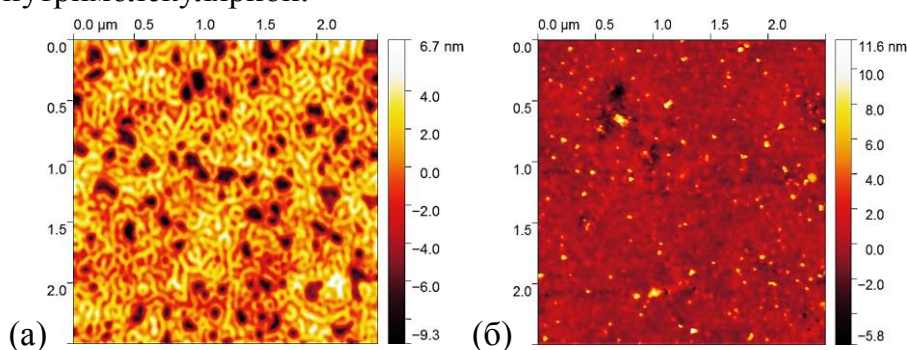


Рисунок 11. Изображения, полученные методом АСМ для тонких пленок, сформированных из разбавленных растворов блок-сополимеров в ДМФА.

Разное поведение демонстрируют и водные дисперсии статистического и блок-сополимеров, синтезированных из смеси с $f_{AK} = 0.5$ с участием БТК, ПАКТК и ПСТК (табл. 6).

Таблица 6. Значения эффективных гидродинамических диаметров частиц сополимеров в бессолевых водных дисперсиях (0.5 вес.%) при различных рН.

Структура	ОПЦ-агент	$F_{AK}^{общ}/F_{AK}^{выросш}$	рН	D_n , нм
Статистический	БТК	0.46	3.9	Осадок
			7.2	1.5
			11.1	2.5
Блочный	ПАКТК	0.60/0.41	4.0	32
			8.2	24
			11.0	59
Блочный	ПСТК	0.40/0.47	3.8	Осадок
			5.2	9200
			10.9	2500

Блок-сополимер с концевыми блоками ПАК диспергируется в водных средах в кислых рН, а статистический сополимер и блок-сополимер с концевыми блоками ПС – нет. В нейтральных и щелочных рН статистический сополимер образует компактные частицы с D_n 1.5–2.5 нм, а блок-сополимер с концевыми блоками ПС –

крупные агрегаты с $D_n \sim 10^3$ нм. Размеры частиц блок-сополимера с концевыми блоками ПАК принимают промежуточные значения в диапазоне 20–60 нм. Расчеты показывают, что размеры клубка статистического сополимера меньше невозмущенных размеров, что возможно за счет внутрицепных гидрофобных взаимодействий стирольных звеньев. Блок-сополимер с концевыми блоками ПС в воде нерастворим и не может образовывать полимерные мицеллы вследствие межцепной гидрофобной ассоциации концевых блоков полистирола. Введение вместо ПС двух лиофилизирующих блоков ПАК повышает диспергируемость макромолекул и делает их растворимыми даже в кислых средах. Их размеры значительно превышают размеры индивидуальных невозмущенных клубков, но меньше контурной длины цепи сополимера, что обусловлено эффектом полиэлектролитного набухания ПАК в бессолевых водных средах.

Введение даже небольшой доли стирольных звеньев в лиофильную макромолекулу (ПАК) может существенно гидрофобизировать ее, при этом сохраняя или незначительно меняя ряд важнейших свойств исходной макромолекулы. Например, при исследовании изотерм поверхностного натяжения исходной ПАКТК и сополимеров с максимально большим общим содержанием звеньев АК (78 – 91 мол.%), можно заметить, что “введение” стирольных звеньев в макромолекулу ПАК незначительно усиливает ее поверхностно-активные свойства, рис. 12. Критическая концентрация мицеллообразования (ККМ) этих сополимеров лежит в интервале 0.06 – 0.14 г/л. Увеличение доли стирола в сополимере приводит к понижению поверхностного натяжения на границе вода воздух (кривые 2, 4 и 5). Однако при одинаковом содержании стирола в макромолекуле блок-сополимер с концевыми блоками сильнее понижает вначале поверхностное натяжение, а статистический – слабее, однако после достижения ККМ дальнейшее увеличение концентрации блок-сополимера не влияет на поверхностное натяжение, а статистического – продолжает его понижать (кривые 3 и 4).

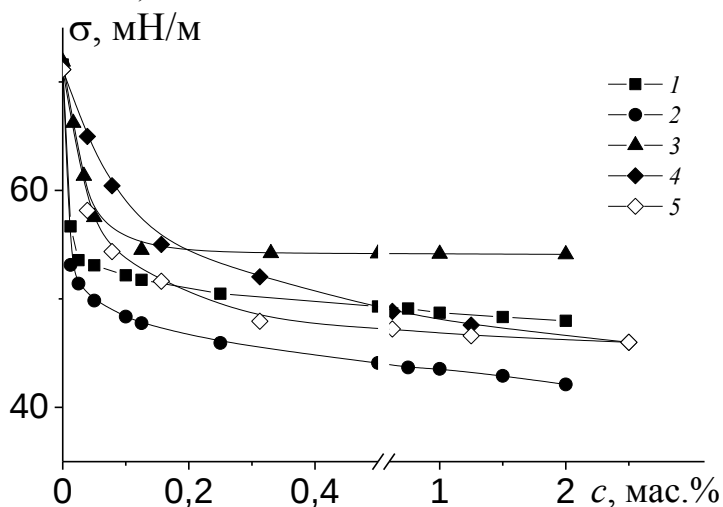


Рисунок 12. Изотермы поверхностного натяжения на границе вода – воздух для ПАК (1) и сополимеров стирола и АК с $F_{AK} = 0.78$ (2), 0.91 (3), 0.91 (4) и 0.89 (5) при 25°C.

Сополимеры с $F_{AK} = 0.89$ (образец 1) и 0.91 (образец 2), синтезированные в ДМФА и 1,4-диоксане в присутствии БТК, были использованы в качестве стабилизаторов дисперсионной полимеризации *n*-бутилакрилата (БА) при 65 °С в водно-метанольной смеси.

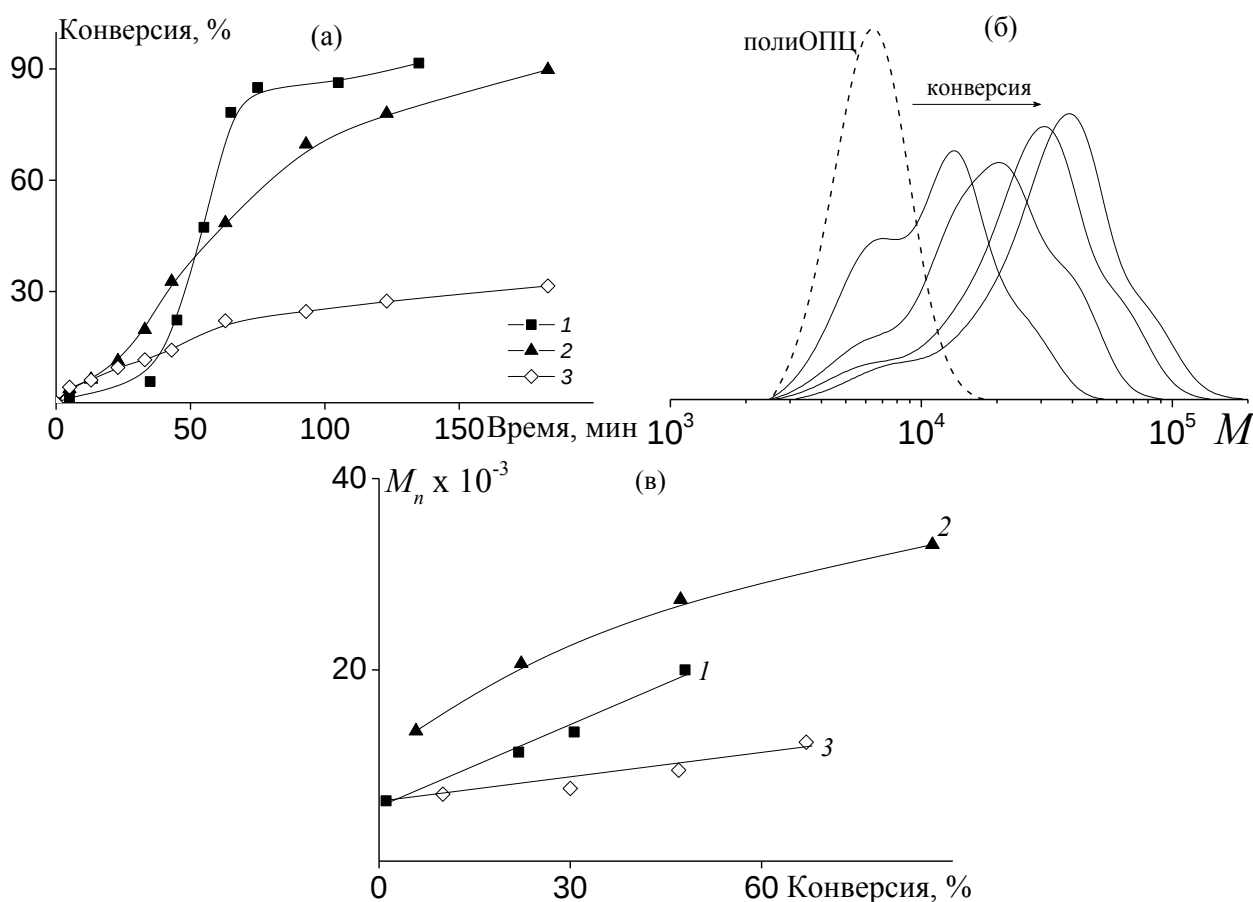


Рисунок 13. Дисперсионная полимеризация БА в присутствии сополимеров 8 и 9 при 65 °С, $[8]_0 = [9]_0 = 10^{-3}$ моль/л, метанол : вода = 80 : 20 об.%. (а) зависимость конверсии мономера от времени, БА : среда = 1 : 5 (1) и 1 : 10 об. (2, 3), $[ДАК]_0 = 8 \times 10^{-3}$ (1) и 10^{-2} моль/л (2, 3); образцы 8 (1, 2) и 9 (3); (б) кривые ГПХ полимеров, образующихся в присутствии сополимера 8, БА : среда = 1 : 5 об., $[ДАК]_0 = 8 \times 10^{-3}$ моль/л; (в) зависимость M_n от конверсии «выросших» полимеров в присутствии образца 8, БА : среда = 1 : 5 (1, 2) и 1 : 10 об. (3), $[ДАК]_0 = 6 \times 10^{-3}$ (1), 8×10^{-3} (2) и 10^{-2} моль/л (3).

Типичная кинетика дисперсионной полимеризации БА в полунепрерывном режиме в присутствии этих сополимеров приведена на рисунке 13а. Кинетические кривые имеют S-образную форму с коротким индукционным периодом, отвечающим формированию полимерно-мономерных частиц. Распределение частиц по размерам унимодальное; при использовании образца 2 D_n изменяется от 36 до 135 нм в зависимости от условий синтеза, а образца 1 – D_n порядка 2 мкм. Следовательно, можно утверждать, что несмотря на близкий средний состав и ММ сополимеры 1 и 2 обладают разной стабилизирующей способностью. Таким образом, последовательность звеньев стирола в сополимере с АК оказывает существенное влияние на способность сополимеров стабилизировать дисперсии частиц. Поскольку

образцы 1 и 2 получены ОПЦ-полимеризацией, то они способны выполнять еще одну функцию – полимерного ОПЦ-агента. Действительно, согласно данным ГПХ, с ростом конверсии мономера во всех изученных системах наблюдается расходование исходного сополимера (полимерного ОПЦ-агента) и сдвиг моды, отвечающей «растущему» полимеру (рис. 13б). При этом M_n «растущего» полимера растет пропорционально конверсии мономера (рис. 13в), а дисперсность $\bar{D}$ лежит в интервале 1.14 – 1.28. Следовательно, конечным продуктом реакции является дисперсия частиц триблок-сополимеров АВА поли(АК-со-стирол)-блок-ПБА-блок-поли(АК-со-стирол), которая устойчива при хранении в отсутствие других стабилизаторов.

Синтезированные сополимеры обладают хорошей адгезией к гидрофильным поверхностям, например, стеклянным, что позволяет готовить из водных дисперсий этих сополимеров пленки для покрытия этих поверхностей или наносить на эти поверхности растворы сополимеров в органических растворителях и высушивать образующиеся пленки.

Таблица 7. Значения краевых углов смачивания, полученных методом растекающейся капли, для пленок синтезированных сополимеров.

Структура	ОПЦ-агент	F_{AK}	$F_{AK}^{выросш}$	Краевой угол, °
поли(стирол-со-АК)	БТК	0.78	—	74
поли(стирол-со-АК)	БТК	0.82	—	66
ПАК-блок-поли(стирол-со-АК)-блок-ПАК	ПАКТК	0.91	0.87	66
ПС-блок-поли(стирол-со-АК)-блок-ПС	ПСТК	0.58	0.86	87
поли(стирол-со-АК)-блок-поли(стирол-со-АК)-блок-поли(стирол-со-АК)	А	0.25	0.09	77
	А	0.67	0.63	71
	А	0.82	0.81	32
	А	0.82	0.82	53*/42**
	В	0.25	0.22	77
	В	0.60	0.63	56
	В	0.81	0.85	38
	В	0.81	0.89	37*
	С	0.19	0.15	75
	С	0.55	0.60	81
	С	0.77	0.85	7
	С	0.82	0.87	37**

* Пленки были получены из раствора в 1,4-диоксане. ** Пленки были получены из раствора в ДМФА.

В таблице 7 приведены значения полученных краевых углов смачивания. Для исследованных сополимеров характерен большой разброс краевых углов смачивания

от 7° до 87°, а свойства поверхности полимерных пленок меняются от гидрофильных до гидрофобных. В случае сополимеров, синтезированных под действием БТК, краевые углы смачивания довольно значительны, что свидетельствует о гидрофобизации стеклянной поверхности при обработке ее водными дисперсиями сополимеров. При сравнении сополимеров, синтезированных под действием ПАКТК и ПСТК, видно, что величину краевого угла при близком составе центрального блока определяет гидрофильность/гидрофобность концевых блоков. Для сополимеров, синтезированных в присутствии полимерных ОПЦ-агентов А – С, в которых все три блока являются сополимерами, величина краевого угла смачивания в большей мере определяется составом центрального блока, при этом увеличение содержания в нем АК сопровождается уменьшением значения краевого угла и прогрессирующей гидрофилизацией поверхности пленки. Резкое усиление гидрофильных свойств пленок наблюдается при содержании ионогенных звеньев больше 60 мол.%, что является характерным свойством ионогенных амфифильных блок-сополимеров.

Таким образом, задавая состав и микроструктуру сополимеров стирола и АК, можно направленно придавать гидрофильные/гидрофобные свойства поверхности.

Краевой угол смачивания пленок можно менять в широких пределах еще одним способом: формировать пленки из дисперсий, синтезированных гетерофазной полимеризацией бутилакрилата при использовании сополимеров с малым содержанием стирола. В этом случае за счет варьирования длины блока полибутилакрилата можно менять значение угла от 52° (полупериодический режим загрузки мономера) до 92° (единовременная загрузка мономера).

ВЫВОДЫ

1. Установлено влияние полярности растворителя на состав и микроструктуру статистического сополимера стирола и акриловой кислоты, образующегося в условиях полимеризации с обратимой передачей цепи в присутствии дибензилтретиокарбоната. Впервые определены значения констант сополимеризации стирола и акриловой кислоты в ДМФА и в 1,4-диоксане. Показано, что увеличение концентрации дибензилтретиокарбоната приводит к уменьшению молекулярной массы сополимера и понижению активности акриловой кислоты в сополимеризации в 1,4-диоксане.
2. Впервые определены значения констант сополимеризации стирола и акриловой кислоты в N,N-диметилформамид и 1,4-диоксане в присутствии (полистирол)третиокарбоната и (полиакриловой кислоты)третиокарбоната. Установлено влияние состава полимерного агента обратимой передачи цепи и его молекулярной массы на микроструктуру растущего сополимера. Синтезирован широкий набор сополимеров триблок-сополимеров АВА с разным составом концевых А и центрального В блоков.

3. Впервые в условиях полимеризации с обратимой передачей цепи в присутствии дибензилтретиокарбоната из мономерной смеси одного состава путем варьирования способа введения мономера в синтез (единовременно, непрерывно, полунепрерывно) получены градиентные сополимеры и блок-сополимеры стирола и акриловой кислоты с узким молекулярно-массовым распределением.
4. Показано, что растворимость сополимеров стирола и акриловой кислоты в воде, спиртах и водно-спиртовых смесях, агрегативная устойчивость водных и водно-органических растворов сополимеров, способность к проявлению микрофазового разделения определяется составом и микроструктурой цепи сополимеров. Блочные сополимеры, в которых доля акриловой кислоты в концевых и центральном блоках различаются в 3 и более раз способны к образованию межцепных агрегатов в селективном растворителе и микрофазовому разделению в тонких пленках. Установлено, что синтезированные сополимеры обладают хорошей адгезией к гидрофильным поверхностям и меняют свойства поверхности полимерных пленок от гидрофильных до гидрофобных в зависимости от их состава и микроструктуры цепи.
5. Установлено, что синтезированные амфифильные сополимеры стирола и акриловой кислоты обладают поверхностно-активными свойствами и при содержании стирола менее 10 мол.% способны выполнять функцию стабилизатора и полимерного агента обратимой передачи цепи в дисперсионной полимеризации бутилакрилата. Полученные дисперсии устойчивы при хранении в отсутствие других стабилизаторов.

Основное содержание работы изложено в следующих публикациях:

Научные статьи, опубликованные в рецензируемых научных журналах, индексируемых по базе Web of Science, а также изданиях, рекомендованных для защиты в диссертационном совете МГУ по специальности 02.00.06 – Высокомолекулярные соединения, химические науки:

1. Chernikova E.V., Zaitsev S.D., Plutalova A.V., Mineeva K.O., Zotova O.S., Vishnevetsky D.V. / Control over the relative reactivities of monomers in RAFT copolymerization of styrene and acrylic acid // RSC Advances. – 2018. – V. 8. – P. 14300–14310. DOI: 10.1039/c8ra00048d (**IF = 3.04, Web of Science 2017**)

Авторский вклад – 1/4

Соискатель принимал активное участие в постановке научных задач (*исследование закономерностей сополимеризации под действием третиокарбонатов*), проведении эксперимента и анализе полученных результатов.

2. Mineeva K.O., Osipova N.I., Zaitsev S.D., Plutalova A.V., Medentseva E.I., Serkhacheva N.S., Lysenko E.A., Chernikova E.V. / Synthesis of amphiphilic copolymers of acrylic acid and styrene with desired microstructure and their properties // Polymer Science, Ser. B.– 2020.– V.62. – № 6. – P. 649–659. DOI: 10.1134/S1560090420060081 (**IF = 1.06, Web of Science 2019**)

(Русская версия: Минеева К.О., Осипова Н.И., Зайцев С.Д., Плуталова А.В., Меденцева Е.И., Серхачева Н.С., Лысенко Е.А., Черникова Е.В. / Синтез амфифильных сополимеров акриловой кислоты и стирола заданной микроструктуры

и их свойства // Высокомолек. Соед. Сер. Б. – 2020. – Т. 62. – № 6. – С. 436–446). DOI: 10.31857/S230811392006008X (IF = 1.321, РИНЦ 2020)

Авторский вклад – 1/2

Соискатель принимал активное участие в постановке научных задач (*исследование закономерностей сополимеризации под действием третиокарбонатов и изучение свойств сополимеров*), проведении эксперимента и анализе полученных результатов.

3. Mineeva K.O., Medentseva E.I., Plutalova A.V., Serkhacheva N.S., Bol'shakova A.V., Lysenko E.A., Chernikova E.V. / Block random copolymers of styrene and acrylic acid: synthesis and properties // Polymer Science. Ser. B. – 2021. – V. 63. – № 6. – P. 821 – 832. DOI: 10.1134/S156009042106018X (IF = 1.005, Web of Science 2020)

Русская версия: Минеева К.О., Меденцева Е.И., Плуталова А.В., Серхачева Н.С., Большакова А.В., Лысенко Е.А., Черникова Е.В. / Блок-статистические сополимеры стирола и акриловой кислоты: синтез и свойства // Высокомолек. Соед. Сер. Б. – 2021. – Т. 63. – № 3. – С. 456–468. DOI: 10.31857/S2308113921060188 (IF = 1.321, РИНЦ 2020)

Авторский вклад – 3/4

Соискатель принимал активное участие в постановке научных задач (*исследование закономерностей сополимеризации под действием третиокарбонатов и изучение свойств сополимеров*), проведении эксперимента, анализе полученных результатов и написании статьи.

4. Toms R.V., Prokopov N.I., Mineeva K.O., Plutalova A.V., Chernikova E.V. / Control of the monomer sequence distribution in RAFT polymerization of styrene and acrylic acid // Mendelev Communications. – 2022. – V. 32. – № 2. – P. 238 – 240. DOI: 10.1016/j.mencom.2022.03.028 (IF = 1.786, Web of Science 2020)

Авторский вклад – 1/2

Соискатель принимал активное участие в постановке научных задач (*исследование закономерностей сополимеризации под действием третиокарбонатов в условиях дробного введения мономеров в синтез*) и анализе полученных результатов.

5. Serkhacheva N.S., Galynskaya K.S., Prokopov N.I., Mineeva K.O., Plutalova A.V., Chernikova E.V. / Styrene – acrylic acid copolymers as new stabilizers of dispersion RAFT polymerization of butyl acrylate // Mendelev Communications. – 2022. – V. 32. – № 2. – P. 241 – 243. DOI: 10.1016/j.mencom.2022.03.029 (IF = 1.786, Web of Science 2020)

Авторский вклад – 1/2

Соискатель принимал активное участие в постановке научных задач (*исследование закономерностей дисперсионной полимеризации под действием амфифильных сополимеров*) и анализе полученных результатов.

Иные публикации: Основные тезисы докладов на научных конференциях:

1. Вишневецкий Д.В., Минеева К.О. Синтез амфифильных сополимеров стирола и акриловой кислоты в условиях полимеризации с обратимой передачей цепи. XXIV Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов-2017», Москва, Россия. 11-14 апреля 2017. Материалы Международного молодежного научного форума «ЛОМОНОСОВ-2017» / Отв. ред. И.А. Алешковский, А.В. Андриянов, Е.А. Антипов. [Электронный ресурс] — М.: МАКС Пресс, 2017. ISBN 978-5-317-05504-2.

2. Минеева К.О., Вишневецкий Д.В., Беканова М.З., Черникова Е.В., Плуталова А.В., Зотова О.С., Зайцев С.Д., Губина Н.С. Амфифильные сополимеры: синтез в условиях обратимой передачи цепи и регулирование относительной активности мономеров. VII Всероссийская Каргинская конференция "Полимеры-2017", Москва,

- химический факультет МГУ имени М.В.Ломоносова, Россия, 13-17 июня 2017. Сборник тезисов, С. 152.
3. Plutalova A.V., Mineeva K.O., Smirnov O.I., Chernikova E.V., Serkhacheva N.S., Gubina N.S. Amphiphilic copolymers of acrylic acid synthesized via RAFT polymerization. 9th International IUPAC Symposium Molecular Mobility and Order in Polymer Systems, Saint Petersburg, Russia, 19-23 June 2017. Book of Abstracts, P-002.
4. Mineeva K.O., Plutalova A.V., Zaitsev S.D., Chernikova E.V. Amphiphilic copolymers of styrene and acrylic acid: synthesis via reversible addition-fragmentation chain transfer polymerization and control over the relative monomer activity. 13th International Saint-Petersburg Conference of Young Scientists “Modern Problems of Polymer Science”, 13-16 November 2017, Saint Petersburg, Russia.
5. Минеева К.О., Осипова Н.И. Контролируемый синтез амфифильных блок-сополимеров акриловой кислоты и стирола в растворителях разной полярности в присутствии симметричных тритиокарбонатов. XXV Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов-2018», Москва, Россия, 9-13 апреля 2018. Материалы Международного молодежного научного форума «ЛОМОНОСОВ-2018» / Отв. ред. И.А. Алешковский, А.В. Андриянов, Е.А. Антипов. [Электронный ресурс] — М.: МАКС Пресс, 2018. ISBN 978-5-317-05800-5.
6. Mineeva K.O., Plutalova A.V., Zaitsev S.D., Chernikova E.V. Control of the relative reactivities of monomers in RAFT copolymerization of acrylic acid and styrene. 14th International Saint Petersburg Conference of Young Scientists “Modern problems of polymer science”, 12-14 November 2018, Saint Petersburg, Russia. Book of Abstracts, P. 35.
7. Mineeva K.O., Osipova N.I., Plutalova A.V., Zaitsev S.D., Chernikova E.V. An influence of the bootstrap-effect on the physical chemical properties of RAFT-based copolymers of acrylic acid and styrene. 15th International Saint Petersburg Conference of Young Scientists “Modern problems of polymer science”, 28-31 October 2019, Saint Petersburg, Russia. Book of Abstracts, P. 47. ISBN: 978-5-6042983-4-3
8. Минеева К.О., Осипова Н.И., Меденцева Е.И., Плуталова А.В., Черникова Е.В. Тонкая настройка состава и микроструктуры полимерной цепи в ходе синтеза амфифильных сополимеров методом ОПЦ-полимеризации на примере пары акриловая кислота – стирол. Восьмая Всероссийская Каргинская конференция. Полимеры в стратегии научно-технического развития РФ. «Полимеры — 2020», химический факультет МГУ имени М.В.Ломоносова, Россия, 9-13 ноября 2020. Сборник тезисов, С. 318. ISBN: 978-5-6043721-3-5.
9. Минеева К.О., Меденцева Е.И. Амфифильные сополимеры акриловой кислоты и стирола: управление микроструктурой цепи в ОПЦ-процессе. XXVII Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов-2020», Москва, Россия, 10-27 ноября 2020. Материалы XXVII Международной научной конференции студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов-2020», секция «Химия». — М.: Издательство «Перо», 2020. — 116 МБ. [Электронное издание]. ISBN 978-5-00171-642-6

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И ОБОЗНАЧЕНИЙ:

АК – акриловая кислота

АСМ – атомно-силовая микроскопия

БТК – дибензилтретиокарбонат

ГПХ – гель-проникающая хроматография

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

ДМФА – N,N-диметилформамид

ДРС – динамическое рассеяние света

ММ – молекулярная масса

ММР – молекулярно-массовое распределение

ОПЦ – обратимая передача цепи

ОПЦ-полимеризация – полимеризация с обратимой передачей цепи

ОПЦ-агент – агент обратимой передачей цепи

ПАК– полиакриловая кислота

ПАКТК – (полиакриловая кислота)третиокарбонат

ПС – полистирол

ПСТК – (полистирол)третиокарбонат

Đ – дисперсность по молекулярной массе

$f_{\text{АК}}$ – мольная доля акриловой кислоты в смеси мономеров

$F_{\text{АК}}$ – мольная доля акриловой кислоты в сополимере

M_n – среднечисловая молекулярная масса