

АЛКИЛИРОВАННЫЕ ВЕРДАЗИЛЬНЫЕ РАДИКАЛЫ КАК ИНИЦИАТОРЫ КОНТРОЛИРУЕМОЙ ВОЗОБНОВЛЯЕМОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ

Д.Е. Воткина, П.В. Петунин

Научный руководитель – к.х.н, доцент П.С. Постников

Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, dvotkina@mail.ru

В настоящее время для создания полимерных материалов все большее внимание привлекает контролируемая возобновляемая полимеризация, поскольку она позволяет получать широкий спектр полимеров с точно заданными свойствами. На сегодняшний день для инициации такого вида полимеризации наиболее эффективными и хорошо изученными являются инициаторы на основе нитроксильных радикалов, которые не только обеспечивают получение полимера с необходимыми характеристиками, но и позволяют проводить полимеризацию в «мягких» условиях [1, 2]. В тоже время остальные типы радикалов изучены крайне мало, что открывает большие возможности для поиска новых перспективных субстратов для контролируемой радикальной полимеризации.

Объектом нашего исследования являются 6-оксовердазильные радикалы, обладающие аналогичной инициаторам на основе нитронил нитроксильных радикалов стабильностью по отношению к факторам окружающей среды и к условиям реакций полимеризации [3]. Кроме того, наличие в структуре до трех ароматических заместителей позволит варьировать свойства инициаторов посредством электронных и стерических эффектов.

Целью нашей работы является исследование реакции полимеризации с использованием инициаторов на основе 6-оксовердазильных радикалов **2**. На первом этапе были получены радикалы **1** по методу, разработанному нами ранее [4]. Далее по известному способу синтеза алкилированных нитроксидов [5] были получены алкилированные вердазины **2** с электронодо-

норными и электроноакцепторными заместителями (схема 1).

На следующем этапе полученные нами инициаторы **2a–c** были введены в реакцию термической полимеризации стирола. В результате было обнаружено, что полимеризация имеет контролируемый характер в случае всех трех алкилированных вердазинов. Для изучения возобновляемости процесса полученное соединение **3** использовалось в качестве макроинициатора для полимеризации бутил акрилата, в результате чего был получен сополимер **4**.

Таким образом, была показана принципиальная возможность применения алкилированных вердазильных радикалов в качестве инициаторов для контролируемой возобновляемой полимеризации. Было найдено, что природа заместителя С3-положения инициатора не оказывает существенного влияния на результат полимеризации. Далее планируется расширить ряд мономеров, а также исследовать полимеризацию под действием света с использованием данных инициаторов.

Исследование выполнено при финансовой поддержке Госзадания «Наука» №WSWW-2020-0011.

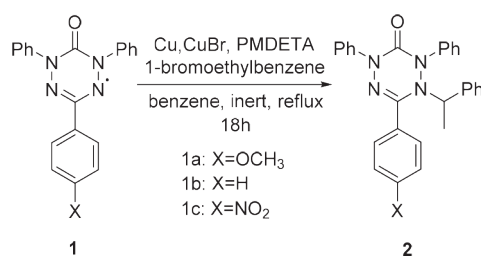


Схема 1. Получение алкилированных вердазинов **2**

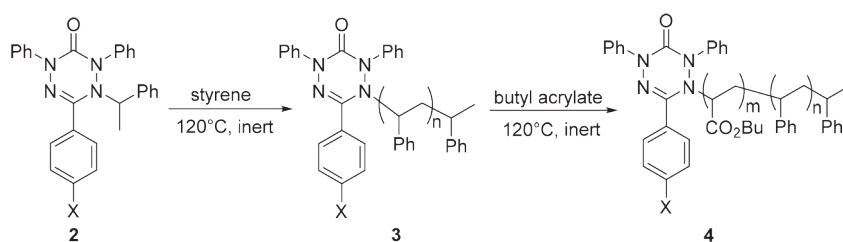


Схема 2. Полимеризация с участием инициаторов **2**

Список литературы

1. Gignes D. (Ed.). *Nitroxide mediated polymerization: from fundamentals to applications in materials science*, 2016.– 19.– Royal Society of Chemistry.
2. Postnikov P., et al., *Unprecedented plasmon-induced nitroxide-mediated polymerization (PI-NMP): a method for preparation of functional surfaces*. *Journal of Materials Chemistry A*, 2019.– 7(20).– 12414–12419.
3. Rayner G., et al., *A comparison of verdazyl radicals modified at the 3-position as mediators in the living radical polymerisation of styrene and n-butyl acrylate*, *Polymer Chemistry*, 2012.– 3(8).– 2254–2260.
4. Petunin P.V. et al. *Oxidative addition of verdazyl halogenides to Pd(PPh₃)₄*. *New Journal of Chemistry*, 2019.– 43(38).– 15293–15301.
5. Matyjaszewski K., et al., *Simple and efficient synthesis of various alkoxyamines for stable free radical polymerization*, *Macromolecules*, 1998.– 31(17).– 5955–5957.

ТЕРМИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ НИТРАТА 4,4-ДИНИТРОПЕНТАНОЛА-1

Е.Ю. Галеева, Н.Н. Никитина, В.К. Мингазова, С.А. Балтачева, Д.Н. Тимофеев
Научный руководитель – д.т.н., профессор А.В. Косточко

Казанский национальный исследовательский технологический университет
420015, Татарстан, г. Казань, ул. К. Маркса 68, 0604438083a@Gmail.com

Пластификатор ряда нитратов нитроспиртов нитрат 4,4-динитропентанола-1 (НДНП) представляет собой подвижную маслянистую жидкость светло-желтого цвета. Брутто-формула C₅H₉N₃O₇; M=223 г/моль; ΔH_f⁰=–759,8 кДж/кг; d₄²⁰=1,3921 г/см³; T_{кип}=117 °С (P=3,45 10⁻¹ мм. рт. ст.); чувствительность к удару (P=10 кг) более 500 мм; чувствительность к трению более 1185 кгс. ИК-спектр, (ν, см⁻¹): 1279 см⁻¹, 1633 см⁻¹, 1329 см⁻¹, 1567 см⁻¹ [1, 2].

Термическое поведение НДНП было изучено методами дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) с помощью калориметра DSC 822^o Mettler Toledo и термогравиметрического анализа (ТГА) с помощью прибора TGA/DSC1 (Mettler Toledo).

Термограммы ДСК пластификатора НДНП получали в режиме нагрева от –70 до 350 °С со скоростью 10 °С/мин. Эксперименты проводились при массе образцов 7–9 мг в закрытом тигле с 50-мкм отверстием в крышке (самогенерируемая атмосфера).

Анализ термограмм ДСК НДНП показал, что в области отрицательных температур при нагревании в пластификаторе протекает ряд фазовых переходов. Экзотермический пик в интервале температур от –40 до –12 °С связан с образованием лабильной кристаллической фазы пластификатора, которая при дальнейшем повышении температуры до –6 °С перекристаллизуется в стабильную модификацию. В интервале

температур от –2 до 6–7 °С кристаллическая фаза плавится. При температурах выше 10 °С и вплоть до начала термического разложения НДНП термически устойчив.

Интенсивное термическое разложение НДНП начинается при 203–207 °С и сопровождается значительным экзотермическим эффектом. Максимальная скорость разложения НДНП фиксируется при температурах около 230 °С. Разложение протекает в два этапа и полностью заканчивается при 280 °С.

Для изучения влияния скорости нагрева на термическое разложение НДНП и определения кинетических параметров процесса методом Киссинджера был проведен ДСК-эксперимент при четырех скоростях нагрева: 2, 5, 10 и 20 °С/мин. Данные показывают, что при увеличении скорости нагрева образцов происходит закономерное смещение пиков разложения в сторону более высоких температур. Увеличивается скорость выделения тепла с 1,62 до 3,8 мВт/°С, в то же время суммарный тепловой эффект реакций разложения, рассчитанный исходя из площади пиков на термограммах ДСК, снижается с 1535 до 875 Дж/г. Температурный интервал обоих этапов интенсивного термического разложения расширяется.

Используя уравнение Киссинджера [3] и допущение о первом порядке реакции, провели расчет и графическое определение значений эффективной энергии активации двух стадий