

## ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

УДК 541.11; 544

DOI 10.26456/vtchem2023.1.10

### ДЕПОЛИМЕРИЗАЦИЯ И ПОВТОРНОЕ ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ПОЛИ-N-ВИНИЛКАПРОЛАКТАМА В RAFT/MADIX ПОЛИМЕРИЗАЦИИ

**А.В. Ворожейкина, А.И. Барабанова, И.В. Благодатских,  
А.С. Перегудов**

*ФГБУН «Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова  
Российской академии наук», г. Москва*

Поли-N-винилкапролактан (ПВКЛ), синтезированный полимеризацией с обратимой передачей цепи по механизму присоединения–фрагментации с применением ксантатов для макромолекулярного дизайна, подвергается деполимеризации при нагревании в присутствии низкомолекулярного агента передачи цепи - [1-(О-этилксантил)этил]бензола. Показано, что после деполимеризации активность 1-(О-этилксантил)этильных групп сохраняется и полимеризация N-винилимидазола в присутствии продукта деполимеризации ПВКЛ приводит к получению диблок-сополимера.

**Ключевые слова:** поли(N-винилкапролактан), RAFT/MADIX полимеризация, деполимеризация.

#### **Введение**

Около половины синтетических полимеров, произведенных до 2010 года, получены свободнорадикальной полимеризацией [1]. Большинство этих материалов представляют собой виниловые полимеры, устойчивые к обычным способам переработки, таким как гидролиз или переэтерификация. Исследования в направлении нахождения эффективных способов переработки виниловых полимеров активно продолжаются в настоящее время. Недавно появились работы о гидролизе виниловых полимеров, полученных радикальной полимеризацией с раскрытием цикла и содержащих в основной полимерной цепи статистически распределенные гидролизуемые группы [2-4]. Альтернативный подход заключается в термической деполимеризации при температурах близких к температуре деструкции полимеров (300-400°C) до превращения в мономер или смесь мономеров [5]. Однако термической деполимеризации поддается ограниченное число полимеров. Так, при пиролизе полиметилметакрилата (ПММА) и некоторых акриловых (со)полимеров достигается почти количественное извлечение мономеров [5-8], а высокотемпературная деструкция других полимеров протекает с низким выходом мономера [9] или с низкой

селективностью [10-13], или сопровождается образованием побочных газообразных продуктов [14]. Таким образом, термическая деполимеризация является неконтролируемым процессом, требует высоких температур и может сопровождаться формированием побочных продуктов.

Перспективы направленной деструкции полимеров с высокими выходом и селективностью процесса связывают с открытием методов радикальной полимеризации с обратимой дезактивацией (Reversible deactivation radical polymerizations, RDRP) [15, 16]. Исследования в этой области полимерной химии находятся в самом начале. Не так давно опубликованы результаты изучения деполимеризации метакриловых поли(макрономеров), полученных радикальной полимеризацией с обратимой передачей цепи по механизму присоединения-фрагментации (Reversible addition-fragmentation chain-transfer, RAFT) [17], и радикальной полимеризацией с переносом атомов (Atom transfer radical polymerization, ATRP) [18-23]. Показано, что некаталитическая деполимеризация начинается, когда концентрация мономеров  $[M]$  в реакционной смеси становится ниже равновесного значения  $[M]_{eq}$ , продолжается до достижения равновесия  $[M] = [M]_{eq}$  и полностью останавливается при  $[M] < [M]_{eq}$  [17]. Без добавления катализатора деполимеризация, как правило, протекает медленно, неселективно и с низким выходом мономеров. Так, в работе [21] показано, что некаталитическая деполимеризация ПММА, синтезированного ATRP полимеризацией, нагреванием в течение 7 ч при 120 °С обеспечивает довольно низкое извлечение мономера - 8%. В то время как деполимеризация в присутствии катализатора - хлорида рутения (II), протекает при 100 °С и за 7 ч приводит к получению узкодисперсного (индекс полидисперсности 1.18-1.2) полимера с более низкой молекулярной массой, величина которой определяется концентрацией добавленного катализатора. В работе [22] изучена каталитическая деполимеризация поли-N-бутилметакрилата (ПБМА) в присутствии в качестве катализатора хлорида меди(II)/трис(2-пиридилметил)-амина в установке периодического действия. При деполимеризации в оптимизированных условиях за 10 мин извлекается от 40 до 67% мономера. Еще более высокой конверсии (выход мономеров более 70%) и скорости реакции удалось добиться при деполимеризации ПММА и ПБМА в присутствии хлорида железа и порошка  $Fe^0$  нагреванием при 170 °С в растворах диметилового эфира тетраэтиленгликоля или 1,2,4-трихлорбензола.

Исследования о деполимеризации полимеров, синтезированных полимеризацией с обратимой передачей цепи по механизму присоединения-фрагментации с применением ксантатов для макромолекулярного дизайна (reversible addition-fragmentation chain transfer/macromolecular design via the inter-change of xanthate –

RAFT/MADIX), насколько нам известно, пока не проводились. Между тем направленный синтез некоторых полимеров, в частности, поли-N-винилкапролактама (ПВКЛ), можно осуществить только RAFT/MADIX полимеризацией из-за высокой стабильности промежуточных продуктов (интермедиатов), образующихся при полимеризации [24, 25]. Наша работа о деполимеризации ПВКЛ и о повторном использовании продуктов деполимеризации в синтезе новых полимеров будет одной из первых. Это исследование является актуальным с практической точки зрения, поскольку позволит решить проблему вторичной переработки полимерных отходов.

В настоящей работе мы впервые выполнили каталитическую и некаталитическую деполимеризацию ПВКЛ без отвода мономера. В качестве катализатора использовали [1-(О-этилксантил)этил]бензол (ЭКЭБ).

### Экспериментальная часть

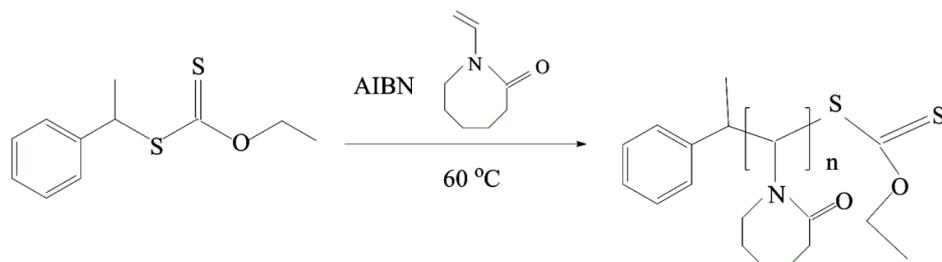
#### Материалы

N-винилкапролактама (ВКЛ) (98%) фирмы “Sigma-Aldrich” дважды очищали возгонкой при пониженном давлении. Динитрил азоизомасляной кислоты (ДАК), любезно предоставленный Саратовским химическим заводом акриловых полимеров “АКРИПОЛ”, дважды перекристаллизовывали из метанола и сушили в вакууме до постоянной массы. ЭКЭБ синтезировали по методике, описанной в литературе [24]. 1-бромэтилбензол (97%) и О-этилксантат калия (96%) фирмы “Sigma-Aldrich” использовали без предварительной очистки. Структура ЭКЭБ доказана методом ЯМР-спектроскопии. ЯМР <sup>1</sup>H (м.д., CDCl<sub>3</sub>) для ЭКЭБ δ: 1.42 (т, 3H, CH<sub>3</sub>), 1.77 (д, 3H, CH<sub>3</sub>), 4.66 (к, 2H, CH<sub>2</sub>), 4.96 (к, 1H, CHPh), 7.37 (м, 5H, Ph). ЯМР <sup>13</sup>C (м.д. в CDCl<sub>3</sub>) для ЭКЭБ: 213.36, 141.80, 128.63, 127.56, 127.53, 69.77, 49.26, 21.77, 13.78).

В работе использовали бидистиллированную Milli-Q воду. Растворители очищали по общепринятым методикам.

#### Синтез ПВКЛ

ПВКЛ с разными молярными массами синтезировали RAFT/MADIX-полимеризацией ВКЛ в массе ([ВКЛ] = 7.4 моль/л) при постоянной концентрации ДАК ([ДАК] = 1.0 × 10<sup>-2</sup> моль/л) и разных концентрациях низкомолекулярного RAFT/MADIX-агента, ЭКЭБ ([ЭКЭБ] = 2.0 и 5.0 × 10<sup>-2</sup> моль/л), при 60°C в течение 17.5–20.5 ч. Подробное описание методики синтеза ПВКЛ можно найти в наших работах [25, 26]. Схема получения ПВКЛ показана на рис. 1.



Р и с . 1 . Схема RAFT/MADIX-полимеризации ВКЛ

Полученные ПВКЛ с концевой 1-(О-этилксантил)этильной группой (полимерный агент передачи цепи, ПВКЛ-агент) хранили в темном месте при 2–4 °С, чтобы сохранить их активность [27].

Условия полимеризации ВКЛ и молекулярно-массовые (ММ) характеристики полученных ПВКЛ-агентов приведены в Табл. 1. Конверсию ВКЛ  $q$  определяли гравиметрически. Теоретические значения  $M_n^{теор}$  рассчитаны, исходя из предположения, что одна молекула ЭКЭБ приводит к контролируемому росту одной полимерной цепи в соответствии с уравнением (1):

$$M_n^{теор} = M_{ЭКЭБ} + \frac{q[VКЛ]_0 \cdot M_{ВКЛ}}{[ЭКЭБ]_0}, \quad (1)$$

где  $M_{ЭКЭБ}$  и  $M_{ВКЛ}$  – молярные массы ЭКЭБ и ВКЛ,  $[ЭКЭБ]_0$  и  $[ВКЛ]_0$  – исходные концентрации ЭКЭБ и ВКЛ,  $q$  – конверсия мономера.

Т а б л и ц а 1

RAFT/MADIX полимеризация ВКЛ в массе (Т = 60 °С)

| Образец | Условия полимеризации        |          | $q, \%$ | $M_n \cdot 10^{-3}$ |      | ГПХ                 |                     |           |
|---------|------------------------------|----------|---------|---------------------|------|---------------------|---------------------|-----------|
|         | $[ЭКЭБ] \cdot 10^2$ , моль/л | время, ч |         | Теор.               | ЯМР  | $M_n \cdot 10^{-3}$ | $M_p \cdot 10^{-3}$ | $M_w/M_n$ |
| П1      | 5.0                          | 17.5     | 57.4    | 12.1                | 11.7 | 3.1                 | 4.1                 | 1.4       |
| П2      | 2.0                          | 20.0     | 31.5    | 15.4                | 14.3 | 5.1                 | 5.4                 | 1.5       |

#### Деполимеризация ПВКЛ-агентов

Деполимеризацию П1 и П2 проводили в пробирках Шленка нагреванием при пониженном давлении как без добавления катализатора (ЭКЭБ), так и в его присутствии. Раствор ПВКЛ-агента ( $[ПВКЛ] = 0.1$  моль/л) в воде или в ДМФА с ЭКЭБ ( $[ЭКЭБ] = 5$  и  $22 \times 10^{-2}$  моль/л) или без него дегазировали повторением циклов замораживания-оттаивания не менее трех раз, а затем пробирки Шленка помещали в термостат при 60-100 °С и выдерживали при перемешивании в течение 51, 65 и 192 ч. Для очистки продуктов деполимеризации от ЭКЭБ, который мог остаться в реакционной смеси, в пробирку Шленка добавляли 10 мл бидистиллированной воды и полученный раствор промывали

диэтиловым эфиром. Эфирную фракцию декантировали, перелили в чашку Петри и оставили испаряться на открытом воздухе. После испарения эфира ЭКЭБ обнаружить не удалось. Это указывает на полное израсходование ЭКЭБ в ходе реакции деполимеризации. Продукты деполимеризации после лиофилизации в установке Alpha 1-2 LD (Christ, Германия) характеризовали с помощью спектроскопии <sup>1</sup>H ЯМР и гелепроникающей хроматографии (ГПХ). Условия деполимеризации П1 и П2 показаны в табл. 2.

Разделение продуктов деполимеризации на фракции выполняли диализом против воды через диализные мембраны фирмы Sigma-Aldrichs пределом пропускания 2 кД. Полученные фракции из диализного мешка и диффузата характеризовали с помощью спектроскопии <sup>1</sup>H ЯМР и ГПХ.

Таблица 2

Условия деполимеризации ПВКЛ-агентов и ММ характеристики продуктов деполимеризации

| Шифр              | Условия деполимеризации |   |          |              |                                   | ММ характеристики продуктов деполимеризации |                                   |                                |     |
|-------------------|-------------------------|---|----------|--------------|-----------------------------------|---|-----------------------------------|--------------------------------|-----|
|                   | ПВКЛ                    | Т, °С   | Время, ч | Растворитель | [ЭКЭБ] × 10 <sup>2</sup> , моль/л | ЯМР   |                                   | ГПХ                            |     |
|                   |                         |   |          |              |                                   | M <sub>n</sub> · 10 <sup>-3</sup>           | M <sub>p</sub> · 10 <sup>-3</sup> | M <sub>w</sub> /M <sub>n</sub> |     |
| П1 <sup>Д1*</sup> | П1                      | 60  | 51       | вода         | 0                                 | 11.3  | -                                 | -                              |     |
| П1 <sup>Д2</sup>  |                         | 70  | 51       | вода         | 0                                 | 11.8  | -                                 | -                              |     |
| П1 <sup>Д3</sup>  |                         | 80  | 51       | вода         | 0                                 | -   | -                                 | -                              |     |
| П1 <sup>Д4</sup>  |                         | 90  | 51       | ДМФ А        | 5                                 | 10.8  | -                                 | -                              |     |
| П1 <sup>Д5</sup>  |                         | 90  | 65       | ДМФ А        | 22                                | 2.7   | 3.9                               | 1.5                            |     |
| П1 <sup>Д5М</sup> |                         | Образец после диализа "внутри" диализного мешка |          |              |                                   |   | 7.2                               | 3.9                            | 1.4 |
| П1 <sup>Д5Д</sup> |                         | Образец после диализа в диффузате               |          |              |                                   |   | 1.0                               | -                              | -   |
| П2 <sup>Д1</sup>  | П2                      | 100   | 192      | ДМФ А        | 22                                | 0.7   | -                                 | -                              |     |

\*Здесь и далее индекс «Д» использован для обозначения продукта деполимеризации.

#### Характеризация

Спектры <sup>1</sup>H ЯМР регистрировали на спектрометре AvanceTM 600 (Bruker, Германия), рабочая частота по протонам 600.22 МГц. Химические сдвиги определены относительно остаточного сигнала С<sub>6</sub>Н<sub>6</sub> в С<sub>6</sub>Д<sub>6</sub> (7.27 м. д.) и пересчитаны в шкалу ТМС. Точность определения химических сдвигов не хуже 0.001 м. д.

Среднюю молекулярную массу (ММ) и молекулярно-массовое распределение (ММР) полученных ПВКЛ-агентов и продуктов их

деполимеризации определяли с помощью ГПХ на приборе Agilent 1200 с колонкой U-Styragel Linear (Waters) и рефрактометрическим детектором, используя в качестве элюента N-метилпирролидон, содержащий 20 mM LiCl. Значения ММ в пике и полидисперсности, рассчитанные относительно полистирола (ПС), показаны в табл. 1 и 2.

### Результаты и их обсуждение

Узкодисперсные ПВКЛ с разной молекулярной массой получены RAFT/MADIX полимеризацией. На Рис. 2а показан спектр  $^1\text{H}$  ЯМР для образца П1. Сигналы с химическими сдвигами при 4.46–3.96 м.д. (1), 2.77–3.46 м.д. (4), 2.63–2.02 м.д. (3) и 1.90–1.17 м.д. (2, 5) относятся к одному протону группы  $-\text{CH}$ , двум протонам  $-\text{COCH}_2$  группы, двум протонам  $-\text{NCH}_2$  группы, шести протонам группы  $-\text{NCCCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$  капролактамного кольца и двум протонам группы  $-\text{CH}_2$  основной полимерной цепи. Сигналы пяти протонов фенильной группы ЭКЭБ находятся в диапазоне 7.31–6.82 (11).  $^1\text{H}$  ЯМР использовали для определения  $M_n$  ПВКЛ из соотношения интегральных интенсивностей сигналов  $-\text{CH}$ -группы основной полимерной цепи ПВКЛ при 3.08–3.16 м.д. и сигнала  $-\text{CH}$ -винильной группы ВКЛ, связанной с концевой 1-(О-этилксантил)этильной группой, при 5.35 м.д. по уравнению (2):

$$M_n(\text{ЯМР}) = \frac{H_{\text{ПВКЛ}} M_{\text{ВКЛ}}}{5H_{\text{ЭКЭБ}}}, \quad (2)$$

где  $H_{\text{ПВКЛ}}$  и  $H_{\text{ЭКЭБ}}$  - интегральные интенсивности одного протона  $-\text{CH}$ -группы основной полимерной цепи при 4.0–4.5 м.д. и пяти протонов  $\text{C}_6\text{H}_5$ -группы ЭКЭБ при 6.9–7.6 м.д.,  $M_{\text{ВКЛ}}$  - молекулярная масса ВКЛ.

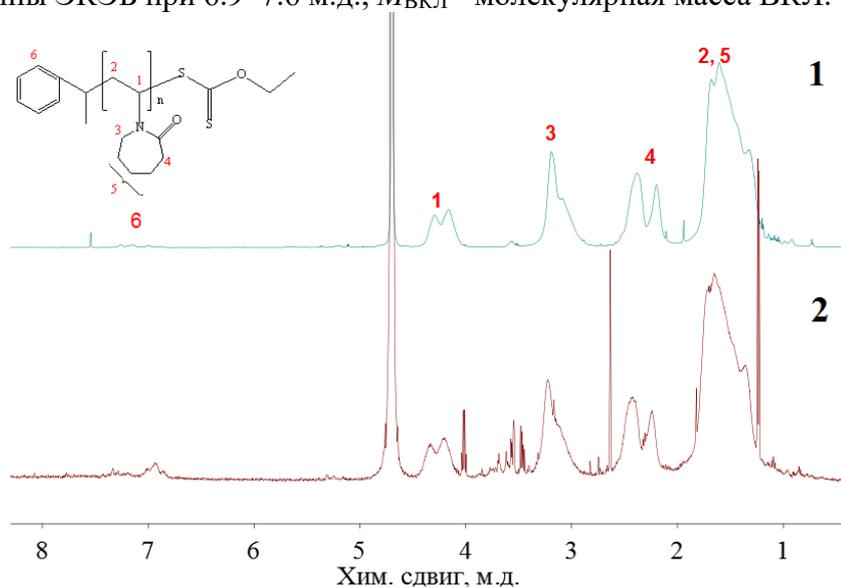


Рис. 2.  $^1\text{H}$  ЯМР-спектры П1(1) и продукта каталитической деполимеризации П1<sup>Д5</sup> (2)

Более низкие значения молекулярной массы П1 и П2, определенные методом ГПХ, по сравнению с измеренными методом  $^1\text{H}$  ЯМР-спектроскопии (Табл. 1), вероятно, можно объяснить тем, что времена удерживания ПВКЛ-агентов в колонке в отличие от ПС стандартов в данных условиях определяются не только размером макромолекул, но и некоторым дополнительным взаимодействием с сорбентом. Тенденция к занижению молекулярных масс, определяемых с использованием ПС-стандартов, многократно отмечалась ранее для ПВКЛ и его блок-сополимеров [28-30].

Некаталитическую деполимеризацию образца П1 проводили продолжительным нагреванием (51 ч) водной дисперсии полимера (нижняя критическая температура растворения для ПВКЛ 31 – 33 °С) при 60, 70 и 80 °С без добавления ЭКЭБ. Как можно видеть из Табл. 2 (образцы П1<sup>Д1-3</sup>) в таких условиях не происходит изменение ММ характеристик полимеров, определенных с помощью  $^1\text{H}$  ЯМР.

Другая ситуация наблюдается при каталитической деполимеризации П1. В присутствии ЭКЭБ при  $[\text{ЭКЭБ}] = 5 \times 10^{-2}$  моль/л нагревание раствора полимера в ДМФА при 90 °С приводит к его едва заметной деполимеризации. Как видно из Табл. 2, после нагревания П1 при 90 °С в присутствии ЭКЭБ ( $[\text{ЭКЭБ}] = 5 \times 10^{-2}$  моль/л) прослеживается тенденция к снижению величины  $M_n$  (ЯМР) от  $M_n = 11.7 \times 10^3$  (для П1) до  $M_n = 10.8 \times 10^3$  (для П1<sup>Д4</sup>). При увеличении концентрации ЭКЭБ до  $[\text{ЭКЭБ}] = 22 \times 10^{-2}$  моль/л деполимеризация П1 становится более заметной. Сравнение спектров  $^1\text{H}$  ЯМР исходного П1 и продукта каталитической деполимеризации П1<sup>Д5</sup> показано на Рис. 2. Как было отмечено в разделе "Экспериментальная часть" значения  $M_n$  полимеров мы определяли по соотношению интегральных интенсивностей одного протона –СН-группы основной полимерной цепи при 4.0–4.5 м.д. и пяти протонов С<sub>6</sub>Н<sub>5</sub>-группы ЭКЭБ при 6.9–7.6 м.д. (ур. 2). Сравнение  $M_n$  (ЯМР) продукта деполимеризации с  $M_n$  исходного полимера (Табл. 2) показывает, что при деполимеризации П1 с  $M_n = 11.7 \times 10^3$  образуется более низкомолекулярный продукт П1<sup>Д5</sup> с  $M_n = 2.7 \times 10^3$ .

Для определения фракционного состава продукта каталитической деполимеризации П1<sup>Д5</sup> использовали диализ против воды через мембраны с пределом пропускания 2 кД. Согласно данным  $^1\text{H}$  ЯМР-спектроскопии величина  $M_n$  диализованного П1<sup>Д5М</sup> составляет  $M_n = 7.2 \times 10^3$  (Табл. 2). Сравнение полученных данных указывает на снижение  $M_n$  образца П1 после термической обработки в присутствии катализатора.

Более продолжительное нагревание образца П2 при 100 °С (Табл. 2) также привело к снижению  $M_n$  (ЯМР) от  $14.3 \times 10^3$  до  $0.7 \times 10^3$  (Табл. 2).

Чтобы показать, что после деполимеризации активность 1-(О-этилксантил)этильных групп ПВКЛ-агентов сохраняется, мы изучили полимеризацию ВИ в присутствии П1<sup>Д5М</sup>. Реакцию проводили в ДМФА

при следующем соотношении П1/ДАК/ВИ = 2/1/450 при 60 °С в течение 96 ч. Освобождение реакционной системы от воздуха проводили повторением циклов замораживание/оттаивание в вакууме. Продукт полимеризации ВИ выделяли из реакционной смеси диализом против воды, сушили лиофильно.

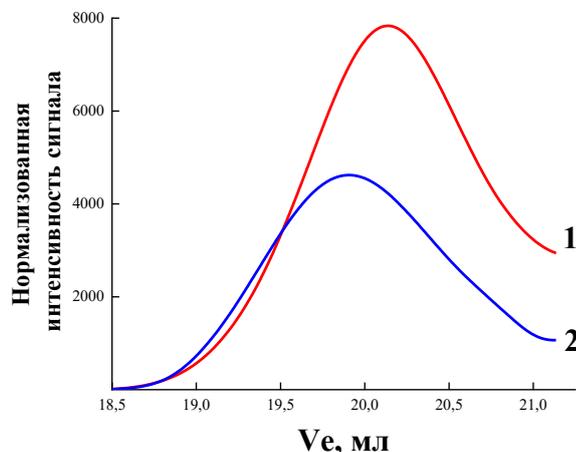


Рис. 3. Элюограммы П1<sup>Д5</sup>(1) и продукта полимеризации ВИ в присутствии П1<sup>Д5</sup>(2)

Сравнение хроматограмм П1<sup>Д5М</sup> и продукта, полученного при проведении полимеризации ВИ с его использованием в качестве ПВКЛ-агента показано на Рис. 3. Сдвиг хроматограммы (Рис. 3, кривая 2) в сторону меньших объемов элюирования, соответственно, более высоких кажущихся ММ в пике (от 3900 до 5300) свидетельствует о протекании полимеризации ВИ с образованием сополимера.

Этот вывод подтверждается также результатами спектроскопии <sup>1</sup>Н ЯМР. Состав продукта полимеризации оценивали по величине интегралов трех протонов имидазольного цикла звеньев ВИ при 4.46–3.96 м.д. и одного протона –СН-группы ВКЛ при 7.3–6.5 м.д. в спектре <sup>1</sup>Н ЯМР. Присутствие сигналов ВИ на спектре <sup>1</sup>Н ЯМР совместно с данными хроматографии указывает на то, что продукт полимеризации ВИ в присутствии П1<sup>Д5М</sup> является сополимером, а не смесью П1<sup>Д5Д</sup> и ПВИ, полученного в результате радикальной полимеризации ВИ.

### Заключение

Исследована деполимеризация поли-N-винилкапролактамов, синтезированных RAFT/MADIX-полимеризацией с использованием в качестве агента передачи цепи ЭКЭБ, нагреванием без отвода мономера в воде и в ДМФА, без добавления ЭКЭБ и в его присутствии при [ЭКЭБ] = 5 и  $22 \times 10^{-2}$  моль/л. Показано, что для успешного протекания деполимеризации необходимо продолжительное нагревание полимеров в

растворах ДМФА в присутствии ЭКЭБ, и чем выше концентрация ЭКЭБ, тем интенсивнее проходит деполимеризация. На сохранение активности концевых [1-(О-этилксантил)этил]бензольных указывает присутствие сигналов пяти протонов фенильной группы ЭКЭБ при 7.31–6.82 м.д. в спектрах <sup>1</sup>H ЯМР продуктов деполимеризации ПВКЛ-агента, а также получение диблок-сополимеров полимеризацией N-винилимидазола в присутствии продуктов деполимеризации.

Авторы благодарят Отдел структурных исследований ИОХ РАН за исследование образцов методом электронной микроскопии.

#### ИСТОЧНИК ФИНАНСИРОВАНИЯ

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (проект № 17–13–01359-П). Элементный анализ проведен при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации с использованием научного оборудования Центра исследования строения молекул ИНЭОС РАН.

#### Список литературы

1. Braun D. // *J. Polym. Sci.* 2009. V. 9. P.1–10.
2. Pesenti T., Nicolas J. // *ACS Macro Lett.* 2020. V. 9. P. 1812–1835.
3. Tardy A., Nicolas J., Gignes D., Lefay C., Guillaneuf Y. // *Chem. Rev.* 2017. V.117. P.1319–1406.
4. Yuan J., Wang W., Zhou Z., Niu J. Cascade Reactions in Chain-Growth Polymerization // *Macromolecules.* 2020. V. 53. P. 5655–5673.
5. Бемфорд К., Барб., Дженкинс А., Онъон П. Кинетика радикальной полимеризации виниловых соединений. М.: ИЛ. 1961. 348 с.
6. Moens E.K.C., De Smit K., Marien, Y.W., Trigilio A.D., Van Steenberge P.H.M., Van Geem K.M., Dubois J.L., D’Hooge D. // *Polymers (Basel).* 2020. V. 12. №8. P. 1667.
7. Al-Salem S.M., Lettieri P., Baeyens J. // *Waste Manage.* 2009. V. 29. P. 2625–2643.
8. Kang B.-S., Kim S.G., Kim J.-S. // *J. Anal. Appl. Pyrolysis.* 2008. V. 81. P. 7–13.
9. Vango S.P., Manatt S.L. // *Anal. Chem.* 1973. V. 45. №7. P. 1251–1257.
10. Gilsdorf R.A., Nicki M.A., Chen E.Y.-X. // *Polymer Chemistry.* 2020. V. 11. P. 4942–4950.
11. Bertini F., Audisio G., Zuev V.V. // *Polym. Degrad. Stab.* 2005. V. 89. №2. P. 233–239.
12. Czech Z., Pelech R. // *J. Therm. Anal. Calorim.* 2010. V. 101. P. 309–313.
13. Özlem S., Hacıoğlu J. // *J. Anal. Appl. Pyrolysis.* 2013. V. 104. P. 161–169.
14. Lehmann F.A., Brauer G.M. // *Anal. Chem.* 1961. V. 33, P. 673–676.
15. Szwarc M. // *Nature.* 1956, V.178. № 1. P.1168–1169.
16. Szwarc, M. // *J. Polym. Sci. A.* 2000.V.38. №10. P. 1710–1710.
17. Flanders M.J., Gramlich W.M. // *Polymer Chemistry.* 2018. V. 9. P. 2328–2335.
18. Raus V., Cadova E., Starovoytova L., Janata M. // *Macromolecules.* 2014. V. 47, P. 7311–7320.

19. Martinez M.R., Dadashi-Silab S., Lorandi F., Zhao Y., Matyjaszewski K. // *Macromolecules*. 2021. V. 54. №10. P. 5526–5538.
20. Martinez M.R., Cong Y., Sheiko S.S., Matyjaszewski K.A. // *ACS Macro Lett*. 2020. V. 9. P. 1303–1309.
21. Sano Y., Konishi T., Sawamoto M., Ouchi M. // *Eur. Polym. J.* 2019. V. 120. P. 109181.
22. Martinez M.R., Bossa F.D.L., Olszewski M., Matyjaszewski K. // *Macromolecules*. 2022. V. 55. P. 78–87.
23. Martinez M.R., Schild D., Bossa F.D.L., Matyjaszewski K. // *Macromolecules*. 2022. V. 55, P. 10590–10599.
24. Corpart P., Charmot D., Zard S., Biadatti T., Michelet D. Pat. 6, 153, 705 USA. 2000.
25. Барабанова А.И., Благодатских И.В., Вышиванная О.В., Климова Т.П., Гринберг Н.В., Бурова Т.В., Муранов А.В., Лозинский В.И., Гринберг В.Я., Перегудов А.С., Хохлов А.Р. // *ДАН. Химия, науки о материалах*. 2015. Т.465. № 2. С. 178–181.
26. Барабанова А.И., Благодатских И.В., Вышиванная О.В., Муранов А.В., Перегудов А.С., Хохлов А.Р. // *Высокомолекулярные соединения*. 2021. Т. 63А. № 4. С. 263.
27. Liang X., Kozlovskaya V., Cox C.P., Wang Y., Saeed M., Kharlampieva E. // *Journal of polymer science. Polymer chemistry edition*. 2014. V. 52. P. 2725–2737.
28. Wan D., Zhou Q., Pu H., Yang G. // *Journal of polymer science. Polymer chemistry edition*. 2008. V. 46. P. 3756.
29. Beija M., Marty J.D., Destarac M. // *Chem. Commun.* 2011. V. 47. P. 2826–2828.
30. Devasia R., Borsali R., Lecommandoux S., Bindu R.L., Mougou N., Gnanou Y. // *Polym. Prepr.* 2005. V. 46. P. 448–449.

*Об авторах:*

ВОРОЖЕЙКИНА Алеся Витальевна – младший научный сотрудник, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки «Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова Российской академии наук» (119991, г. Москва, ул. Вавилова, 28); e-mail: polylesya@mail.ru.

БАРАБАНОВА Анна Ивановна – кандидат химических наук, старший научный сотрудник, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки «Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова Российской академии наук» (119991, г. Москва, ул. Вавилова, 28); e-mail: barabanova@polly.phys.msu.ru.

БЛАГОДАТСКИХ Инэса Васильевна – доктор химических наук, ведущий научный сотрудник, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки «Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова Российской академии наук» (119991, г. Москва, ул. Вавилова, 28); e-mail: blago@ineos.ac.ru.

ПЕРЕГУДОВ Александр Сергеевич – доктор химических наук, ведущий научный сотрудник, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки «Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова Российской академии наук» (119991, г. Москва, ул. Вавилова, 28); e-mail: asp@ineos.ac.ru.

**DEPOLYMERIZATION AND REUSE  
OF POLY(N-VINYLCAPROLACTAM)  
IN RAFT/MADIX POLYMERIZATION**

**A.V. Vorozheykina, A.I. Barabanova, I.V. Blagodatskikh,  
A.S. Peregudov**

*A.N. Nesmeyanov Institute of Organoelement Compounds,  
Russian Academy of Sciences, Moscow*

Poly(N-vinylcaprolactam) (PVCL), synthesized by reversible addition-fragmentation chain transfer/macromolecular design via the inter-change of xanthate (RAFT/MADIX), depolymerizes when heated in DMF in the presence of 1-((O-ethylxanthyl)ethyl) benzene (EXEB) as a chain transfer agent. It was shown that after depolymerization, the activity of the end-groups persists and the polymerization of N-vinylimidazole in the presence of the depolymerization product of PVCL leads to the production of a diblock copolymer.

**Keywords:** *poly-(N-vinylcaprolactam), depolymerization*

Дата поступления в редакцию: 12.12.2022.

Дата принятия в печать: 22.12.2022.