

*Кафедра высокомолекулярных соединений
Лаборатория полимеризационных процессов*

Новые возможности радикальной
полимеризации в контролируемом
синтезе полимеров заданной
архитектуры

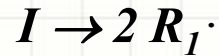
Черникова Е.В.

Исторический экскурс

1. Первый синтез полимеров – 19 век.
2. Получение синтетического каучука – 1920-е г.г.
3. Открытие живой анионной полимеризации – 1950-е г.г.
4. Открытие живой катионной полимеризации – 1970-е г.г.
5. Открытие живой радикальной полимеризации – 1970-е г.г.

Классическая радикальная полимеризация

иницирование



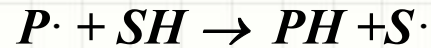
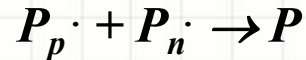
рост



обрыв



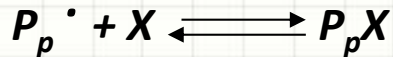
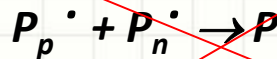
передача



Псевдоживая (контролируемая) радикальная полимеризация

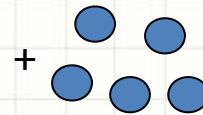
Reversible-deactivation radical polymerization

Идея:

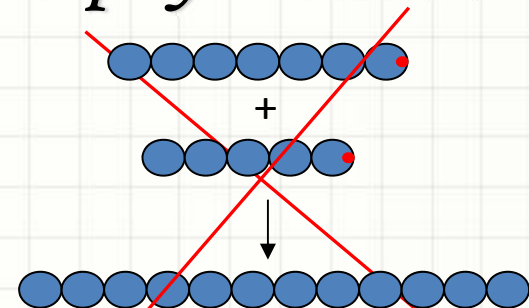


активные
цепи

спящие
цепи



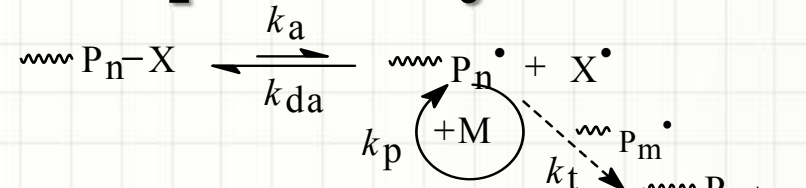
и т.д.



"Оживление" цепей и возможность участия в росте цепи на протяжении всего процесса полимеризации

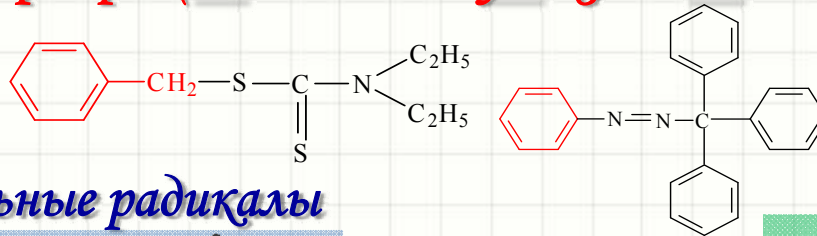
Способы "оживления" макромолекул

1. Обратимое ингибирование

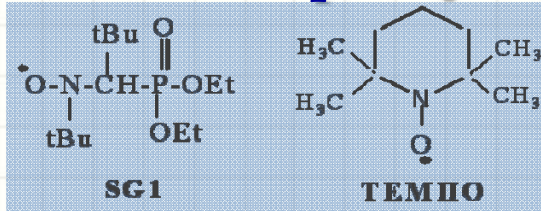


радикал роста обратимо взаимодействует со стабильным или малоактивным радикалом с образованием аддукта, содержащего лабильную концевую группу, способную отщепляться от конца цепи под действием нагревания или облучения

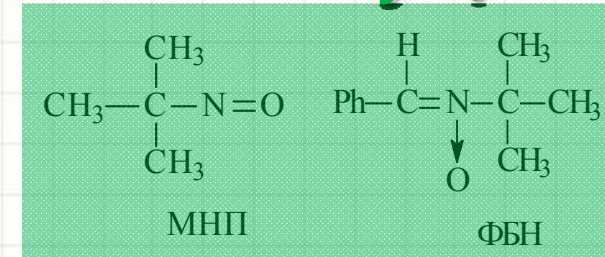
Инифертеры (*initiator-transfer agent-terminator*)



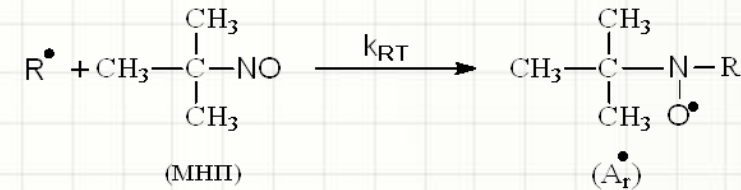
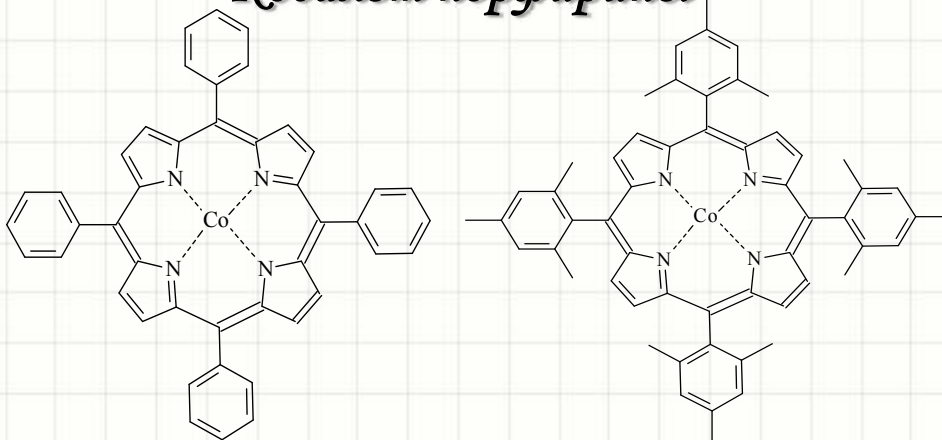
Стабильные радикалы



Спиновые ловушки

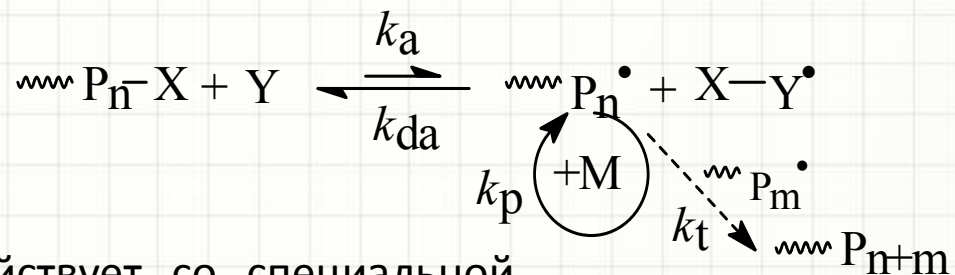


Кобальт порфирины



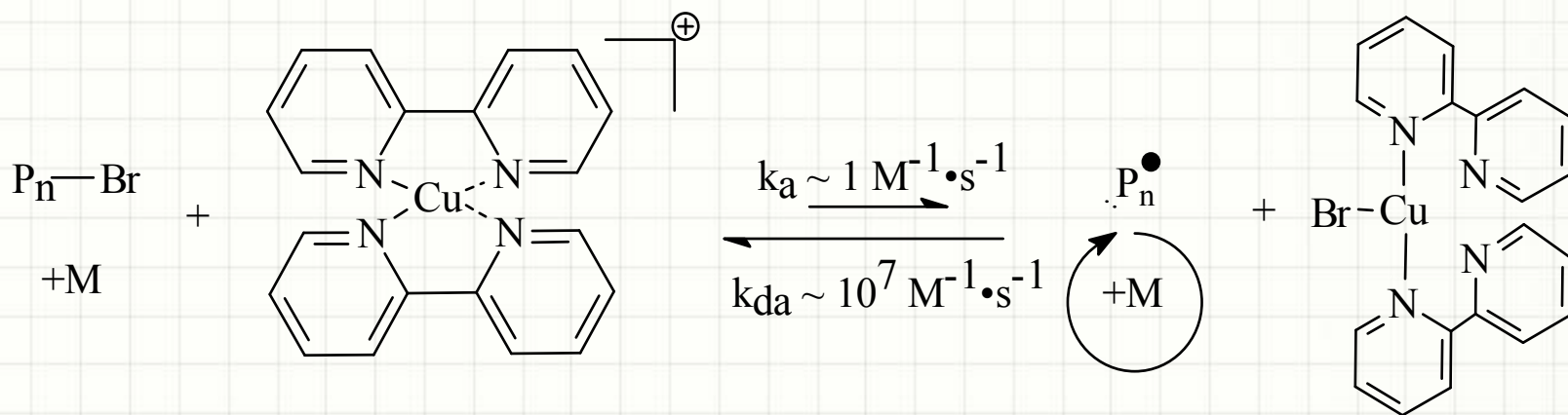
Способы "оживления" макромолекул

2. Обратимый перенос атома



макрорадикал обратимо взаимодействует со специальной добавкой (катализатором) посредством окислительно-восстановительной реакции

полимеризация с переносом атома (АТРС)

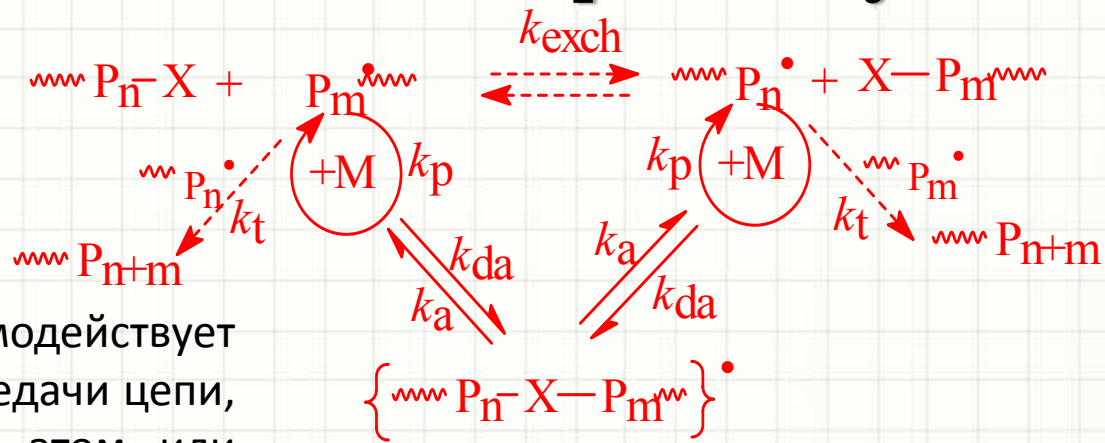


в качестве катализатора используют соединение переходного металла, а в качестве инициатора обычно алкилгалогенид (чаще бромид), химическая структура которого близка к структуре полимеризующегося мономера

Способы "оживления" макромолекул

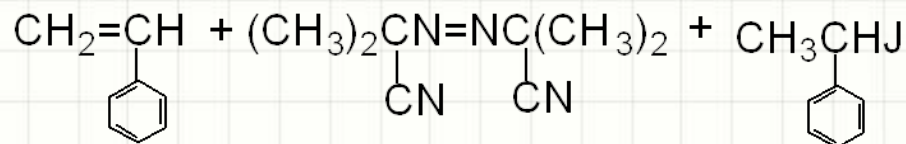
3. Обратимая передача цепи

радикал обратимо взаимодействует с агентом обратной передачи цепи, содержащим лабильный атом или группу атомов



Вырожденная передача цепи:

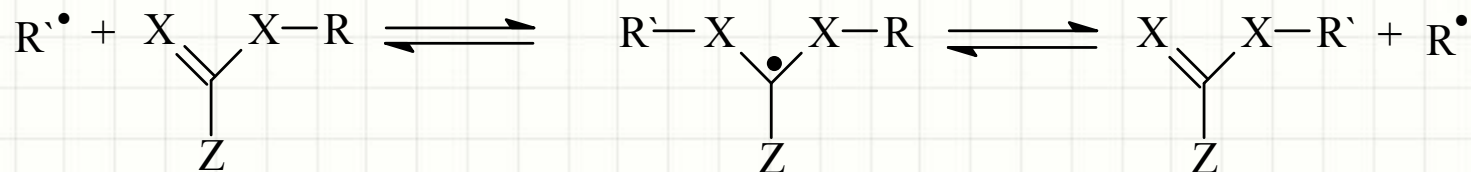
Алкилгалогениды



Кобальт порфирины

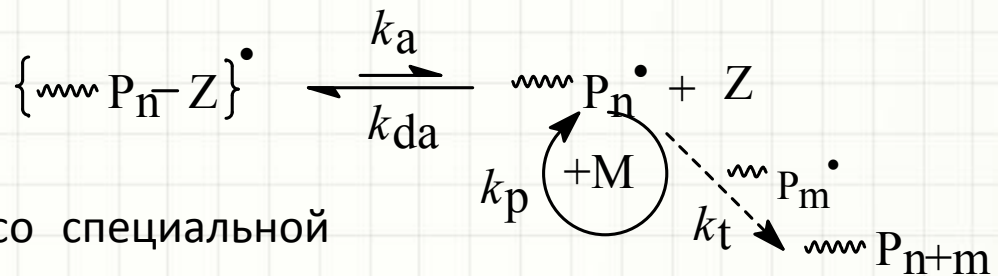
Органические соединения *Te*, *Ti*, *As*, *Sb* или *Bi*

Обратимая передача цепи



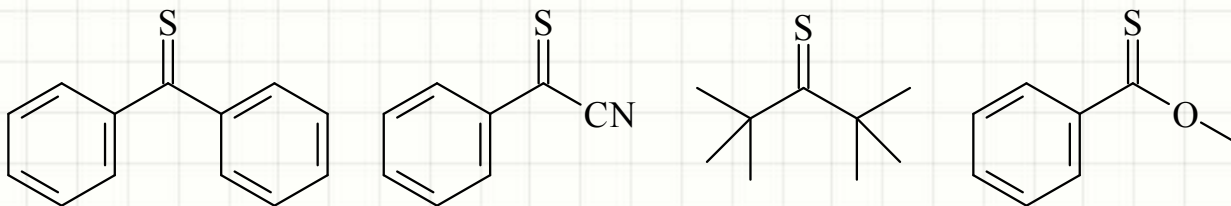
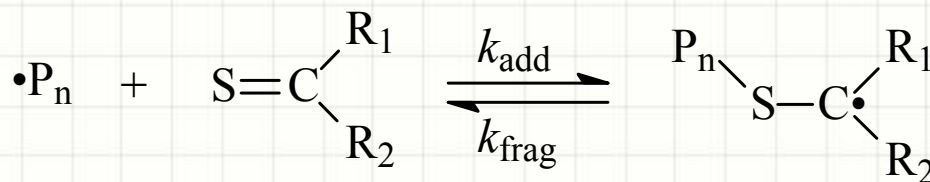
Способы "оживления" макромолекул

4. Обратимый спиновый захват



радикал роста взаимодействует со специальной добавкой с образованием стабильного радикала

Тиокетоны

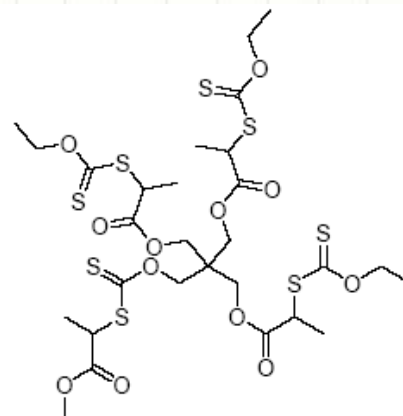
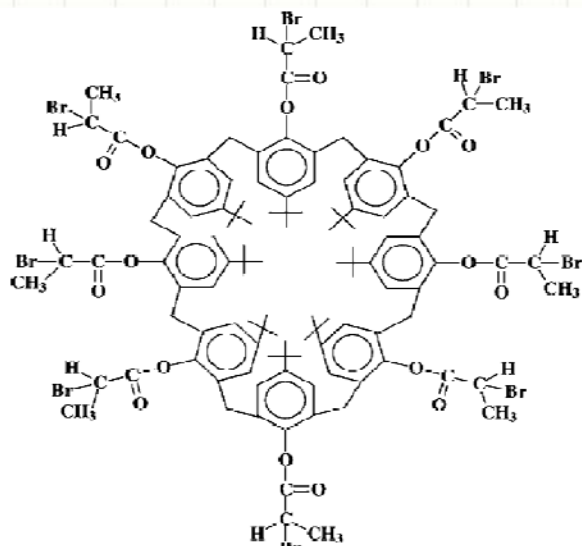
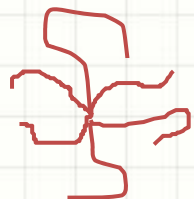


характерным является рост молекулярной массы с увеличением конверсии, но одновременно и уширение ММР. Недостаток – неспособность продукта реакции возобновить живой процесс при добавлении свежей порции мономера. Полимер образуется исключительно за счет реакции квадратичного обрыва радикала роста.

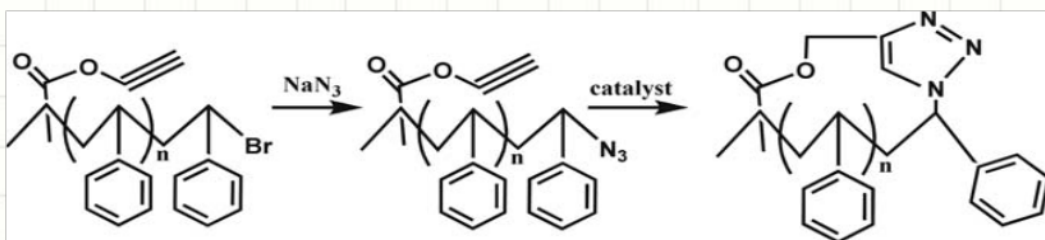
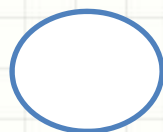
Возможности контролируемой радикальной полимеризации

- ✓ *Контроль скорости полимеризации*
- ✓ *Узкое ММР*
- ✓ *Контроль топологии макромолекул*
- ✓ *Контроль микроструктуры цепи и композиционной однородности сополимеров*
- ✓ *Контролируемая функциональность макромолекул*

Как контролировать топологию?



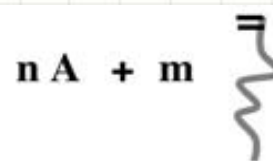
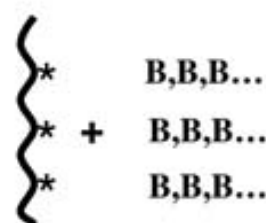
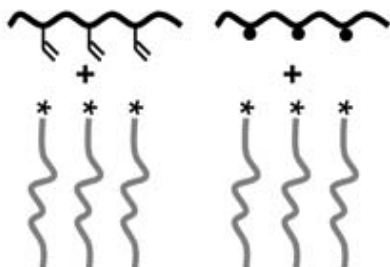
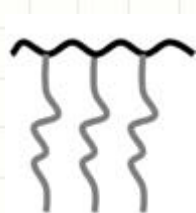
"click chemistry" – простые в исполнении реакции, протекающие стереоспецифично и с высоким выходом в легко удаляемых растворителях, с образованием легко отделяемых побочных продуктов



прививка "на"

"от"

"через"




Где в России исследуют закономерности псевдоживых процессов?

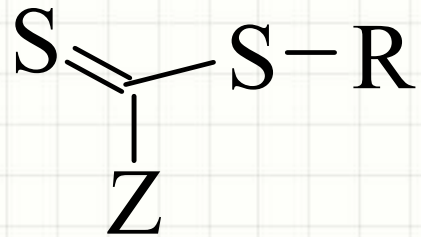
- **Полимеризация под действием стабильных радикалов:** низкие скорости, высокие температуры, узкий круг мономеров (**МГУ, ИПХФ, ННГУ, Новосибирский томографический центр**)

- **Полимеризация с переносом атома:** широкий круг мономеров, мягкие условия проведения процесса, широкие возможности макромолекулярного дизайна, необходимость очистки от соединений металлов (**ИВС РАН, ННГУ**)

- **Полимеризация с обратимой передачей цепи:** широкий круг мономеров, мягкие условия проведения процесса, широкие возможности макромолекулярного дизайна, макромолекулы содержат тиокарбонильный фрагмент, придающий окраску олигомерам (**МГУ, ННГУ**)



*Как подходить к
выбору условий для
синтеза
макромолекул с
заданными
характеристиками?*

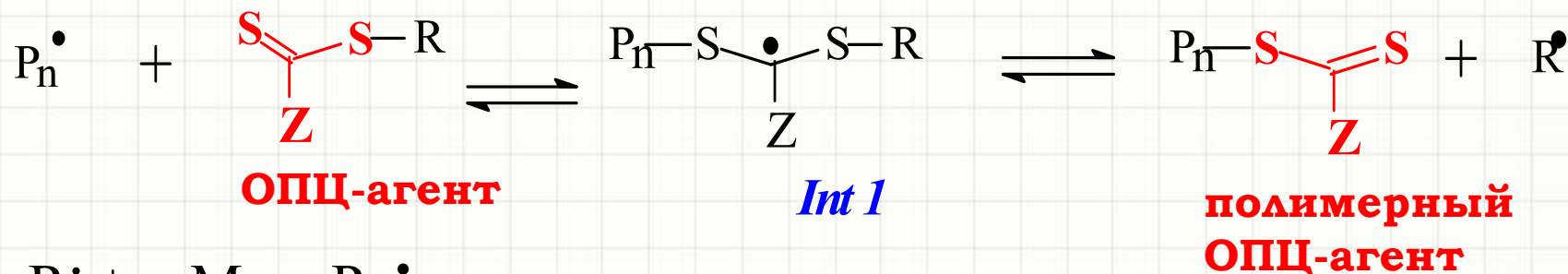


reversible addition –
fragmentation chain
transfer
(RAFT)
polymerization

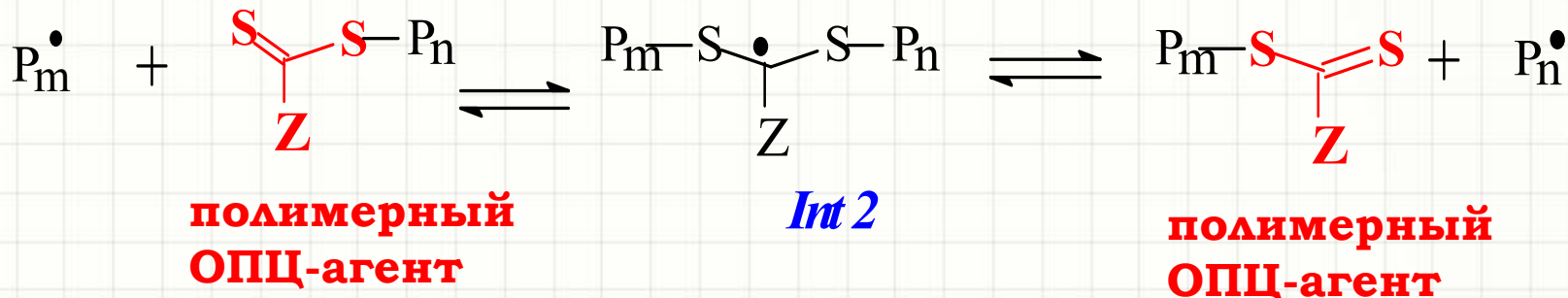
псевдоживая
полимеризация с
обратимой передачей
цепи (ОПЦ) по
механизму
присоединения –
фрагментации

Реакции обратимой передачи цепи (ОПЦ) по механизму присоединения – фрагментации

1. взаимодействие макрорадикала с ОПЦ-агентом (pre-equilibrium)

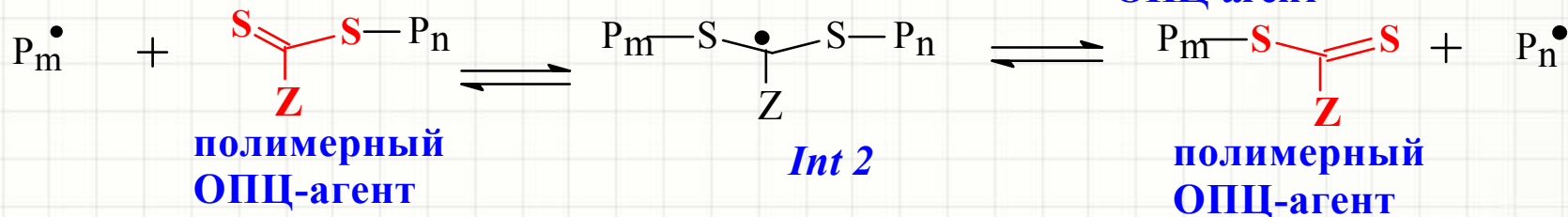
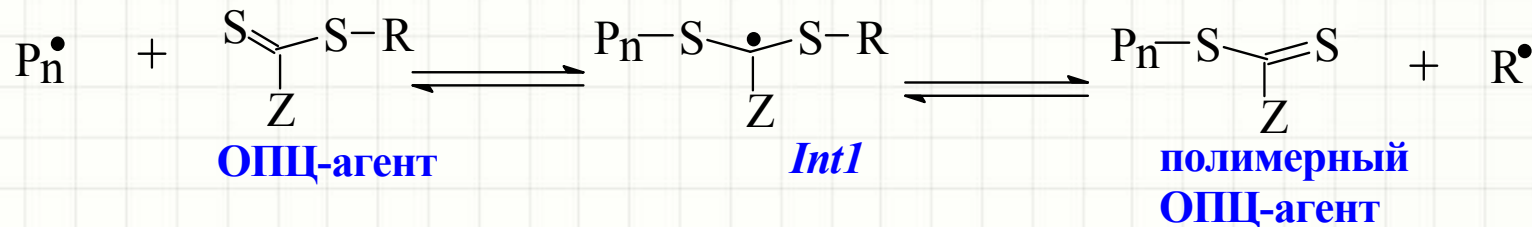


2. взаимодействие макрорадикала с полимерным ОПЦ-агентом



Что нужно знать об ОПЦ-агенте?

1. Понятие об эффективности ОПЦ-агента



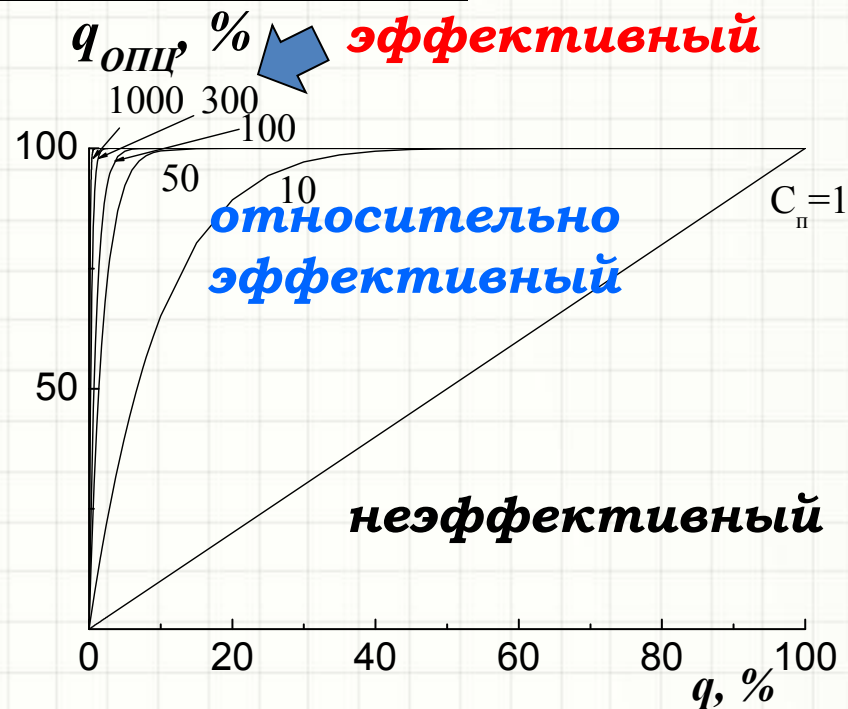
Количественная мера эффективности ОПЦ-агента:

$$C_{\Pi} = k_{\Pi} / k_p$$

$$C_{\Pi} = \frac{\ln(1 - q_{\text{ОПЦ}})}{\ln(1 - q)}$$

$q_{\text{ОПЦ}}$ – конверсия ОПЦ-агента,
 q – конверсия мономера

$$C_{\Pi} = P_{n_0} \cdot \frac{[M]_0}{[\text{ОПЦ}]_0}$$



Как эффективность низкомолекулярных ОПЦ-агентов влияет на контроль молекулярно-массовых характеристик полимеров?

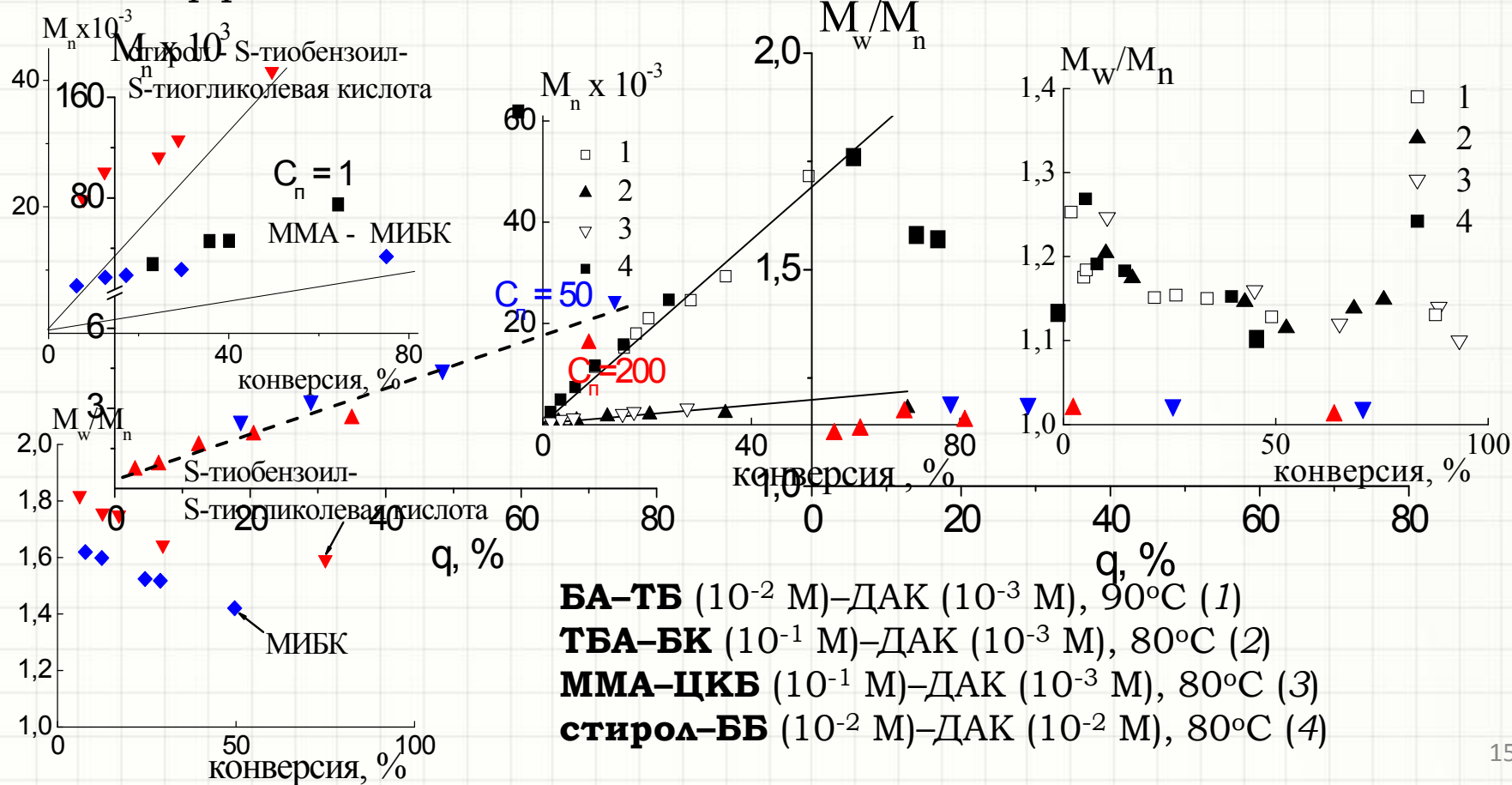
$$M_n = M_{\text{ОПЦ}} + \frac{q[M]_0}{(1 - (1 - q)^{C_n})[OПЦ]_0 + f[I]_0(1 - e^{-k_{\text{ит}}t})} M_M$$

$$M_n = M_{\text{ОПЦ}} + \frac{q[M]_0}{[OПЦ]_0} M_M$$

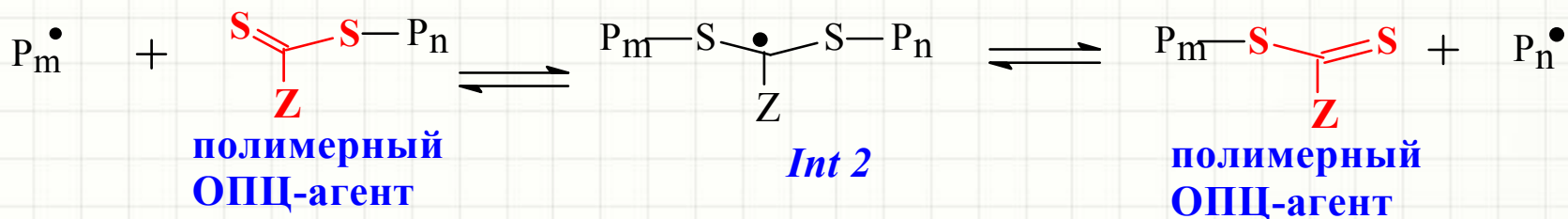
относительно эффективные

неэффективные

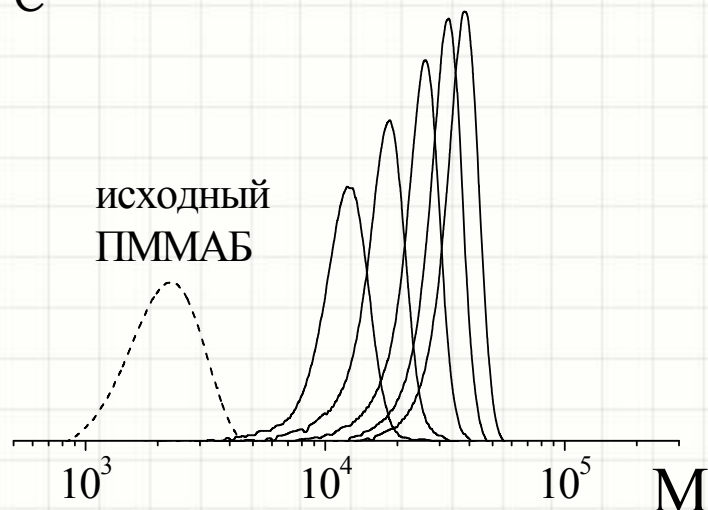
эффективные



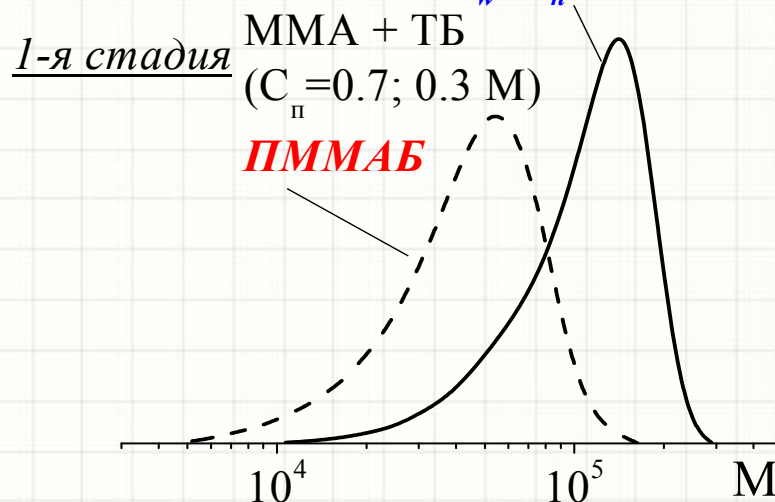
Эффективность **полимерных** ОПЦ-агентов



ММА-ПММАБ (10^{-2} М)-ДАК (10^{-3} М),
80°C



2-я стадия **"Выросший" ПММА**
 $M_w/M_n = 1.27$

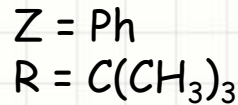
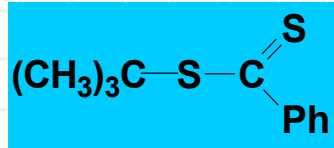
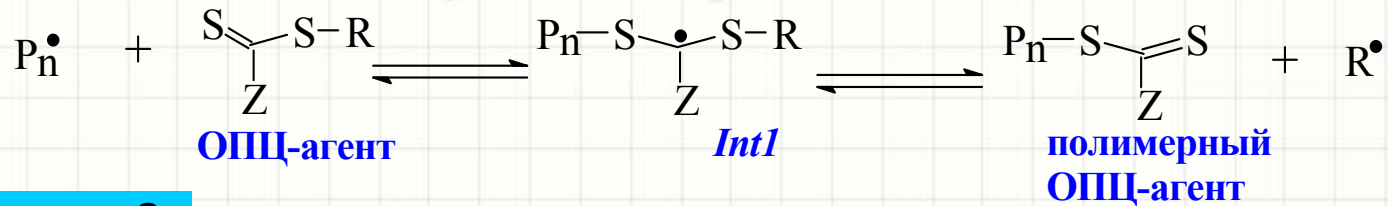


Эффективность всех изученных полимерных ОПЦ-агентов на 1-2 порядка выше, чем низкомолекулярных.

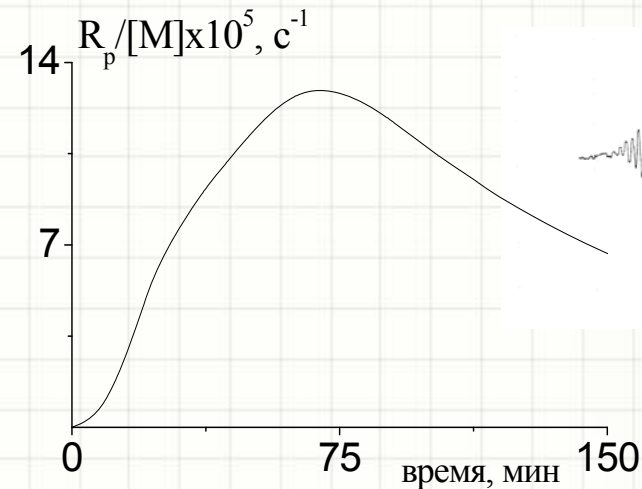
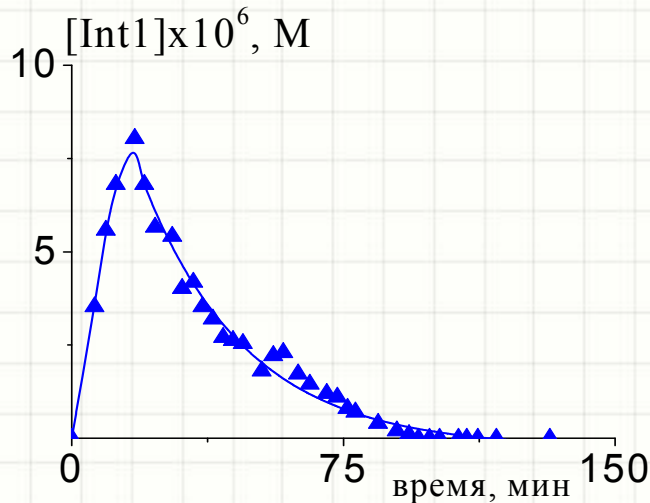
Важное практическое применение: для проведения контролируемого синтеза полимера существует возможность использования и неэффективного в полимеризации данного мономера ОПЦ-агента

Что нужно знать об ОЦЦ-агенте?

2. Стабильность радикальных интермедиатов и ее влияние на кинетику полимеризации



стирол, акрилаты, винилацетат,
винилпирролидон



Макрорадикалы запасаются в форме неактивного интермедиата
Скорость полимеризации повышается только после исчезновения

Стабильность интермедиатов:

Тритиокарбонаты **Z** = -SR < дитиобензоаты **Z** = -Ph
MMA < стирол < акрилаты < ВА ~ ВП
↑ с ↓ температуры

Что нужно знать об ОПЦ-агенте?

3. Кинетика ОПЦ-полимеризации

ОПЦ-полимеризация, протекающая без замедления

стирол-ДАК-БК ($Z = -SCH_2Ph$, $R = -CH_2Ph$)

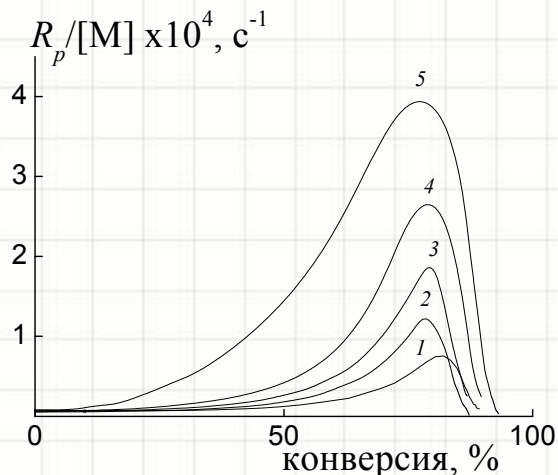
ММА-ДАК-МИК ($Z = -SC(CH_3)_2COOCH_3$, $R = -C(CH_3)_2COOCH_3$)

ММА-ДАК-дитиобензоат ($Z = -Ph$, ЦКБ, ЦИБ, ББ или ТБ)

стирол-ДАК-ПСК

ММА-ДАК-ПММАК

ММА-ДАК-ПММАБ



№	[ОПЦ] × 10 ³ , М	(R _p /[M]) _{max} /(R _p /[M]) ₀	M _n × 10 ⁻³	M _w /M _n
4	3	35	260	1.60
3	10	27	98	1.69
2	30	19	42	1.65
1	100	13	16	1.72
5	0	49	750	2.73

ОПЦ-полимеризация, протекающая с замедлением

стирол-ДАК-ББ (ПСБ)

БА-ДАК-ТБ (ПБАБ)

стирол-ДАК-ТБ (ПСБ)

N-винилпирролидон-ДАК-ТБ

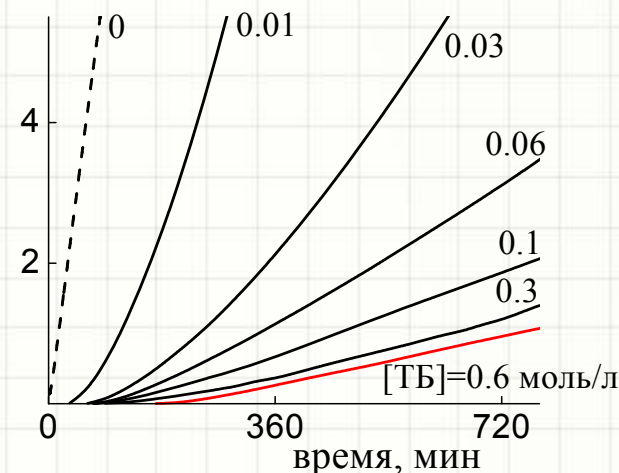
ВА-ДАК-ТК (ПВАК)

БА-ДАК-БК (ПБАК)

тБА-ДАК-БК (ПтБАК)

N-винилпирролидон-ДАК-ТК (или БК)

конверсия, %



Часть I

ГОМОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ

по механизму

обратимой передачи цепи

Общие подходы к выбору ОПЦ-агента и условиям проведения синтеза:

1. Информация об эффективности ОПЦ-агента для данного мономера.
2. Информация о стабильности радикальных интермедиатов.
3. Выбор соотношения ОПЦ-агент/инициатор ($\gg 1$).
4. Выбор температуры процесса.
5. Выбор концентрации мономера.

Практическое применение полученных знаний об ОПЦ-процессе

1. Контролируемая полимеризация винилацетата
2. Синтез олигомерной полиакриловой кислоты полимеризацией в массе
3. Синтез олигомерного поливинилпирролидона полимеризацией в массе
4. Синтез растворимого поливинилсукцинимиды
5. Контролируемая полимеризация акрилонитрила
6. Контролируемый синтез жидкокристаллических полимеров

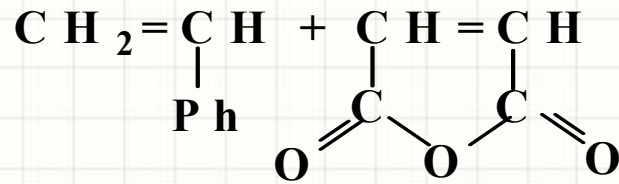
Часть II.

*БЛОК-СОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ
по механизму
обратимой передачи цепи*

Блок-сополимеризация с использованием метода ОТЦ

- Одностадийный синтез ди- и триблок-сополимеров
- Двухстадийный синтез диблок-сополимеров
- Двухстадийный синтез триблок-сополимеров
- Синтез мультиблок-сополимеров

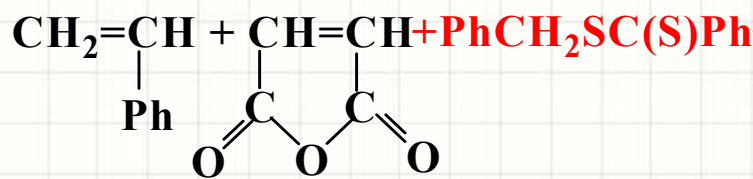
Одностадийный синтез **ди**блок-сополимеров



50% ● 50% ●



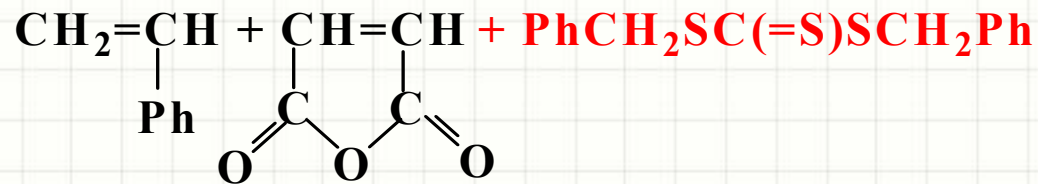
Монофункциональный ОПЦ-агент – рост цепи в один конец



стирол > малеиновый ангидрид

Одностадийный синтез **три**блок-сополимеров

Бифункциональный ОПЦ-агент – рост цепи в два конца

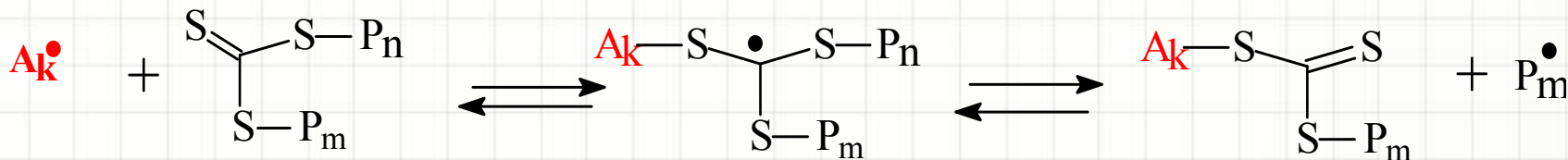


стирол > малеиновый ангидрид



Двухстадийный синтез **триблок-сополимеров**

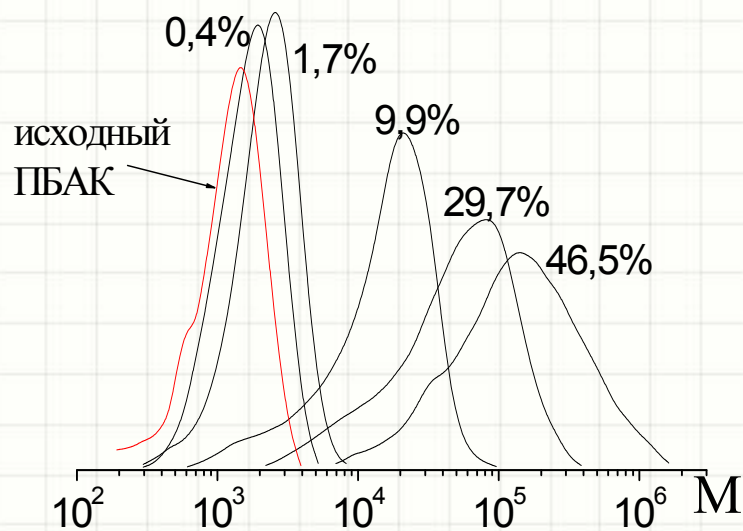
Бифункциональный ОПЦ-агент – рост цепи в два конца



порядок введения мономеров в цепь:

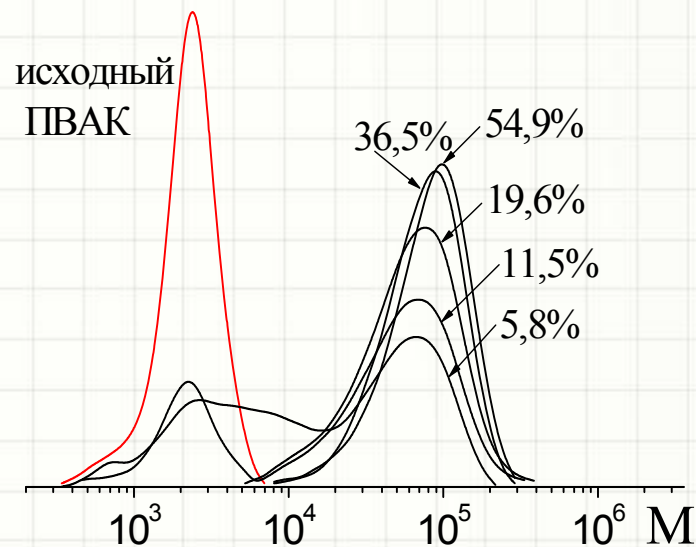
ПБА–ПВА–ПБА

ПБАК ($M_n=720$, $M_w/M_n = 1.14$)
[ПБАК]= 10^{-2} М, [ДАК]= 4×10^{-3} М

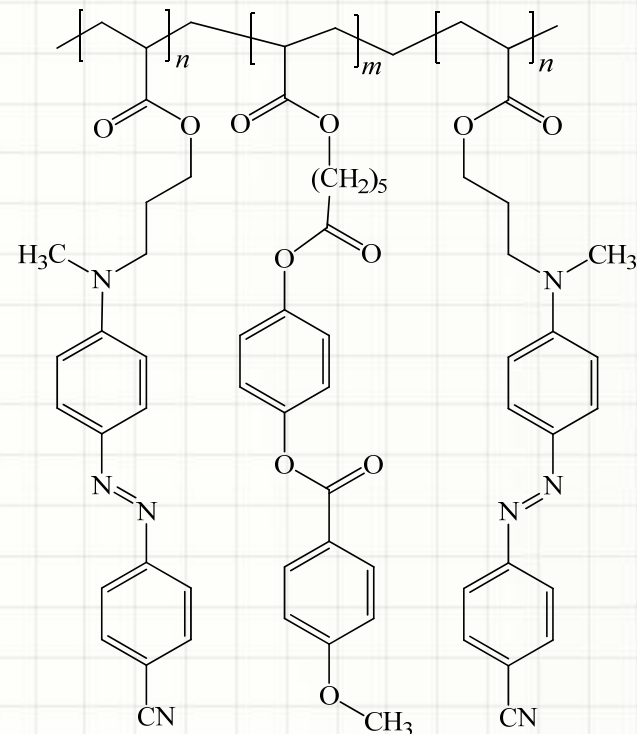
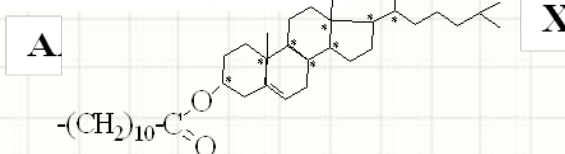
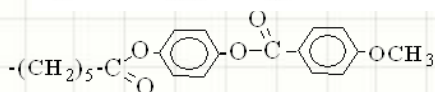
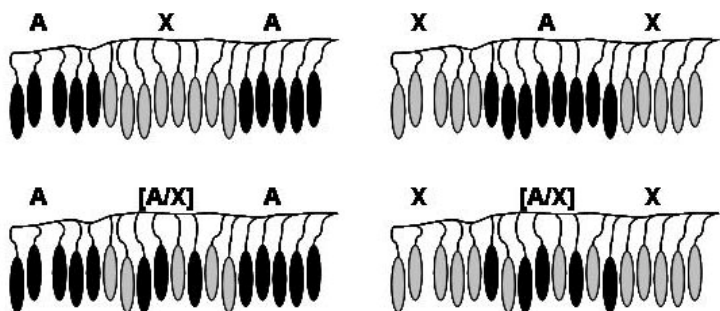
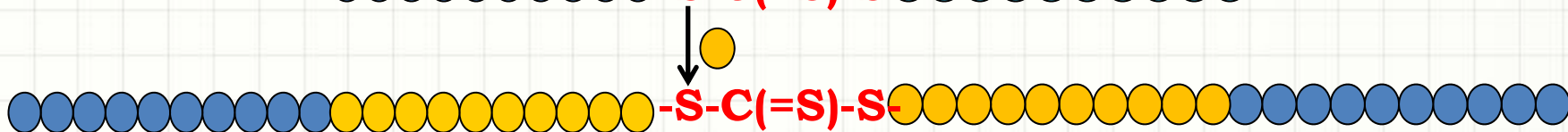
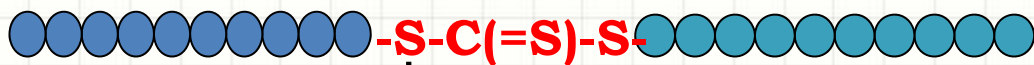


ПВА–ПБА–ПВА

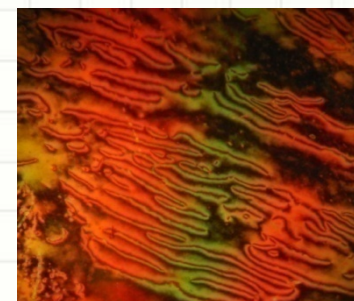
ПВАК ($M_n=1950$, $M_w/M_n = 1.24$)
[ПВАК]= 10^{-2} М, [ДАК]= 10^{-3} М



Двухстадийный синтез *триблок-сополимеров*



Объект	Переход*	T, ° C (пик)
ПА	N-I	93
ПХ	Ch-I	111
П(АХА)	Sm-Ch	120
	Ch-I	128
П(ХАХ)	Ch-I	119
П(А[А/Х]А)	Ch-I	114
П(Х[А/Х]Х)	Sm-Ch	103
	Ch-I	117



Нематическая фаза

Синтез *мультиблок-сополимеров*

Монофункциональный ОПЦ-агент – рост цепи в один конец
стирол и н-бутилакрилат + ДАК + цианоизпропилдитиобензоат

Полимер	Конверсия, %	Время, ч	[ОПЦ], М	M_n	M_w/M_n
ПС-Б	11	16	0.2	1000	1.20
ПС-ПБА-Б	30.7	22	0.1	4100	1.09
ПС-ПБА-ПС-Б	20.8	70	0.1	9400	1.09
ПС-ПБА-ПС-ПБА-Б	47.5	50	0.05	18700	1.30
ПС-ПБА-ПС-ПБА-ПС-Б	17	38	0.03	51600	1.21

мономеры + ДАК + 2-циано-2-пропил додецил тритиокарбонат

Полимер	Конверсия, %	Время, ч	[ОПЦ], М	M_n	M_w/M_n
ПТБА-К	83	22	0.2	3500	1.15
ПТБА-ПБА-К	83	18	0.074	9500	1.39
ПТБА-ПБА-ПС-К	46	22	0.04	13300	1.93
ПТБА-ПБА-ПС-ПБА-К	60	22	0.02	31200	1.66
ПТБА-ПБА-ПС-ПБА-ПТБА-К	72	18	0.01	46500	2.01

Синтез *мультиблок-сополимеров*

Бифункциональный ОПЦ-агент – рост цепи в два конца

стирол (А) и н-бутилакрилат (В)+ *дибензилтретиокарбонат*

№	Полимер	Конверсия, %	Время, ч	[ОПЦ], М	M_n	M_w/M_n
1	П(А)К	42	22	0.2	2200	1.27
2	П(АВА)К	15	1	0.1	2700	1.26
3	П(АВАВА)К	51.4	24	0.1	8300	1.23
4	П(АВАВАВА)К	66.5	50	0.05	33500	1.15
5	П(АВАВАВАВА)К	54.3	38	0.014	60900	1.10

$$P_n=125, M_w/M_n=1.12$$

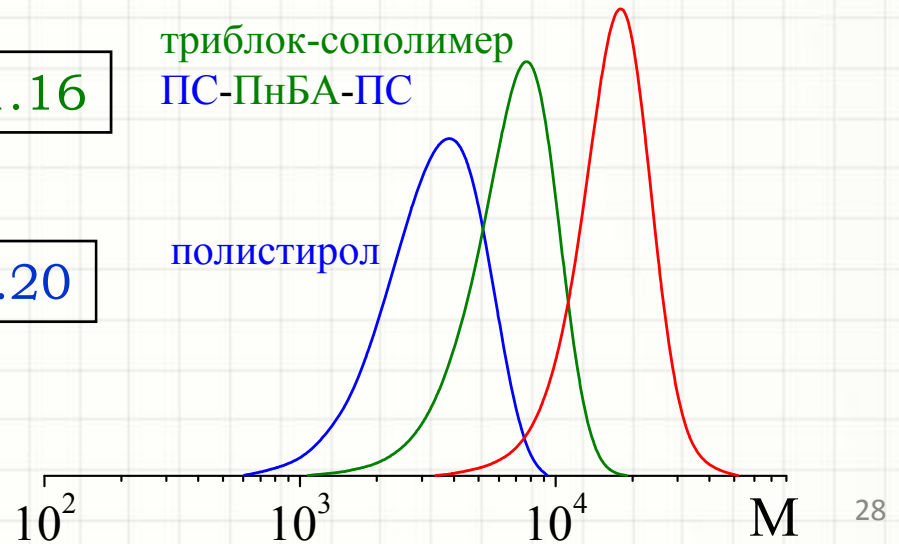
пентаблок-сополимер
 ПС-ПнБА-ПтБА-ПнБА-ПС

$$P_n=50, M_w/M_n=1.16$$

триблок-сополимер
 ПС-ПнБА-ПС

$$P_n=25, M_w/M_n=1.20$$

полистирол



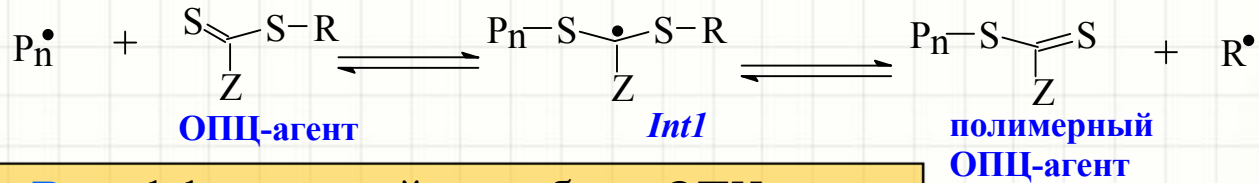
Подходы к проведению ОПЦ-блок-сополимеризации:

1. Порядок выбора мономеров в ходе синтеза блок-сополимеров определяется направлением фрагментации интермедиата.
2. При многостадийном синтезе блок-сополимеров необходимо учитывать образование “мертвых” цепей за счет введения инициатора.
3. Необходимо учитывать вероятность протекания реакций обрыва на интермедиатах, чтобы избежать потери “живых” цепей.

Часть III

СОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ по механизму обратимой передачи цепи

Контроль молекулярно-массовых характеристик сополимеров



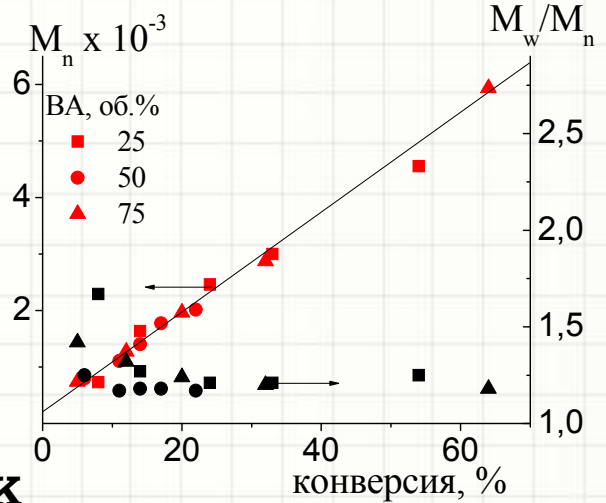
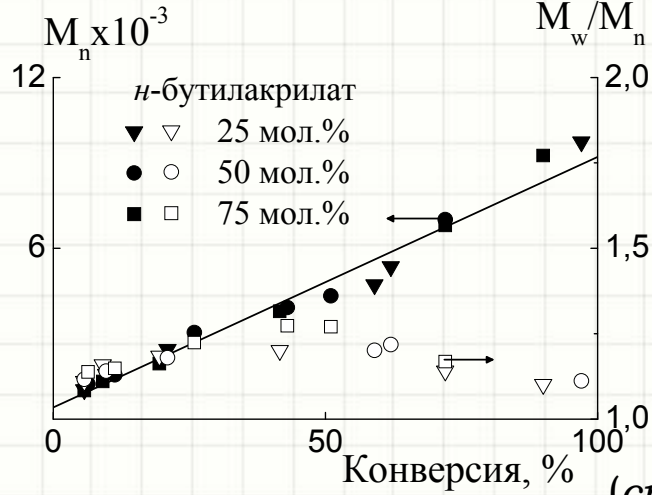
A, B + эффективный для обоих ОПЦ-агент

(нБА/третБА)-БК

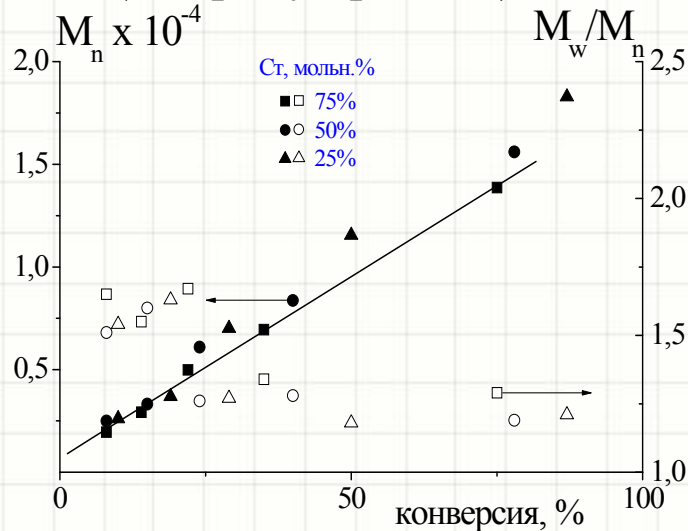
$r_{BA} \approx r_{TBA} \approx 1$

(нБА/ВА)-ТК

$r_{BA} = 5.13$
 $r_{BA} = 0.01$

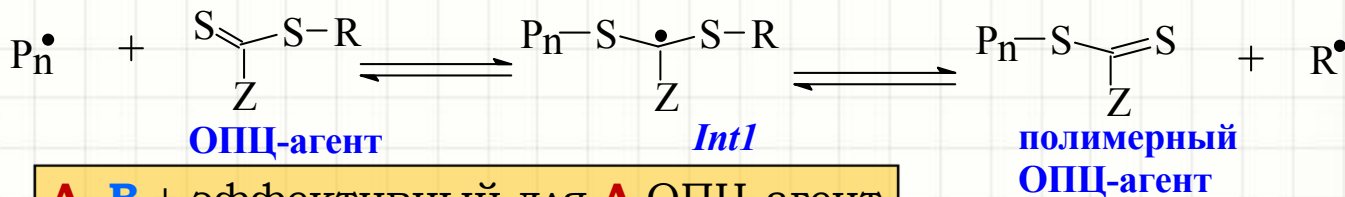


(стирол/третБА)-БК

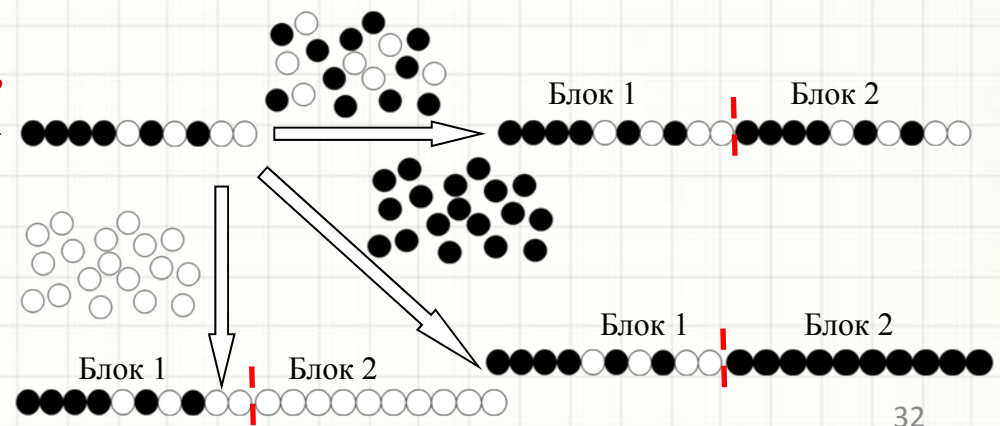
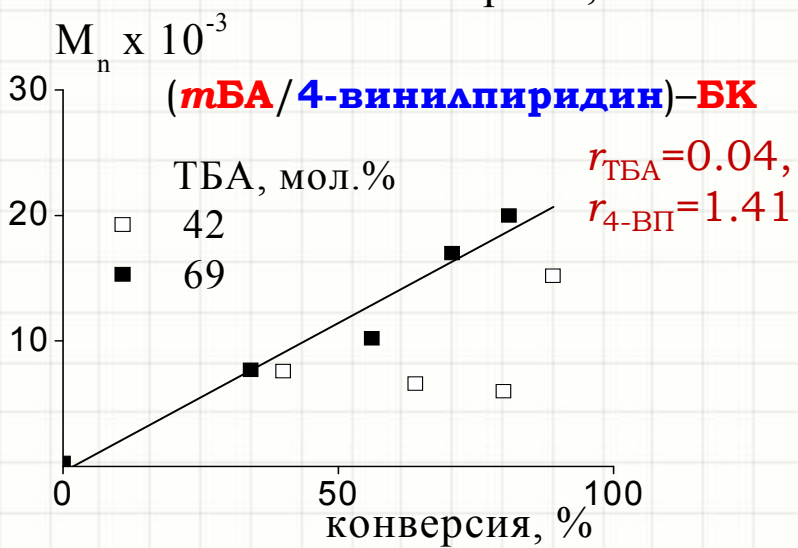
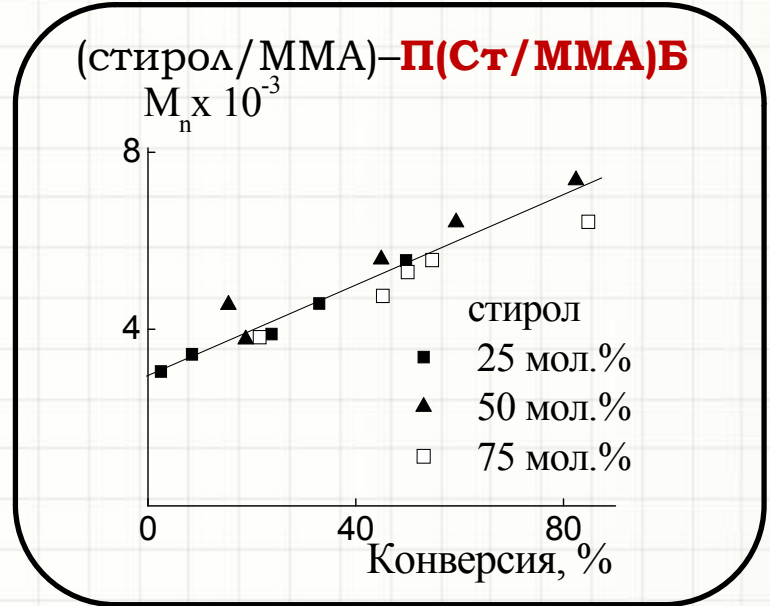
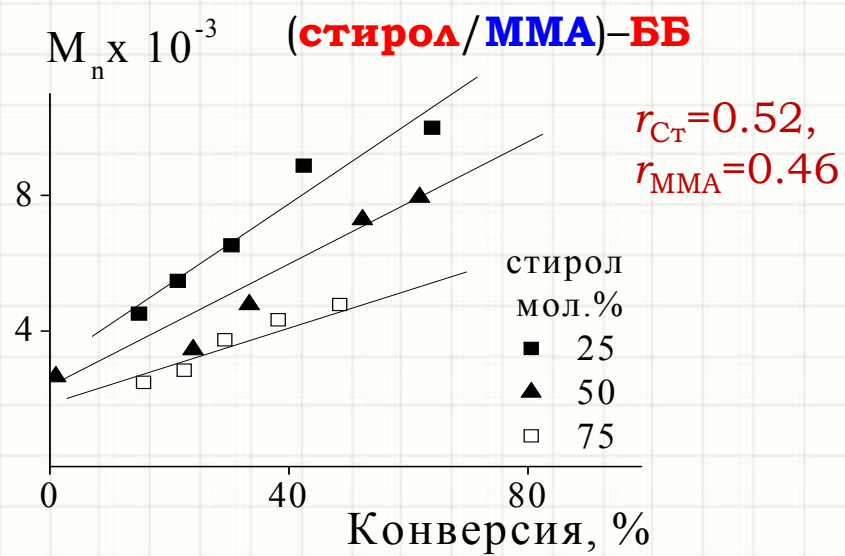


$r_{St} = 1.25,$
 $r_{TBA} = 0.22$

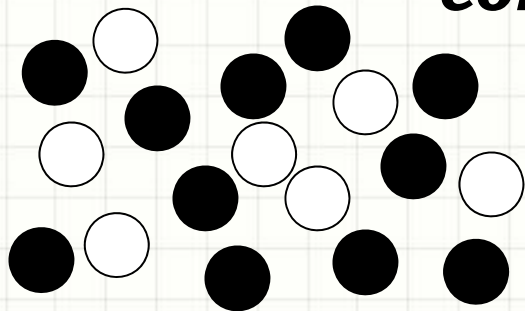
Контроль молекулярно-массовых характеристик сополимеров



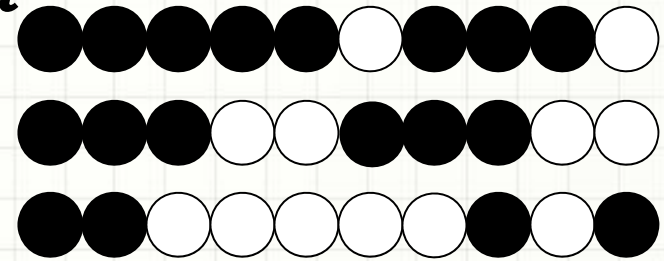
A, B + эффективный для A ОПЦ-агент



Классическая радикальная сополимеризация

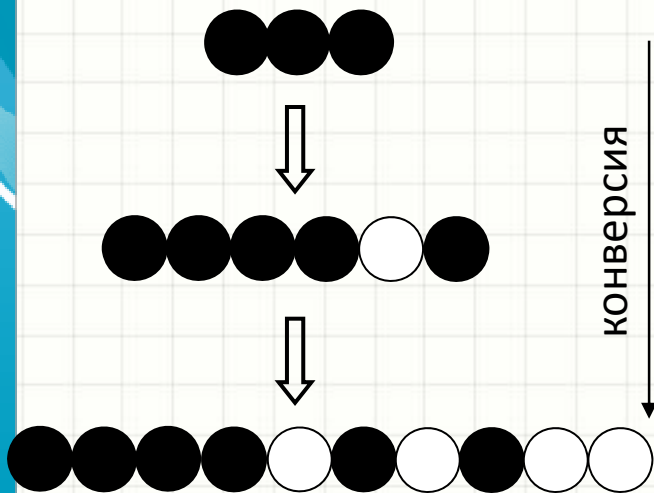


$r_1 > r_2$, в условиях
НЕАЗЕОТРОПНОЙ
полимеризации



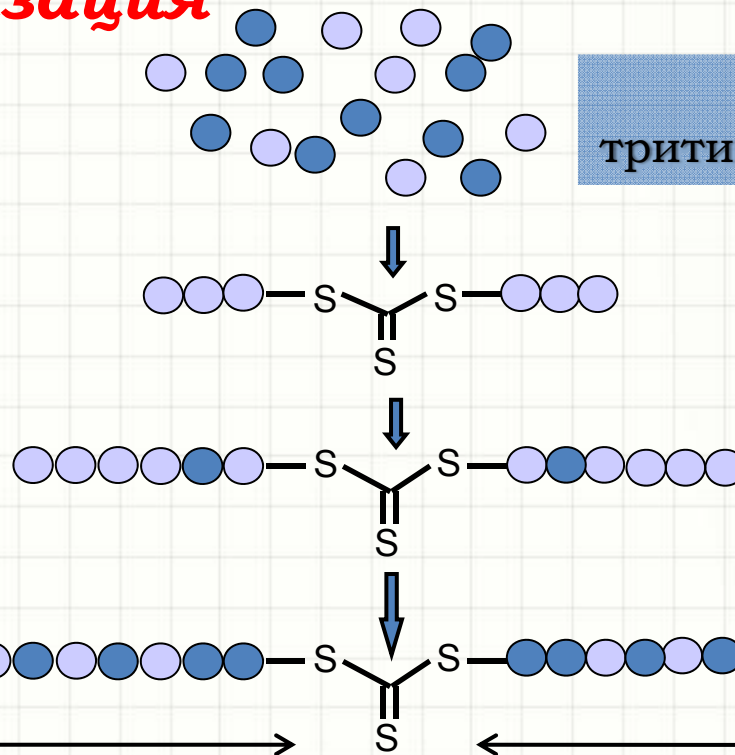
композиционно неоднородный
сополимер на глубоких конверсиях

Псевдоживая сополимеризация



конверсия

● - M_1 ○ - M_2



Для
триэтиокарбонатов

рост цепи в два конца

Варианты строения градиентных сополимеров, полученных в присутствии симметричных трифокарбонатов



трет-БА – N-винилпирролидон $r_{ТБА} = 1.33$, $r_{4-ВП} = 0.02$



Винилацетат-БА; $r_{ВА} = 0.01$, $r_{БА} = 5.38$

Винилацетат-трет-БА; $r_{ВА} = 0.03$, $r_{БА} = 3.20$

Стирол-винилацетат; $r_{Ст} = 60$, $r_{ВА} = 0.06$



АН-стирол; $r_{АН} = 0.37$, $r_{Ст} = 0.07$

АН-МА; $r_{АН} = 1.5$, $r_{МА} = 0.84$

АН-БА; $r_{АН} = r_{БА} = 1$

Стирол-БА; $r_{Ст} = 0.88$, $r_{БА} = 0.20$

Стирол-трет-БА; $r_{Ст} = 1.25$, $r_{БА} = 0.22$