

На правах рукописи

Гусев Сергей Игоревич

**КОНТРОЛИРУЕМАЯ РАДИКАЛЬНАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ
ВИНИЛОВЫХ МОНОМЕРОВ В ПРИСУТСТВИИ
НИТРОЗОНАФТОЛАТОВ МЕТАЛЛОВ И
ИОДИДОВ ЛАНТАНОИДОВ(III)**

02.00.06 – высокомолекулярные соединения

Автореферат

диссертации на соискание ученой степени

кандидата химических наук

Нижний Новгород – 2009

Работа выполнена на кафедре высокомолекулярных соединений и коллоидной химии химического факультета Государственного образовательного учреждения высшего профессионального образования "Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского"

Научный руководитель: Доктор химических наук, профессор
Семчиков Юрий Денисович

Официальные оппоненты: Доктор химических наук, профессор
Троицкий Борис Борисович
Кандидат химических наук, доцент
Ильичев Илья Сергеевич


Ведущая организация: **Институт органической химии
Уфимского научного центра РАН**

Защита состоится " ____ " _____ 2009 года в ____ часов на заседании диссертационного совета Д 212.166.05 по химическим наукам при Нижегородском государственном университете им. Н.И.Лобачевского по адресу: 603950, Нижний Новгород, ГСП-20, пр. Гагарина, д. 23, корп. 2

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

Автореферат разослан "24" апреля 2009 года

Ученый секретарь диссертационного совета,
кандидат химических наук



Захарова О.Г.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность проблемы.

Начиная с рубежа 80-90 г.г. псевдоживая радикальная и/или контролируемая полимеризация является одним из интенсивно развивающихся направлений в синтетической химии полимеров. Число работ в этой области ежегодно возрастает и к настоящему времени превышает 15 тысяч в год. Использование наиболее эффективных приемов контролируемой радикальной полимеризации – обратимого ингибирования и полимеризации с переносом атома галогена (Atom Transfer Radical Polymerization – ATRP) позволяет получать полимеры с заданной молекулярной массой (ММ), контролировать молекулярно-массовое распределение (ММР) и осуществлять направленный дизайн макромолекул. Значимость данного направления существенно возросла при разработке приемов одновременного контроля ММР и стереохимии макромолекул в рамках контролируемой радикальной полимеризации. До настоящего времени одновременный контроль стереохимии и ММР полимеров (эффиры и амиды (мет)акрилового ряда, N-винилпирролидон) осуществлялся двумя компонентами, один из которых ответственен за контроль ММР (например, агенты ATRP или обратимой передачи цепи), другой – стереохимии макромолекул (фторированные спирты, кислоты Льюиса). Совместное использование компонентов регулирующей системы в ряде случаев приводит к взаимному ослаблению эффективности контроля. Так, контроль ММР исчезал при медь-катализируемой ATRP полимеризации метилметакрилата в присутствии "стереорегулятора". Мы полагаем, что проблема взаимного негативного влияния двух компонентов контролирующей системы стереоспецифической контролируемой полимеризации может быть радикально решена при возложении обеих контролирующих функций на одно соединение. В этом случае возможны два решения, исключающие нежелательный эффект, описанный выше. Во-первых, использовать заведомо "однокомпонентный" метод кон-

тролируемой полимеризации – обратимое ингибирование. В этом случае контроль ММР и стереохимии будет осуществляться стабильными радикалами, содержащими атомы металла, способные к координации с мономером или радикалом роста. Во-вторых, модифицировать метод ATRP с тем, чтобы использовать одно соединение для контроля ММР и стереохимии макромолекул.

Цель и задачи работы. Цель настоящей работы заключалась в поиске новых агентов контролируемой радикальной полимеризации виниловых мономеров, позволяющих контролировать не только ММР, но и стереохимию макромолекул.

В соответствии с поставленной целью решались следующие **задачи**:

- изучение радикальной полимеризации стирола и (мет)акрилатов в присутствии 1-нитрозо-2-нафтолатов металлов (кобальта, церия, европия, эрбия) способных генерировать стабильные нитроксильные радикалы *in situ*;
- анализ стереохимической конфигурации полиметилметакрилата (ПММА), полученного в присутствии 1-нитрозо-2-нафтолата кобальта (Ш);
- выявление возможности получения блок-сополимеров стирола с метилметакрилатом, бутилметакрилатом и бутилакрилатом с использованием 1-нитрозо-2-нафтолата кобальта (Ш);
- осуществление контролируемой полимеризации по механизму ATRP с использованием иодидов неодима, самария и иттербия(II);
- реализация одновременного контроля за ММР и тактичностью при радикальной полимеризации с участием иодида иттербия(II).

Объекты и методы исследования. В качестве объектов исследования были использованы мономеры – стирол, метилметакрилат (ММА), бутилакрилат (БА), бутилметакрилат (БМА); инициаторы – динитрил азоизомасляной кислоты (ДАК), пероксид бензоила (ПБ), *трет*-бутил пероксид (ТБП); регулирующие добавки – 1-нитрозо-2-нафтолат металла (Ш) (металл = Co, Ce, Eu,

Er), иодиды лантаноидов(II) (лантаноид = Nd, Sm, Yb); высокомолекулярные алкоксиамины полученные с использованием 1-нитрозо-2-нафтолаткобальта (III) (ННК); продукты полимеризации. Для решения поставленных задач в работе использованы следующие методы: гель-проникающая хроматография (ГПХ), ЯМР-спектроскопия, ЭПР-спектроскопия, ИК-спектроскопия, вискозиметрия, дилатометрия, гравиметрия, селективная экстракция, дифференциальный термический анализ.

Научная новизна и практическая значимость.

- Впервые реализована псевдоживая радикальная полимеризация виниловых мономеров в присутствии 1-нитрозо-2-нафтолатов кобальта, эрбия, европия, церия.
- Показано, что стабильные радикалы, ответственные за "живую" полимеризацию, образующиеся *in situ*, вызывают вторичную полимеризацию новой порции мономера и блок-сополимеризацию при использовании другого мономера.
- Впервые предложена однокомпонентная каталитическая система на основе иодидов лантаноидов(II), позволяющая эффективно контролировать не только молекулярно-массовое распределение, но и стереохимию макромолекул.
- С практической точки зрения особо значимы результаты по снижению изо-триад полиметилметакрилата при использовании иодида иттербия (II), что существенно увеличивает теплостойкость полимера.

На защиту выносятся положения, сформулированные в выводах.

Апробация работы. Основные результаты работы доложены на Четвертой Всероссийской Каргинской конференции "Наука о полимерах 21-му веку" (Москва, 2007); XIV, XV Молодежных конференциях студентов, аспирантов и молодых ученых по фундаментальным наукам "ЛОМОНОСОВ–2007", "ЛОМОНОСОВ–2008" (Москва, 2007, 2008); III, IV Санкт-Петербургских конференциях молодых ученых "Современные проблемы

науки о полимерах" (Санкт-Петербург, 2007, 2008); Всероссийской конференции по макромолекулярной химии (Улан-Удэ, 2008); Международной конференции по органометаллической химии "International conference on organometallic and coordination chemistry" (N. Novgorod, 2008).

Публикации по теме диссертации. По материалам диссертации опубликовано 11 работ, в том числе 4 статьи в журналах, рекомендуемых ВАК, и 7 тезисов докладов на научных конференциях.

Объем и структура работы. Диссертационная работа состоит из введения, трех глав и списка цитируемой литературы. Работа изложена на 110 страницах машинописного текста и содержит 10 таблиц, 28 рисунков. Список цитируемой литературы включает 141 наименование.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

1. Нитрозоафталаты металлов в радикальной полимеризации виниловых мономеров

Для изучения влияния 1-нитрозо-2-афталата кобальта (ННК) на радикальную полимеризацию стирола, ММА и БМА проведена серия экспериментов в широком интервале температур и концентраций комплекса. В радикальной полимеризации ННК выступает как эффективный ингибитор. Из рис. 1 видно, что характерная особенность ингибирующего действия нитрозоафталата заключается в том, что независимо от природы мономера зависимость индукционного периода от концентрации при 80°C описывается близким или одинаковым наклоном прямой для всех используемых мономеров, что указывает на одинаковые скорости ингибирования. По окончании индукционного периода, скорость ингибированной полимеризации меньше по сравнению с неингибированной (рис. 2), причем этот эффект увеличивается с возрастанием концентрации ингибитора.

Во всем изученном интервале конверсий полимеризация протекает без гелевого эффекта, характерного для "обычной" радикальной полимеризации. Это особенно наглядно видно из зависимости $\ln[M]_0/[M]$ (где $[M]_0$ и $[M]$ – начальная и текущая концентрации мономеров) от времени, которая остается линейной вплоть до предельных конверсий (рис. 3).

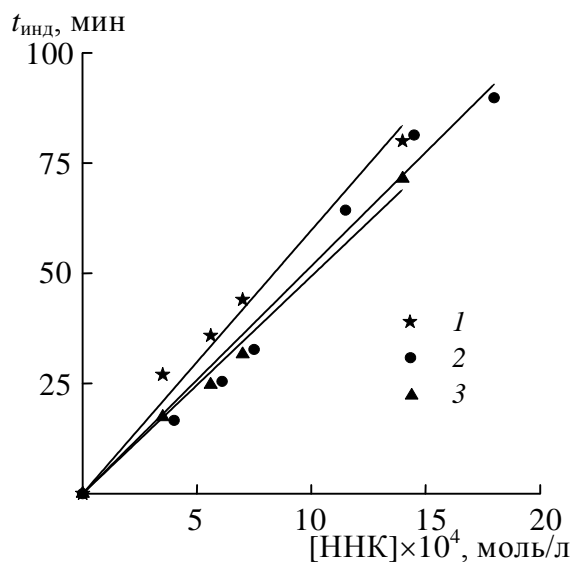


Рис. 1. Зависимость индукционного периода от концентрации ННК при полимеризации стирола (1), БМА (2) и ММА (3). $T = 80$ (1), 70°C (2, 3); $[\text{ПБ}] = 2 \times 10^{-3}$ моль/л (1), $[\text{ДАК}] = 1 \times 10^{-3}$ моль/л (2, 3).

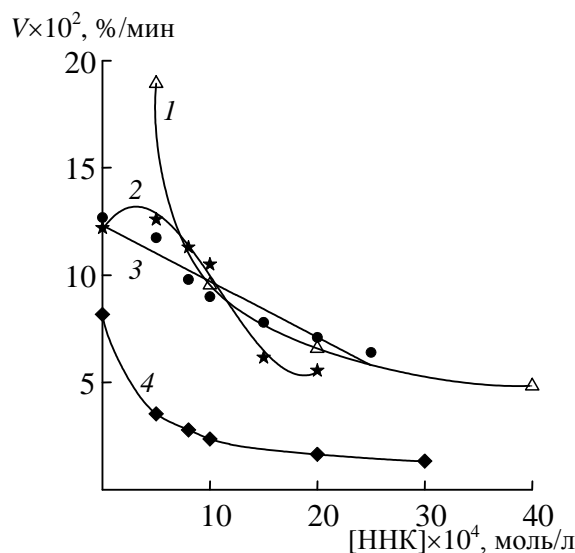


Рис. 2. Зависимость скорости полимеризации БА (1), ММА (2), БМА (3) и стирола (4) от концентрации ННК. $T = 70$ (1-3), 80°C (4); $[\text{ДАК}] = 1 \times 10^{-3}$ моль/л (1-3), $[\text{ПБ}] = 2 \times 10^{-3}$ моль/л (4); конверсия 7%.

Основным признаком псевдоживой радикальной полимеризации является наличие прямолинейных зависимостей среднечисловой ММ от глубины превращения. На рис. 4 представлена зависимость M_n от конверсии для полистирола (ПС) и полибутилакрилата (ПБА), полученного в присутствии ННК. Приведенные выше факты свидетельствуют о том, что использование нитрозоафтаола позволяет проводить полимеризацию ПС в псевдоживом режиме.

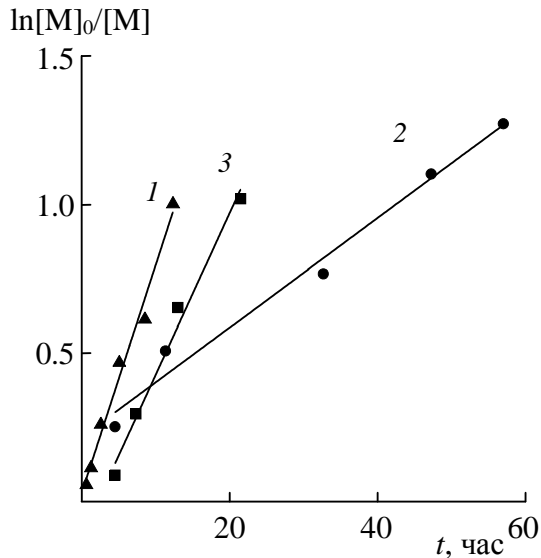


Рис. 3. Зависимость $\ln[M]_0/[M]$ от времени при полимеризации БА (1) и стирола (2-3). $T = 80$ (1), 120°C (2, 3); $[\text{ПБ}] = 2 \times 10^{-3}$ моль/л (1), $[\text{ДАК}] = 5 \times 10^{-3}$ моль/л (2), $[\text{ТБП}] = 5 \times 10^{-3}$ моль/л (3); $[\text{ННК}] = 1.4 \times 10^{-3}$ (1), 7×10^{-3} моль/л.

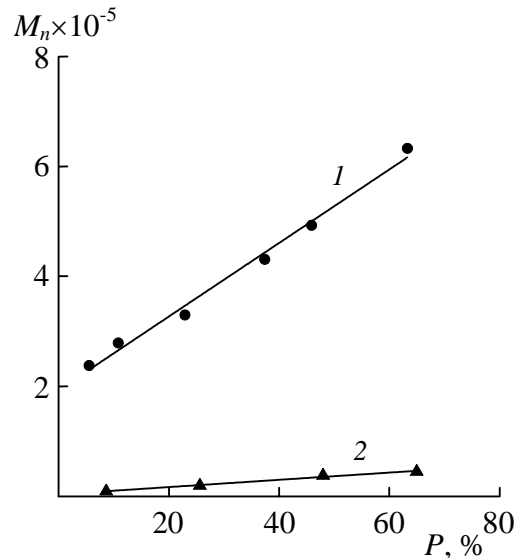
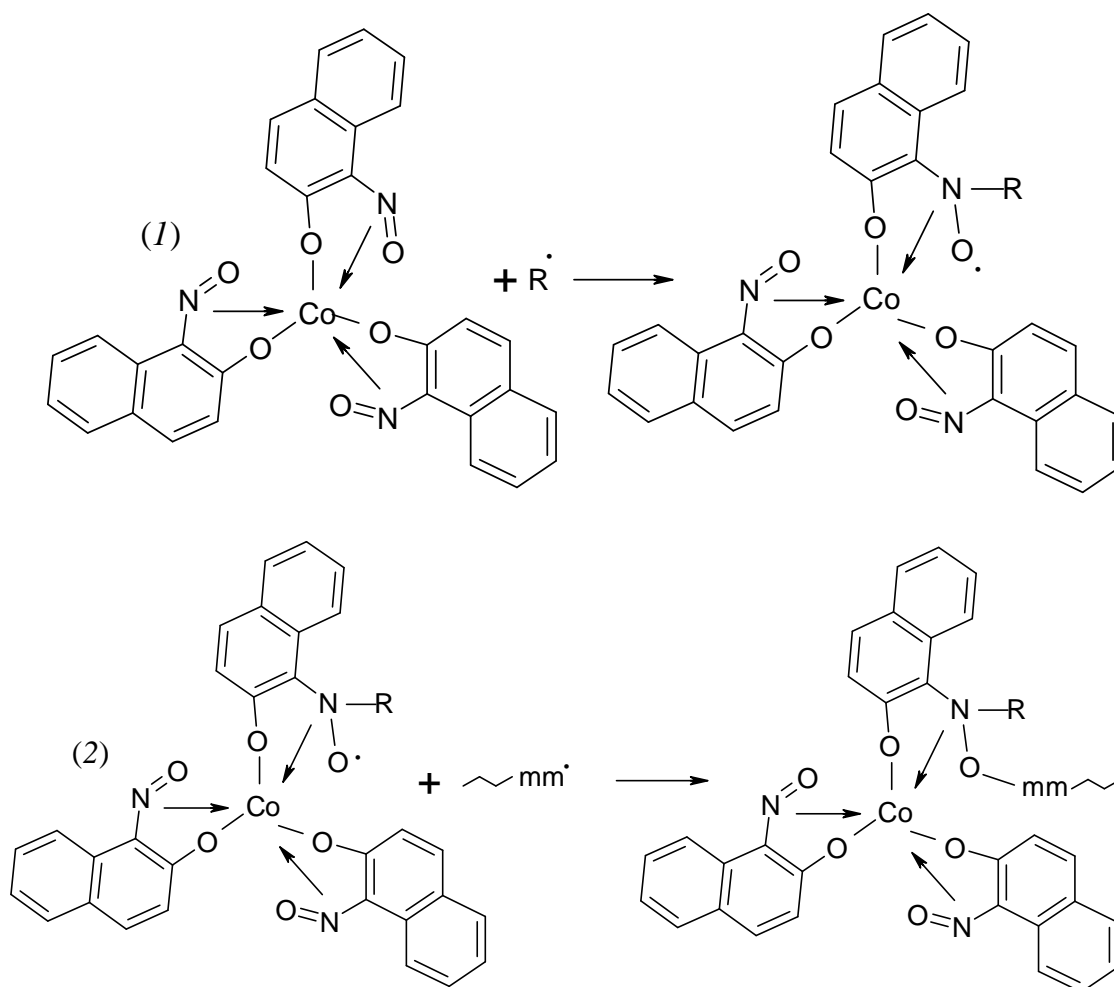


Рис. 4. Зависимость среднечисловой молекулярной массы ПБА (1) и ПС (2) от конверсии. $T = 80$ (1), 120°C (2); $[\text{ПБ}] = 2 \times 10^{-3}$ моль/л (1), $[\text{ТБП}] = 5 \times 10^{-3}$ моль/л (2); $[\text{ННК}] = 1.4 \times 10^{-3}$ (1), 7×10^{-3} (2) моль/л.

Кинетические особенности полимеризации стирола, а также анализ молекулярно-массовых характеристик полимеров в совокупности с имеющимися литературными данными позволяют предположить схему полимеризации с участием ННК в элементарных стадиях процесса. В реакционных смесях мономеров, выдержанных при 20°C в течение суток с максимальным содержанием комплекса (для БА, ММА 1.4×10^{-3} моль/л, для стирола 7×10^{-3} моль/л; концентрация инициатора 5×10^{-3} моль/л), методом ЭПР обнаружены сигналы, соответствующие нитроксильному радикалу. Очевидно, их появление вызвано взаимодействием радикалов частично разложившегося инициатора ДАК с нитрозо-группой ННК. После прогрева сигнал постепенно исчезал, что свидетельствует о превращении ННК в полимерный аддукт:



где R^\bullet - радикал, образующийся при распаде инициатора.

Схема 1. Общая схема формирования высокомолекулярных нитроксидов (1) и полимерных аддуктов (2) при использовании ННК.

Как правило, полимеризация (мет)акрилатов в присутствии алкоксиаминов протекает в неконтролируемом режиме, что обусловлено, в первую очередь, высокой вероятностью протекания реакции необратимого диспропорционирования между радикалом роста и нитроксильным радикалом, приводящей к образованию гидроксиламина и "мертвого" полимера. Нами обнаружены характерные признаки протекания полимеризации БА в режиме "живых" цепей при 80°C – отсутствие гель-эффекта, линейные зависимости ММ от конверсии и $\ln[M]_0/[M]$ от времени проведения процесса (рис. 3, 4).

Характерная особенность полимеризации в режиме "живых" цепей связана с тем, что выделенный на любой конверсии полимер может иницииро-

вать полимеризацию новой порции мономера, т.е. являться макроинициатором. Использование на второй стадии другого мономера обеспечивает возможность получения блок-сополимеров. С целью проверки применимости ПС, полученного в присутствии ННК как макроинициатора, была проведена пост-полимеризация. К ПС, синтезированному при 120°C ($[\text{ННК}] = 7 \times 10^{-3}$ моль/л, $[\text{ДАК}] = 5 \times 10^{-3}$ моль/л) и выделенному на конверсиях 22.3 и 55.3 мас.% с ММ, равными 34.8×10^3 и 45.4×10^3 , соответственно, добавляли новую порцию мономера и проводили полимеризацию при той же температуре. Концентрация "активного" ПС в стироле составляла 4.12 мас.%. На кривых молекулярно-массового распределения полученных образцов, представленных на рис. 5, наблюдается смещение моды ПС в сторону увеличения молекулярных масс.

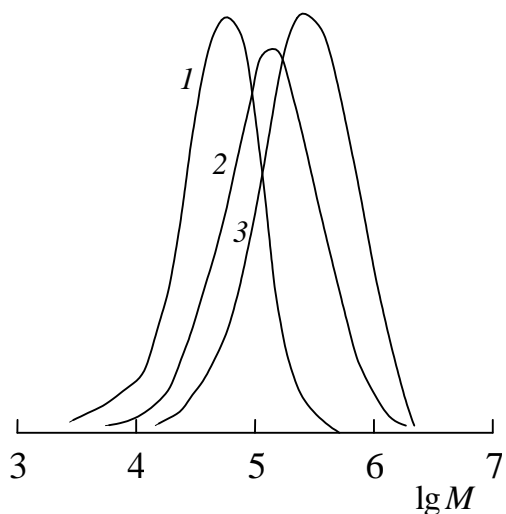


Рис. 5. Гель-хроматограммы исходного ПС (1) ($[\text{ДАК}] = 5 \times 10^{-3}$ моль/л, $[\text{ННК}] = 7 \times 10^{-3}$ моль/л, конверсия 22.3 мас.%) и ПС, полученного вторичной полимеризацией (2, 3). $T = 120^{\circ}\text{C}$; $\omega_{\text{ПС}} = 4.12$ мас.%; конверсия 17.5 (2), 85.9 мас.% (3).

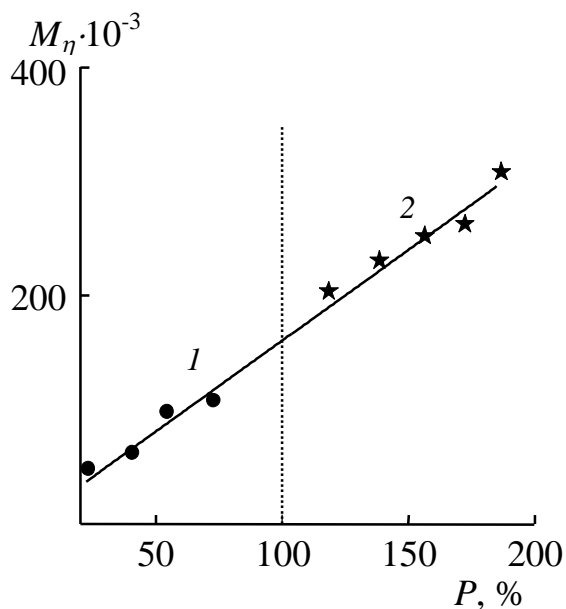


Рис. 6. Зависимость средневязкостной молекулярной массы ПС от конверсии при первичной (1) и вторичной (2) полимеризации. $T = 120^{\circ}\text{C}$; $[\text{ДАК}] = 5 \times 10^{-3}$ моль/л; $[\text{ННК}] = 7 \times 10^{-3}$ моль/л; $\omega_{\text{ПС}} = 4.12$ мас.%

На рис. 6 приведена зависимость средневязкостной ММ ПС от конверсии для первичной полимеризации стирола и полимеризации стирола, ини-

цируемой макроинициатором, из которого следует, что число макромолекул, участвующих в обоих процессах остается постоянным. Из рис. 7 видно, что первичная полимеризация (кривая 1) характеризуется наличием значительного периода в нестационарной области, в которой происходит накопление "мертвого" полимера и зарождение высокомолекулярных нитроксиллов. После достижения последними содержания, при котором обратимый обрыв на нитроксиле начинает преобладать над необратимым квадратичным, полимеризация из неуправляемого переходит в стационарный режим, в котором зависимость $\ln[M]_0/[M]$ от времени описывается линейным участком. Экстраполяция прямой к нулевому значению времени позволяет оценить совокупную конверсию "мертвого" полимера, образующегося при формировании полимерных аддуктов и высокомолекулярных нитроксиллов.

Видно, что отрезок, отсекаемый на оси ординат при экстраполяции, принимает значение 0.3, что в пересчете на конверсию соответствует ~25% мас.%. (рис. 7). При проведении вторичной полимеризации были использованы образцы ПС, выделенные на конверсиях 23 и 55 мас.%. Оказалось, что в присутствии первого макроинициатора также наблюдается период нестационарности, но значительно меньший, чем при первичной полимеризации (конверсия 22 мас.%, рис. 7, кривая 2). При ис-

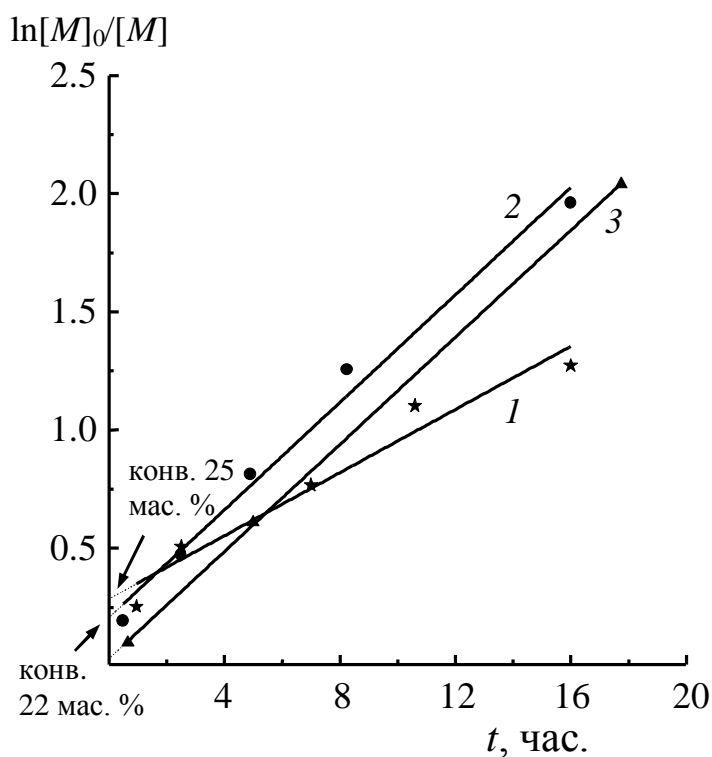


Рис. 7. Зависимость $\ln[M]_0/[M]$ от времени при первичной (1) и вторичной (2,3) полимеризации. $T = 120^\circ\text{C}$; $[\text{ДАК}] = 5 \times 10^{-3}$ моль/л; $[\text{ННК}] = 7 \times 10^{-3}$ моль/л (1); $T = 120^\circ\text{C}$; $\omega_{\text{ПС}} = 4.12$ мас.%(2,3); конверсия 22.3 (2), 55.3 мас.%(3).

пользовании второго макроинициатора полимеризация заведомо протекает в стационарной области (кривая 3). Мы полагаем, что наличие нестационарного участка при проведении вторичной полимеризации (кривая 2) связано с возобновлением синтеза высокомолекулярных нитроксидов из НКК (схема 1, реакция 1), некоторое количество которого осталось непрореагировавшим в выделенном до выхода в режим "живых" цепей полимере.

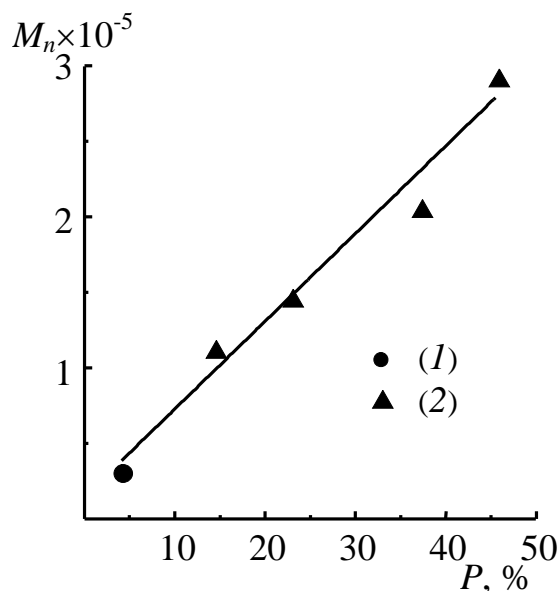


Рис. 8. Зависимость среднечисловой молекулярной массы исходного макроинициатора ПС (1) ($[ДАК] = 5 \times 10^{-3}$ моль/л; $[НКК] = 7 \times 10^{-3}$ моль/л; конверсия 40 мас.%) и блок-сополимера ПС-ПММА (2) от конверсии. $T = 120^\circ\text{C}$; $\omega_{\text{ПС}} = 4.12$ мас.%.

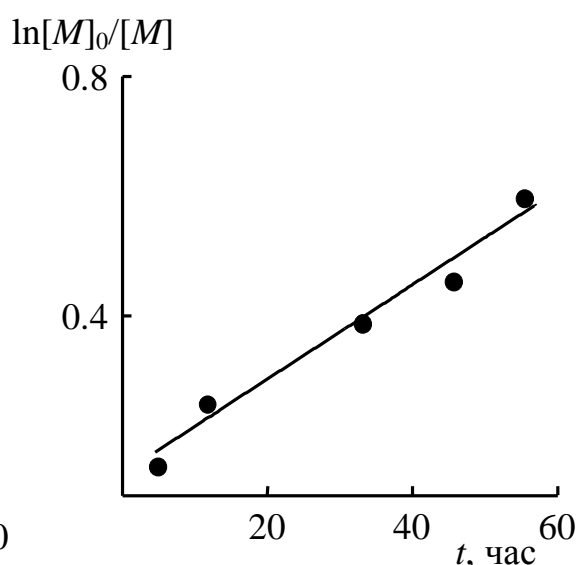


Рис. 9. Зависимость $\ln[M]_0/[M]$ от времени при полимеризации ММА, инициированной активным ПС ($[ДАК] = 5 \times 10^{-3}$ моль/л, $[НКК] = 7 \times 10^{-3}$ моль/л, конверсия 40 мас.%, $M_n = 3.1 \cdot 10^4$). $T = 120^\circ\text{C}$, $\omega_{\text{ПС}} = 4.12$ мас.%.

С практической точки зрения наибольший интерес представляет возможность синтеза блок-сополимеров с использованием на второй стадии другого мономера. Была изучена возможность получения блок-сополимеров стирола с ММА и БМА с использованием НКК. При этом также были обнаружены характерные признаки протекания полимеризации в режиме "живых" цепей – линейные зависимости молекулярной массы от конверсии (рис. 8) и степени превращения в логарифмических координатах от времени процесса

(рис. 9), из которого видно, что гель-эффект, характерный для обычной радикальной полимеризации ММА, отсутствует. На рис. 10 представлены гель-хроматограммы исходного макроинициатора ПС и блок-сополимера ПС–ПММА, выделенного на конверсии 6.5 мас.%. В последнем случае кривая молекулярно-массового распределения имеет бимодальный характер. Видно, что с возрастанием конверсии второго мономера (ММА), интенсивность первой моды, соответствующей исходному полимеру закономерно убывает, тогда как интенсивность второй высокомолекулярной моды возрастает. Эти изменения согласуются с предположением о том, что вторичная полимеризация в данном случае обусловлена главным образом блок-сополимеризацией, а наличие звеньев стирола в высокомолекулярной фракции, зафиксированное УФ детектором, достоверно указывает на образование блок-сополимера, молекулярно-массовые характеристики которого представлены в табл. 1. Низкомолекулярная мода на хроматограмме представляет собой смесь продуктов, состоящую из высокомолекулярных нитроксидов, накопление которых происходит под действием "эффекта стабильного радикала" и малоактивных алкоксиаминов.

Более детально была изучена блок-сополимеризация стирола и БМА. Продукт полимеризации, полученный с использованием активного ПС с молекулярной массой 9.4×10^4 и выделенный при конверсии 7.2 мас.%, был расфракционирован на аппарате Сокслета методом селективной экстракции изопропиловым спиртом. Как видно из гель-хроматограмм (рис. 11), значительная часть ПС, использованная для синтеза блок-сополимера с ПБМА, не вступила в блок-сополимеризацию (кривая 2). Оказалось, что содержание непрореагировавшего ПС в продукте полимеризации составляет 75%. Унимодальная кривая 3 на рис. 11 соответствует образующемуся сополимеру ПС–ПБМА ($M_n = 2.2 \times 10^5$, $M_w/M_n = 2.2$).

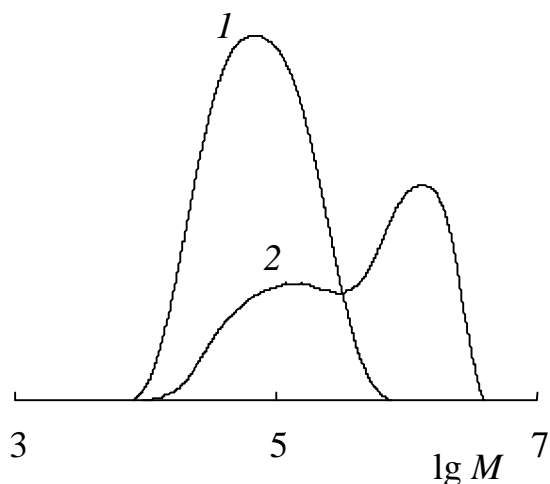


Рис. 10. Гель-хроматограммы исходного макроинициатора ПС (1) ($[ДАК] = 5 \cdot 10^{-3}$ моль/л, $[ННК] = 7 \cdot 10^{-3}$ моль/л, конверсия 72 мас.%, $M_n = 5.4 \cdot 10^4$) и продукта полимеризации ПС–ПММА (2). $T = 120^\circ\text{C}$, $\omega_{\text{ПС}} = 4.12$ мас.%, конверсия 6.5 мас.%, рефрактометрический детектор.

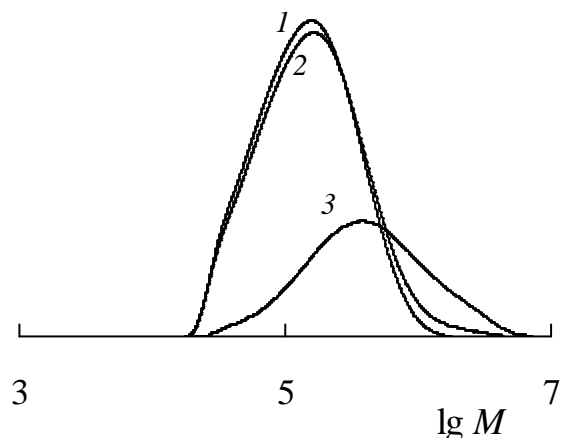


Рис. 11. Гель-хроматограммы исходного макроинициатора ПС (1) ($[ДАК] = 2 \cdot 10^{-3}$ моль/л, $[ННК] = 3 \cdot 10^{-3}$ моль/л, конверсия 71 мас.%, $M_n = 9.4 \cdot 10^4$), непрореагировавшего макроинициатора ПС (2) и продукта полимеризации ПС–ПБМА (3). $T = 120^\circ\text{C}$, $\omega_{\text{ПС}} = 4.12$ мас.%, конверсия 7.2 мас.%, рефрактометрический детектор.

Таблица 1

Молекулярно-массовые характеристики и степень конверсии P образцов активного ПС и соответствующих им блок-сополимеров

Показатель	Блок-сополимер ПС–ПММА (рис.10)		
	"активный" ПС	продукт полимеризации	
		мода 1 (блок-сополимер)	мода 2 (ПММА)
$P, \%$	72	6.5	
$M_n \cdot 10^{-4}$	5.4	7.03	99
M_w/M_n	1.95	1.77	1.31

Полимеризация стирола в присутствии других нитрозоафтолатов металлов: церия (ННЦ), европия (ННЕ) и эрбия (ННЭ), относящихся к лантаноидам, так же как и в случае использования ННК, характеризуется отсут-

вием гель-эффекта. Следует отметить, что природа металла не оказывает существенного влияния на скорость полимеризации (рис. 12). ММ полимера, как видно из рис. 13, находится в линейной зависимости от конверсии, при этом параметр полидисперсности уменьшается с глубиной превращения (рис. 14). С другой стороны, величины M_w/M_n (рис. 14), как и в случае проведения полимеризации с использованием НК, являются достаточно высокими, что говорит о не достаточном контроле за реакцией обрыва. ПС глубоких конверсий (80-90%), полученный при использовании последнего характеризовался полидисперсностью $M_w/M_n = 2.5$.

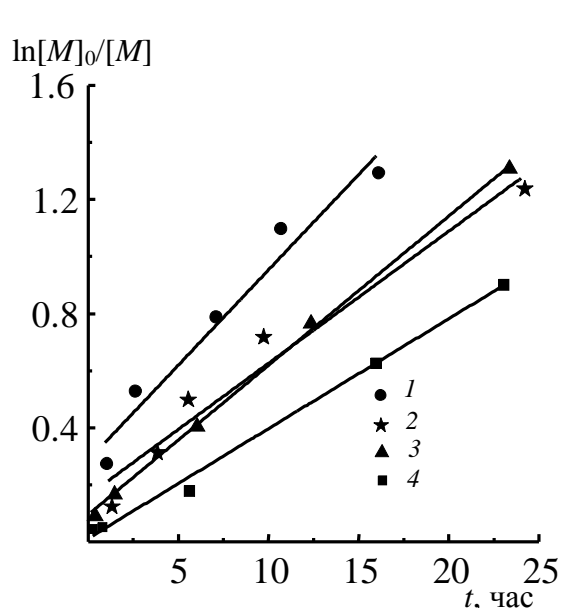


Рис. 12. Зависимость $\ln[M]_0/[M]$ от времени при полимеризации стирола. $T = 120^\circ\text{C}$; $[\text{ДАК}] = 5 \cdot 10^{-3}$ моль/л; $[\text{НК}] = 7 \cdot 10^{-3}$ моль/л (1); $[\text{НЦ}] = 1 \cdot 10^{-3}$ моль/л (2); $[\text{НЕ}] = 1.4 \cdot 10^{-3}$ моль/л (3); $[\text{НЭ}] = 1.7 \cdot 10^{-3}$ моль/л (4).

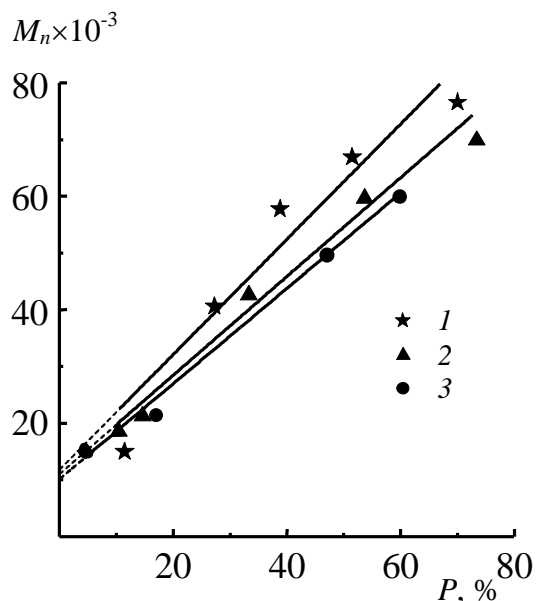


Рис. 13. Зависимость среднечисловой молекулярной массы от конверсии при полимеризации стирола. $T = 120^\circ\text{C}$; $[\text{ДАК}] = 5 \cdot 10^{-3}$ моль/л; $[\text{НЦ}] = 1 \cdot 10^{-3}$ моль/л (1); $[\text{НЕ}] = 1.4 \cdot 10^{-3}$ моль/л (2); $[\text{НЭ}] = 1.7 \cdot 10^{-3}$ моль/л (3).

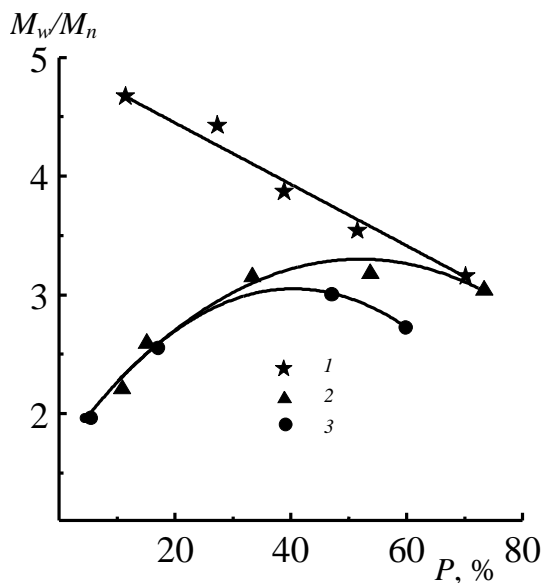


Рис. 14. Зависимость полидисперсности от конверсии для ПС, полученного при $T = 120^\circ\text{C}$; $[\text{ДАК}] = 5 \times 10^{-3}$ моль/л; $[\text{ННЦ}] = 1 \cdot 10^{-3}$ моль/л (1); $[\text{ННЕ}] = 1.4 \cdot 10^{-3}$ моль/л (2); $[\text{ННЭ}] = 1.7 \cdot 10^{-3}$ моль/л (3).

Согласно данным ЯМР спектроскопии, введение нитрозоафтолатов незначительно влияет на стереорегулярность полиметилметакрилата (табл. 2). Тактичность макромолекул ПС косвенно оценивали по температуре стеклования, определенной методом дифференциального термического анализа. Для ПС, полученного в присутствии НК было найдено $T_g = 351$ К, что соответствует температуре стеклования изотактического полимера.

Таблица 2

Триадный состав ПММА, полученного радикальной полимеризацией в различных условиях

[НК], моль/л	[ННЕ], моль/л	$T, ^\circ\text{C}$	Доля триад, %		
			изо-	синдио-	гетеро-
0	0	70	4.3	61.6	33.8
2×10^{-3}		70	4.5	62.0	33.5
0		120	7.1	53.7	39.2
2×10^{-3}		120	6.5	55.5	38.0
	1×10^{-3}	70	5.1	60.0	34.9

2. Радикальная полимеризация стирола и метилметакрилата в присутствии иодидов лантаноидов(II)

Среди методов контролируемой радикальной полимеризации наиболее эффективным приемом в плане достижения узкого ММР является радикальная полимеризация с переносом атома (Atom Transfer Radical Polymerization – ATRP). С использованием данного метода оказалось возможным контролировать ММР большого количества мономеров и осуществлять направленный дизайн макромолекул. Наиболее изученными каталитическими системами ATRP полимеризации являются комплексы металлов переменной валентности – Cu, Fe, Ni, Ru. К числу металлов, отвечающих необходимым требованиям, но неизученных в указанном отношении относятся лантаноиды Nd, Sm, Eu, Dy, Tm и Yb, способные образовывать двухвалентные и трехвалентные соединения. Особый интерес в качестве компонента каталитической системы представляет неодим, являющийся сильнейшим одноэлектронным восстановителем, способным в мягких условиях восстанавливать галоидуглеводороды с промежуточным генерированием свободных радикалов.

В работе предложена новая каталитическая система полимеризации стирола и MMA с участием иодидов лантаноидов(II) (неодима, иттербия и самария), 2,2'-бипиридила (Bipy) и 1-бром-1-фенилэтана (БФЭ). Основываясь на предположении о протекании псевдоживой полимеризации с переносом атома (ATRP) предложена общая схема процесса:

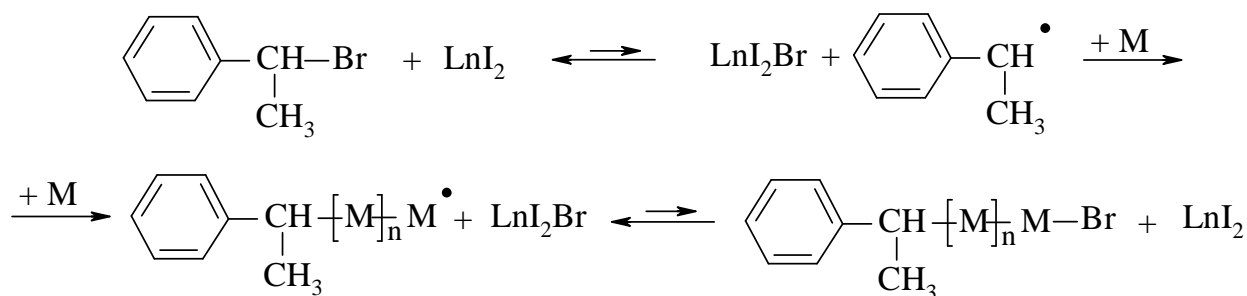


Схема 2. Схема контролируемой полимеризации с участием LnI_2 .

Использование в качестве компонента каталитической системы NdI_2 приводит к получению ПММА и ПС с более низкими параметрами полидисперсности по сравнению с "обычной" радикальной полимеризацией ММА и стирола (табл. 3). Следует отметить, что предложенная нами система инициирует полимеризацию ММА в относительно "мягких" условиях (60°C). Это свойство является общим для агентов контролируемой полимеризации данного типа и очень существенным ввиду того, что классические системы АТРР полимеризации работают при температурах выше 90°C .

Таблица 3

Молекулярно-массовые характеристики ПММА и ПС, полученные полимеризацией в присутствии иодида неодима(II). $[\text{NdI}_2] = 0.1$ моль/л, $[\text{БФЭ}] = 0.1$ моль/л, $[\text{Vipy}] = 0.2$ моль/л

Мономер	Каталитическая система	$T, ^\circ\text{C}$	$t, \text{ч.}$	$P, \%$	$M_n \times 10^{-3}$	M_w/M_n
ММА (в толуоле)	$\text{NdI}_2/\text{БФЭ}/\text{Vipy}$	90	7.3	25.8	56.4	1.50
ММА	$\text{NdI}_2/\text{БФЭ}/\text{Vipy}$	90	7.3	54.0	38.8	1.58
ММА	$\text{NdI}_2/\text{БФЭ}$	60	12.3	16.0	20.4	1.45
ММА*	–	60	3.0	14.8	467	2.0
Стирол	$\text{NdI}_2/\text{БФЭ}/\text{Vipy}$	110	7.3	15.6	10.4	1.40
Стирол	–	110	2.5	18.2	219	2.1

Зависимость конверсии логарифмических координатах от времени при полимеризации ММА и стирола с использованием каталитической системы, содержащей иодид неодима(II) подчиняется уравнению прямой (рис. 15).

При введении каталитических количеств NdI_2 в раствор стирола было установлено, что полимеризация последнего протекает и в отсутствие ароматических галогенидов и лигандов. ММ полимера при этом на низких степенях

* инициатор ДАК, 5×10^{-3} моль/л.

превращения составляла порядка 1200 и не изменялась в процессе синтеза (табл. 4). Выделенный на разных конверсиях ПС инициировал протекание вторичной полимеризации ММА с образованием блок-сополимера, что подтверждено данными ГПХ (рис. 16).

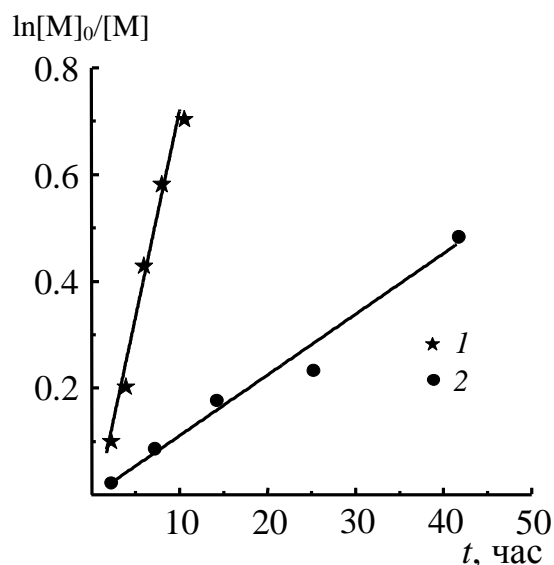


Рис. 15. Зависимость $\ln[M]_0/[M]$ от времени при полимеризации (1) – ММА; $T = 90^\circ\text{C}$ и (2) – стирола; $T = 110^\circ\text{C}$; $\omega_{\text{толуол}} = 28.6 \text{ мас.}\%$. $[\text{NdI}_2] = 0.2$ моль/л, $[\text{БХ}] = 0.2$ моль/л, $[\text{Виру}] = 0.4$ моль/л

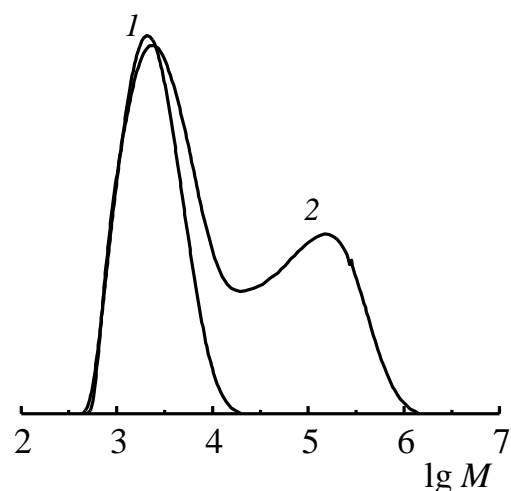


Рис. 16. Гель-хроматограммы исходного ПС (1) ($[\text{NdI}_2] = 0.2$ моль/л, $M_n = 4.4 \times 10^3$, $M_w/M_n = 1.83$, конверсия 43.4 мас.%) и ПС-ПММА, полученного вторичной полимеризацией (2) $M_n = 9.4 \times 10^3$, $M_w/M_n = 1.62$). $T = 110^\circ\text{C}$; концентрация "активного" ПС в ММА $\omega_{\text{ПС}} = 10 \text{ мас.}\%$; конверсия 17.4 мас.%.

Мы полагаем, что после начала полимеризации стирола, инициированной термически, иодид неодима(II) активно участвует в реакциях передачи цепи. Вероятно, этот процесс носит каталитический характер, и ПС, выделенный при первичной полимеризации, не является "активным" с точки зрения псевдоживой полимеризации. По-видимому, образование блок-сополимера происходит в результате взаимодействия ММА с продуктом P-NdI_2 , образование которого возможно по реакции представленной на схеме:

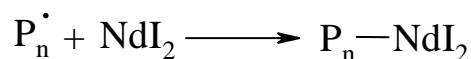


Таблица 4

Кинетические и молекулярно-массовые характеристики ПС,
полученного полимеризацией в присутствии
NdI₂ и SmI₂. T = 110°C.

Каталитическая система	t, ч.	P, %	M _n ×10 ⁻³
NdI ₂	3	2.9	1.18
NdI ₂	20	13.8	1.15
NdI ₂	49.6	42	1.44
NdI ₂ /БФЭ	1.8	68	8.16
SmI ₂	3	3.5	41.1
SmI ₂ /БФЭ	3	8.36	43.7

Добавление к NdI₂ БФЭ значительно ускоряет иницирование из-за легко протекающей реакции восстановления органического галогенида с промежуточным образованием свободных радикалов (табл. 4).

Характерной особенностью радикальной полимеризации по ATRP механизму является пост-полимеризация, т.е. наращивание ММ полимера, полученного в присутствии инициатора псевдоживой полимеризации при добавлении новой порции мономера, не содержащего инициатор. В присутствии каталитической системы NdI₂/Vipy/БФЭ при температуре 110°C нами проведена полимеризация стирола до конверсии 15.6 мас.% (ПС-1). После очистки полимер представлял собой совокупность макромолекул ПС, содержащих согласно предполагаемому механизму ATRP процесса на концах цепи атомы галогена. Для "оживления" этих цепей необходима соль металла переменной валентности в низшей степени окисления и лиганд. В первом случае мы использовали CuBr и Vipy – наиболее часто применяемую систему в ATRP полимеризации. Добавление CuBr/Vipy в концентрации, соответствующей концентрации NdI₂ на первой стадии к новой порции стирола, содержащей

4.4 мас.% ПС-1, привело к продолжению полимеризации при той же температуре. Полимер был выделен на конверсии 18.4 мас.% (ПС-2). На рис. 17 представлены гель-хроматограммы полимеров ПС-1 и ПС-2. По смещению кривой ММР полимера ПС-1 в область больших ММ можно судить о псевдоживом характере процесса; при этом коэффициент полидисперсности M_w/M_n выделенного ПС уменьшается от 1.40 до 1.21.

Во втором случае с целью подтверждения протекания полимеризации по предложенному механизму была реализована вторичная полимеризация с использованием иодида неодима(II). Исходный полимер (ПС-1') был получен при температуре 110°C в присутствии системы $NdI_2/Viру/БФЭ$ до конверсии 24.4 мас.%. Добавление на второй стадии к раствору стирола, содержащему 10 мас.% ПС-1', $NdI_2/Viру$ в концентрации, соответствующей содержанию атомов галогена в полимере, как и в случае с $CuBr/Viру$, приводит к возобновлению процесса при соответствующей температуре. Вторичная полимеризация была остановлена при достижении конверсии полимера 14.2 мас.% (ПС-2'). Из рис. 18 видно, что образование ПС-2' сопровождается смещением моды, соответствующей ПС-1', в область больших молекулярных масс, что может быть вызвано только удлинением цепей исходного полимера в результате последовательного наращивания звеньев. Из этого следует, что для данной группы агентов псевдоживой полимеризации характерно образование блок-сополимеров – наиболее существенный признак данного процесса. При проведении вторичной полимеризации в среде ММА наблюдалось образование блок-сополимера, что следует из данных рис. 19.

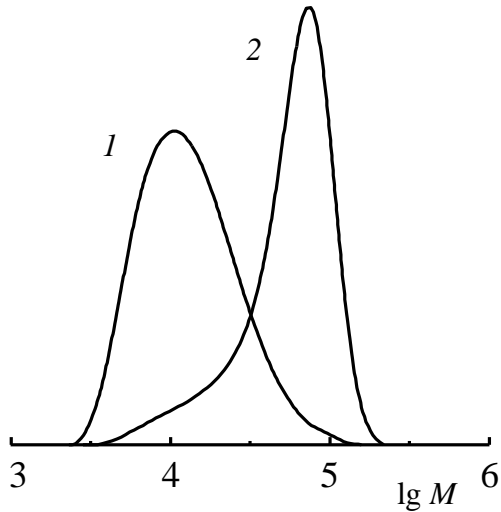


Рис. 17. Гель-хроматограммы исходного ПС-1 (1) ($[\text{NdI}_2] = 0.1$ моль/л, $[\text{БФЭ}] = 0.1$ моль/л, $[\text{Виру}] = 0.2$ моль/л, $M_n = 10.4 \times 10^3$, $M_w/M_n = 1.40$, конверсия 15.6 мас.%) и ПС-2, полученного вторичной полимеризацией (2) ($[\text{CuBr}] = 0.1$ моль/л, $[\text{Виру}] = 0.2$ моль/л, $M_n = 55.0 \times 10^3$, $M_w/M_n = 1.21$). $T = 110^\circ\text{C}$; концентрация "активного" ПС в стироле $\omega_{\text{ПС}} = 4.4$ мас.%; конверсия 18.4 мас.%.

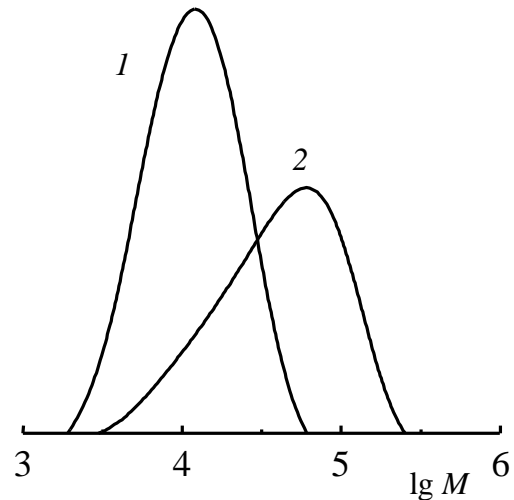


Рис. 18. Гель-хроматограммы исходного ПС-1' (1) ($[\text{NdI}_2] = 0.2$ моль/л, $[\text{БФЭ}] = 0.2$ моль/л, $[\text{Виру}] = 0.4$ моль/л, $M_n = 10.2 \times 10^3$, $M_w/M_n = 1.52$, конверсия 24.4 мас.%) и ПС-2', полученного вторичной полимеризацией (2) ($[\text{NdI}_2] = 0.2$ моль/л, $[\text{Виру}] = 0.4$ моль/л, $M_n = 32.8 \times 10^3$, $M_w/M_n = 1.95$). $T = 110^\circ\text{C}$; концентрация "активного" ПС в стироле $\omega_{\text{ПС}} = 10$ мас.%; конверсия 14.2 мас.%.

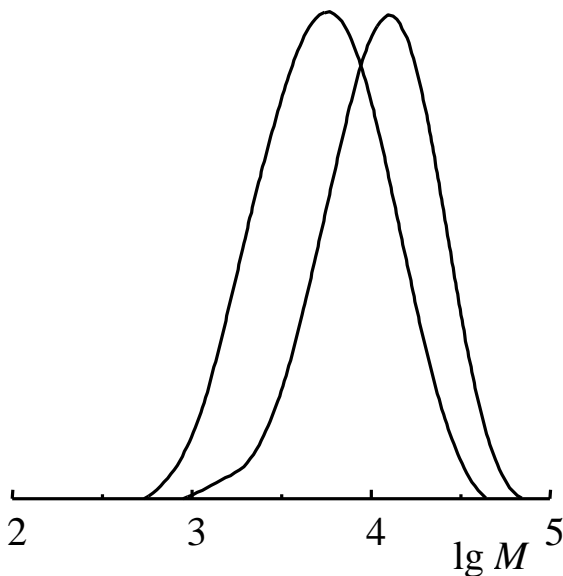


Рис. 19. Гель-хроматограммы исходного ПС (1) ($[\text{NdI}_2] = 0.2$ моль/л, $[\text{БФЭ}] = 0.2$ моль/л, $[\text{Виру}] = 0.4$ моль/л, $M_n = 4.4 \times 10^3$, $M_w/M_n = 1.83$, конверсия 32.5 мас.%) и ПС-ПММА, полученного вторичной полимеризацией (2) ($[\text{NdI}_2] = 0.2$ моль/л, $[\text{Виру}] = 0.4$ моль/л, $M_n = 9.4 \times 10^3$, $M_w/M_n = 1.62$). $T = 110^\circ\text{C}$; концентрация "активного" ПС в ММА $\omega_{\text{ПС}} = 10$ мас.%; конверсия 14.6 мас.%.

Далее для изучения влияния активности диiodида в радикальной полимеризации, а также возможного влияния на стереохимию макромолекул в качестве основного компонента были использованы SmI_2 и YbI_2 восстановительный потенциал которых значительно ниже NdI_2 .

Полученные результаты приведены в табл. 5, условия полимеризации в подписи к ней, из которых следует, что при радикальной полимеризации ММА с участием иодида иттербия(II) имеет место эффективный контроль как ММР, так и стереохимии макромолекул. Следует подчеркнуть, что значительный эффект стереорегулирования обнаружен при высокой температуре. При использовании иодидов неодима и самария(II) – имеет место менее эффективный контроль ММР, а триадный состав ПММА не изменяется (табл. 5).

Таблица 5

Молекулярно-массовые характеристики и триадный состав полиметилметакрилата, полученного полимеризацией в присутствии LnI_2^* .

$T = 90^\circ\text{C}$. $[\text{LnI}_2] = 0.1$ моль/л, $[\text{БФЭ}] = 0.1$ моль/л, $[\text{Віру}] = 0.2$ моль/л.

система	$P, \%$	$t, \text{ч.}$	$M_n \times 10^{-3}$	M_w/M_n	Триадный состав, %		
					Изо-	Гетеро-	Синдио-
$\text{YbI}_2(\text{ТГФ})_2/\text{БФЭ}/\text{bipy}$	44.4	6.0	7.91	1.55	2.9	28.2	68.9
$\text{YbI}_2(\text{ТГФ})_2/\text{БФЭ}$	6.1	15.0	1.04	1.27	3.0	28.7	68.3
$\text{YbI}_2/\text{БФЭ}$	34.9	3.8	3.30	1.24	2.9	28.7	68.4
$\text{YbI}_2/\text{БФЭ}/\text{bipy}$	93.3	5.3	21.54	2.05	4.7	33.9	61.4
$\text{SmI}_2/\text{БФЭ}/\text{bipy}$	20.2	3	82.05	2.30	6.1	37.2	56.7
$\text{NdI}_2/\text{БФЭ}/\text{bipy}/\text{толуол}$	25.8	7.3	56.40	1.49	6.1	37.2	56.7
В отсутствие добавки	–	–	–	–	6.3	37.7	56.0

* – $\text{Ln} = \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Yb}$.

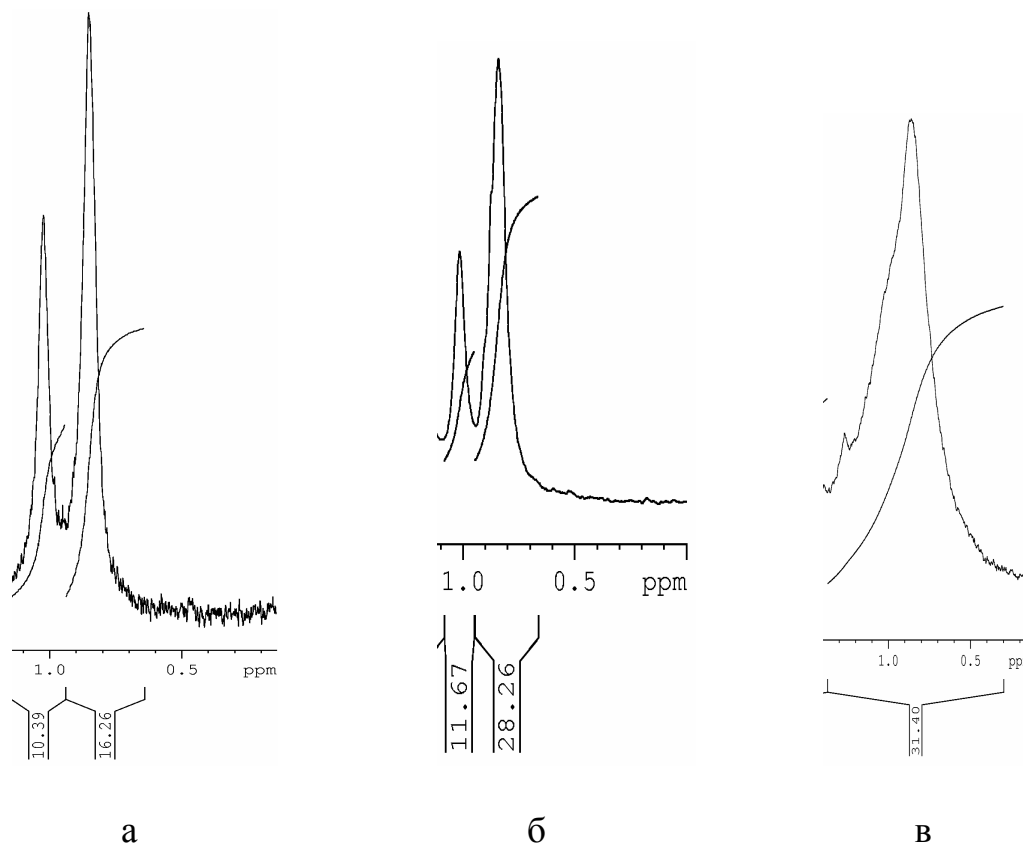


Рис. 20. Фрагменты ЯМР спектров ПММА.

- а – $[\text{ДАК}] = 5 \times 10^{-3}$ моль/л, $T = 70^\circ\text{C}$;
 б – $[\text{YbI}_2] = 0.1$ моль/л, $[\text{БФЭ}] = 0.1$ моль/л, $T = 70^\circ\text{C}$;
 в – $[\text{YbI}_2] = 0.2$ моль/л, $[\text{БФЭ}] = 0.2$ моль/л, $T = 25^\circ\text{C}$;

На рис. 20 представлены фрагменты ЯМР спектров ПММА, синтезированного в присутствии иодида иттербия(II). Для полимера, полученного при 25°C (рис. 20в), не удалось рассчитать содержание синдио-триад, которое выражается через вероятность мезо-присоединения. Высокая интенсивность сигнала, отвечающего синдиотактической триаде (0.85 ppm) и отсутствие явно выраженного гетеротактического пика (на спектре в области 1.02 ppm видно лишь слабо выраженное плечо) при сравнении спектров дало основание предположить, что содержание синдио-триад составляет порядка 90%.

В заключении необходимо отметить, что применение предложенных иодидов лантаноидов(II) в контролируемом синтезе ATRP, по-видимому, ограничено высокой активностью этих соединений ($E^\circ \text{Nd(II)/(III)} = -2.6 \text{ V}$; $\text{Sm(II)/(III)} = -1.5 \text{ V}$; $\text{Yb(II)/(III)} = -1.12 \text{ V}$), приводящей к протеканию конкурирующих процессов. Мы полагаем, что при переходе к диiodиду с меньшим

восстановительным потенциалом, например EuI_2 , удастся подавить побочные реакции и, вместе с тем, повысить содержание стереорегулярных структур ПММА из-за стерических затруднений, создаваемых молекулами катализатора.

ВЫВОДЫ:

1. Впервые исследована радикальная полимеризация стирола и (мет)акрилатов в присутствии нитрозоафтолатов различного строения (кобальта, церия, европия, эрбия), способных генерировать стабильные нитроксильные радикалы *in situ*.
2. Показано, что при радикальной полимеризации стирола и (мет)акрилатов в присутствии 1-нитрозо-2-нафтолаткобальта (III) наблюдаются типичные признаки протекания псевдоживой радикальной полимеризации – отсутствие гель-эффекта, линейные зависимости молекулярной массы от глубины превращения, конверсии в логарифмических координатах от времени.
3. С использованием 1-нитрозо-2-нафтолаткобальта (III) синтезирован полистирол, способный инициировать вторичную полимеризацию стирола, а также метилметакрилата, бутилметакрилата и бутилакрилата, что приводит к образованию блок-сополимеров.
4. Установлено, что введение 1-нитрозо-2-нафтолатов кобальта и европия незначительно влияет на стереохимию полиметилметакрилата.
5. Впервые показано, что радикальная полимеризация стирола и метилметакрилата с использованием каталитических систем на основе иодидов неодима, самария и иттербия(II) протекает по механизму Atom Transfer Radical Polymerization.
6. Каталитическая система на основе иодида иттербия(II) является качественно новым агентом псевдоживой контролируемой радикальной полимеризации, обеспечивающий одновременный контроль молекулярно-массового распределения и стереохимии полиметилметакрилата.

**ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ ДИССЕРТАЦИИ ИЗЛОЖЕНЫ В
СЛЕДУЮЩИХ ПУБЛИКАЦИЯХ:**

1. **Гусев С.И.**, Зайцев С.Д., Семчиков Ю.Д. Влияние 1-нитрозо-2-нафтолаткобальта (III) на радикальную полимеризацию виниловых мономеров // Высокомолек. соед. – 2008. – Сер. Б. – Т. 50. – № 4. – С. 720-725.
2. **Гусев С.И.**, Зайцев С.Д., Семчиков Ю.Д. Получение блок-сополимеров стирола с (мет)акрилатами при использовании 1-нитрозо-2-нафтолаткобальта (III) // Журнал прикладной химии. – 2008. – Т. 81. – Вып. 4. – С. 650-653.
3. **Гусев С.И.**, Зайцев С.Д., Семчиков Ю.Д., Бочкарев М.Н. Иодид неодима (II) как новый агент полимеризации по механизму Atom Transfer Radical Polymerization // Высокомолек. соед. – 2008. – Сер. Б. – Т. 50. – № 7. – С. 1293-1295.
4. **Гусев С.И.**, Зайцев С.Д., Семчиков Ю.Д., Бочкарев М.Н. Иодид иттербия (II) как агент одновременного контроля молекулярно-массового распределения и стереохимии полиметилметакрилата // Высокомолек. соед. – 2008. – Сер. Б. – Т. 50. – № 12. – С. 2188-2189.
5. **Гусев С.И.**, Зайцев С.Д., Семчиков Ю.Д. Радикальная полимеризация виниловых мономеров в присутствии 1-нитрозо-2-нафтолаткобальта (III) // Сборник тезисов Четвертой Всероссийской Каргинской конференции "Наука о полимерах 21-му веку", 29 января – 2 февраля 2007 г., Москва, – С. 110.
6. **Гусев С.И.**, Зайцев С.Д., Семчиков Ю.Д. Блок- и постполимеризация на основе высокомолекулярных аддуктов 1-нитрозо-2-нафтолаткобальта (III) // Сборник тезисов XIV Молодежной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых по фундаментальным наукам, "ЛОМОНОСОВ – 2007", 11-14 апреля 2007 г.

7. **Гусев С.И.**, Зайцев С.Д., Семчиков Ю.Д. 1-Нитрозо-2-нафтолаткобальт(III) – новый агент псевдоживой полимеризации // Сборник тезисов III Санкт-Петербургской конференции молодых ученых "Современные проблемы науки о полимерах", 17-19 апреля 2007 г., Санкт-Петербург, – С. 43.
8. **Гусев С.И.**, Зайцев С.Д., Семчиков Ю.Д. Новые каталитические системы радикальной полимеризации стирола и метилметакрилата на основе диодидов лантаноидов // Сборник тезисов XV Молодежной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых по фундаментальным наукам, "ЛОМОНОСОВ – 2008", 8-11 апреля 2008 г., – С. 129.
9. **Гусев С.И.**, Зайцев С.Д., Семчиков Ю.Д. Радикальная полимеризация стирола и метилметакрилата в присутствии диодидов лантаноидов // Сборник тезисов IV Санкт-Петербургской конференции молодых ученых "Современные проблемы науки о полимерах", 15-17 апреля 2008 г., Санкт-Петербург, – С. 21.
10. **Гусев С.И.**, Зайцев С.Д., Семчиков Ю.Д., Бочкарев М.Н. Новые каталитические системы контролируемой радикальной полимеризации стирола и метилметакрилата на основе диодидов лантаноидов // Сборник тезисов Всероссийской конференции по макромолекулярной химии, 13-17 августа 2008 г., Улан-Удэ, – С. 43.
11. **Gusev S.**, Semchikov Yu., Zaitsev S., Bochkarev M. Simultaneous Control of Molecular Weight and Tacticity in Radical Polymerization mediated by lanthanides (II) iodide // International conference on organometallic and coordination chemistry, September 2-8 2008, Nizhny Novgorod, – P92.