

УДК 541.64:542.952:547.732

СИНТЕЗ ДИБЛОК-СОПОЛИМЕРОВ С ПОЛИ-Н,Н-ДИМЕТИЛ- И ПОЛИ-Н,Н-ДИЭТИЛАКРИЛАМИДОМ МЕТОДОМ АНИОННОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ В ТЕТРАГИДРОФУРАНЕ¹

© 2005 г. Л. В. Виноградова*, В. В. Шаманин*, D. Kuckling**, Н.-J. Р. Adler**

* Институт высокомолекулярных соединений Российской академии наук
199004 Санкт-Петербург, Большой пр., 31

** Institute of Macromolecular Chemistry and Textile Chemistry, Dresden University of Technology,
D-01062, Dresden, Germany

Поступила в редакцию 27.10.2004 г.

Принята в печать 21.07.2005 г.

Методом контролируемой анионной полимеризации в ТГФ синтезированы дублок-сополимеры со вторым блоком из поли-Н,Н-диметилакриламида (или поли-Н,Н-диэтилакриламида) при использовании “живущих” полимеров стирола, *трет*-бутилметакрилата, 2-винилпиридина и этиленоксида в качестве макроинициаторов. “Живущие” полимеры-предшественники получены полимеризацией соответствующих мономеров под действием олигостириллития (синтез полистириллития), аддукта олигостириллития с 1,1-дифенилэтиленом (1 : 1) в присутствии LiCl (синтез “живущих” полимеров *трет*-бутилметакрилата и 2-винилпиридинина) и *трет*-BuOK (синтез “живущего” полиэтиленоксида). На стадии получения второго блока из поли-Н,Н-диалкилакриламида проведена модификация активных концевых групп макроинициатора диэтилцинком (Et_2Zn : макроинициатор = 15 : 1). Синтез дублок-сополимеров в ТГФ сопровождался гелеобразованием, что обусловлено преобладанием изотактической структуры в блоке из поли-Н,Н-диалкилакриламида. Обнаружено конкурентное влияние LiCl и Et_2Zn на микротактичность гомополимеров и блоков из поли-Н,Н-диалкилакриламидов. Найдены условия получения узкодисперсных дублок-сополимеров с близкими ММ отдельных блоков и их очистки от примеси полимера-предшественника. Дублок-сополимеры охарактеризованы методами эксклюзионной хроматографии и ЯМР.

ВВЕДЕНИЕ

Интенсивно развивающиеся исследования по синтезу и изучению физико-химических свойств амфи菲尔ных дублок-сополимеров свидетельствуют о возрастающем к ним интересе. В частности, это относится к дублок-сополимерам, в которых один из блоков имеет истинную природу гидрофильного. Среди известных дублок-сополимеров к такому типу принадлежат дублок-сополимеры, содержащие блок из ПЭО [1–6]. К настоящему времени число гидрофильных полимеров, которые могут быть использованы в синтезе амфи菲尔ных дублок-сополимеров пополнилось благодаря новым исследованиям в области анионной

полимеризации N,N-диалкилакриламидов (ДАА) [7–11].

Поли-Н,Н-диалкилакриламиды (ПДАА) применяют в фармацевтическом производстве как добавки к косметическим средствам, в качестве модификаторов пигментов и красителей для тканей и т. п. Они являются не только водорастворимыми и нетоксичными полимерами, но и обладают термочувствительностью, что делает их весьма перспективными для получения новых интересных материалов, например, на основе дублок-сополимеров.

Полимеры ДАА впервые синтезированы по механизму анионной полимеризации уже более 40 лет назад Butler с сотрудниками [12]. Позже к аналогичным исследованиям обращались McGrath [13], Freitag [14, 15] и Hogen-Esch [7, 16]. Как было показано, полимеризация ДАА под действием литийорганических инициаторов протекает в гетерогенных условиях; образующиеся

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Deutsche Forschungsgemeinschaft within the Sonderforschungsbereich 287 “Reactive Polymers”.

E-mail: VinogradovaLV@rambler.ru (Виноградова Людмила Викторовна).

полимеры оказываются не растворимыми в растворителях, обычно используемых в синтезе (толуол, ТГФ). Hogen-Esch и др. [7] осуществлен гомогенный синтез поли-*N,N*-диметилакриламида (**ПДМА**) при использовании инициатора с большим противоионом, (1,1,4,4-тетрафенилбутил)дицезием. Сравнительно недавно Nakahama и сотрудниками [8–10] был предложен способ получения ПДАА, растворимых в ТГФ. Авторы использовали литий- и калийогранические инициаторы в комбинации с кислотами Льюиса (Et_2Zn или Et_3B). Введение значительного избытка Et_2Zn по отношению к литийорганическому инициатору 1,1-бис[(4'-триметилсилил)фениллитио] или 1,1-дифенил-3-метилфениллитио (Et_2Zn : инициатор ~ 15 : 1) [8, 9] – приводило к образованию растворимых в ТГФ полимеров, обладающих узким ММР ($M_w/M_n = 1.1\text{--}1.2$). В работе [17] показана возможность образования дублок-сополимеров поли-*трет*-бутилакрилат–поли-*N,N*-диэтилакриламид (**ПДЭА**) при использовании в качестве инициатора дифенилметилцезия.

В настоящей работе осуществлен синтез дублок-сополимеров с ПДМА и, в отдельных случаях, с ПДЭА в качестве второго блока с использованием приема предварительной модификации активных центров полимеров-предшественников избытком Et_2Zn . Полимерами-предшественниками (макроинициаторами) служили известные “живые” полимеры: ПС, поли-*трет*-бутилметакрилат (**ПТБМА**), поли-2-винилпиридин (**П-2-ВП**) (противоион – литий) и ПЭО (противоион – калий). Выбор этих полимеров в качестве предшественников открывал возможности для синтеза новых полимерных материалов путем варьирования свойств первого блока (гидрофобного ПС, легко гидролизующегося ПТБМА, pH-чувствительного П-2-ВП и гидрофильного ПЭО) в сочетании со способностью второго блока из ПДАА растворяться в воде и его термочувствительностью.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Материалы

Тетрагидрофuran после очистки от перекисей гидроксидом калия окончательно сушили в вакуумной системе над сплавом калия и натрия до образования “голубого раствора”. Бензол и толуол после перегонки очищали в вакуумных системах

последовательно концентрированным *n*-бутиллитием (*n*-БЛ) и олигостириллитием (ОСЛ). *Трет*-бутоксид калия (*трет*-BuOK) синтезировали и очищали по методике [18]. 1,1-Дифенилэтин (ДФЭ) (“Aldrich”), очищали от примеси бензофенона и влаги с помощью натриевых зеркал путем переконденсации ДФЭ с зеркала на зеркало до появления стабильной красной окраски, указывающей на окончательную очистку реагента. Диэтилцинк 1.1 N раствор в толуоле (“Aldrich”), дегазировали и дозировали в вакуумной системе. Хлорид лития использовали в виде порошка, прокаленного в вакууме (10^{-6} мм рт.ст.).

Мономеры

Стирол после очистки от стабилизатора сушили над прокаленным CaH_2 . Удаление следов влаги и примесей проводили с использованием приема форполимеризации в бензole под действием ОСЛ [19]. Этиленоксид (“Merk”) очищали, последовательно выдерживая над CaH_2 и концентрированным *n*-БЛ в вакуумных системах. *трет*-Бутилметакрилат (**ТБМА**), (BASF), очищали от стабилизатора кипячением над Al_2O_3 и перегонкой в вакууме над CaH_2 . Окончательное удаление следов влаги осуществляли двукратной обработкой прокаленным CaH_2 в специальной вакуумной системе. 2-Винилпиридин (**2-ВП**) (“Flucka”) очищали по методике, аналогичной описанной выше, и использовали в виде раствора в ТГФ. Диметилакриламид (DMA) (“Aldrich”) очищали от стабилизатора выдерживанием над Al_2O_3 , перегоняли в вакууме над CaH_2 . Следы влаги удаляли выдерживанием мономера в вакуумной системе над прокаленным CaH_2 ; использовали в виде раствора в ТГФ. Диэтилакриламид (**ДЭА**) синтезировали по методике [20]. Очистку и другие процедуры осуществляли аналогично описанным выше для DMA.

Полимеризация и синтез полимеров

Все полимеризационные процессы проводили в специальной высоковакуумной (10^{-6} мм рт. ст.) цельнопаянной стеклянной аппаратуре с разбивающими тонкостенными перегородками.

ОСЛ средней степени полимеризации, равной четырем, получали реакцией *втор*-БЛ со стиролом в бензole [21]. Полистириллитий (**ПСЛ**) синтезировали в бензole при комнатной температуре

ре под действием ОСЛ [19], а “живущий” ПЭО – в ТГФ при комнатной температуре с использованием *трет*-BuOK в качестве инициатора.

Синтез дублок-сополимеров ПС–ПДМА, ПЭО–ПДМА, ПТБМА–ПДМА, П-2-ВП–ПДМА(ПДЭА) осуществляли в ТГФ в две стадии последовательной полимеризацией мономеров. Полимеры-предшественники ПТБМА и П-2-ВП получали при -30 и -78°C соответственно в присутствии LiCl (LiCl : инициатор = 2 : 1). Инициатором служил аддукт ОСЛ с ДФЭ (1 : 1). В раствор “живого” полимера-предшественника вводили Et₂Zn при -40°C , через 15 мин температуру понижали до -78°C и вводили второй мономер (DMA или ДЭА).

Дезактивацию реакционных смесей проводили раствором бутанола в толуоле (1 : 3), не нарушая вакуума.

Полимеры выделяли осаждением в гексан и сушили в вакууме, после чего растворяли в хлороформе, фильтрованием удаляли продукты дезактивации Et₂Zn и затем полимер вторично высушивали в гексан.

Методы анализа

Эксклюзионную хроматографию полимеров осуществляли на хроматографе фирмы “Waters” с детекторами 994 UV и 410 RI при 30°C . Использовали колонки с линейным стирогелем и стирогелями 10^4 Å и 10^3 Å. Элюентом служил хлороформ с добавкой 0.1% триэтиламина. Для калибровки применяли линейные П-2-ВП и ПС-стандарты.

Спектры ЯМР ¹H и ЯМР ¹³C дублок-сополимеров получали на приборе “Bruker DRX-500” при 25°C в CDCl₃. Отнесение сигналов в ЯМР-спектрах ПДАА проводили в соответствии с данными работ [7–9, 22].

Состав дублок-сополимеров определяли методом ЯМР ¹H по интенсивности сигналов ароматических протонов при 6.6 м.д. (ПС) и 8.2 м.д. (П-2-ВП), протонов метиленовых групп при 3.6 м.д. (ПЭО), метильных групп при 1.0 м.д. (ПТБМА), N-метильных групп при 2.9 м.д. (ПДМА), N-метиленовых групп при 3.3 м.д. (ПДЭА).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Синтез гомополимеров и полимеров-предшественников

Особенности анионной полимеризации стирола, ТБМА, 2-ВП и этиленоксида (механизм, природа активных центров, стереоспецифичность) хорошо известны. Для получения полимеров с заданной ММ и низкой полидисперсностью обычно используют высокоэффективные инициирующие системы на основе литийорганических соединений для полимеризации первых трех мономеров и калий- или натрийорганические соединения (или алкоголяты этих щелочных металлов) для полимеризации этиленоксида.

Несмотря на определенные различия в строении активного центра, указанные “живущие” полимеры с противоионом лития объединяют между собой их принадлежность к типу литийорганических соединений. Благодаря этому обстоятельству можно полагать, что рассмотренные “живущие” полимеры, в принципе, могли быть использованы для инициирования полимеризации ДАА.

Возможность применения полимерного алкоголята (ПЭО) в качестве макроинициатора была предварительно проверена в модельных условиях путем проведения полимеризации DMA под действием *трет*-BuOK в присутствии Et₂Zn. В работе [23] в качестве инициаторов полимеризации DMA использованы также алкоголяты щелочноzemельных металлов.

Из рассмотренных выше типов “живущих” полимеров лишь ПСЛ и ПЭО-алкоголят обладают высокой стабильностью, могут быть синтезированы предварительно и храниться сравнительно долго. “Живущие” полимеры на основе ТБМА и 2-ВП нестабильны, в синтезе дублок-сополимеров их следует получать непосредственно перед полимеризацией второго мономера. Поэтому для контроля за воспроизводимостью результатов были предварительно синтезированы и охарактеризованы все гомополимеры. Инициатором для синтеза ПСЛ служил ОСЛ

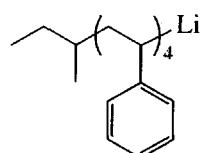


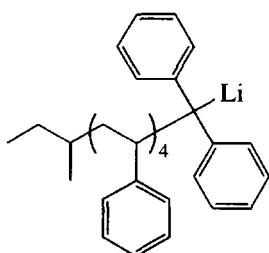
Таблица 1. Синтез гомополимеров и полимеров-предшественников в ТГФ

Опыт, №	Полимер	Инициатор	Температура, °C	$M_n \times 10^{-3}$	M_w/M_n
				данные хроматографии	
1	ПС*	ОСЛ	20	11.8	1.05
2			20	17.2	1.08
3	ПЭО	<i>трет</i> -BuOK	20	12.7	1.09
4			20	5.6	1.17
5	ПТБМА	ОСЛ : ДФЭ = 1 : 1 (LiCl)	-50	22.2	1.04
6			-50	71.7	1.05
7	П-2-ВП	ОСЛ : ДФЭ = 1 : 1 (LiCl)	-78	10.9	1.15
8			-78	70.8	1.10

* Полимеризация в бензоле.

Он выгодно отличается от других традиционных литийорганических инициаторов (например, *н-* или *втор*-БЛ) низкой степенью ассоциации и высокой стабильностью. ОСЛ может длительное время храниться в бензоле, сохраняя реакционную активность. Оранжевая окраска его растворов служит надежным “индикатором” живой природы активных центров.

Для полимеризации ТБМА и 2-ВП в качестве инициатора использовали продукт взаимодействия ОСЛ с 1,1-дифенилэтиленом ОСЛ:ДФЭ = 1 : 1



Предварительная реакция литийорганического соединения с ДФЭ приводит к образованию неассоциированного и стерически затрудненного инициатора, обеспечивающего равномерное и эффективное инициирование виниловых мономеров. Фенильные заместители у атома углерода, связанного с противоионом Li^+ , препятствуют протеканию побочных процессов (реакции инициатора или активного центра растущей цепи с функциональными группами мономера или полимера).

Оптимальными условиями для контролируемой полимеризации ТБМА и 2-ВП являются полярная среда (ТГФ), низкая температура и при-

сутствие LiCl [24]. Последний необходим для подавления ионной диссоциации растущих полярных цепей и предотвращения их ассоциации.

Из приведенных в табл. 1 данных следует, что все полученные гомополимеры являются моно-дисперсными. Их молекулярные характеристики близки к заданным ($M_{\text{теор}}$).

Синтез дилок-сополимеров в ТГФ

Синтез дилок-сополимеров осуществляли последовательной полимеризацией соответствующих мономеров, проводя предварительную модификацию активных центров полимера-предшественника избытком Et_2Zn ($\text{Et}_2\text{Zn} : \text{Li} \sim 15 : 1$). Почти во всех синтезах на стадии полимеризации ДАА наблюдалось резкое увеличение вязкости реакционной смеси, подобное гелеобразованию², поэтому чтобы обеспечить эффективное перемешивание реагентов, использовали концентрацию ДАА не выше 0.3 моль/л. Результаты по синтезу дилок-сополимеров в ТГФ представлены в табл. 2. Как следует из полученных данных, несмотря на то, что полимеризация второго блока происходила в гелеподобной системе, дилок-сополимеры во всех случаях (за исключения опыта 16) синтезированы с количественным выходом. Состав полимерных продуктов, определенный методом ЯМР ^1H , находился в хорошем соответствии с заданным или, в случае неполной конверсии второго мономера, с ожидаемым составом (табл. 2).

² В дальнейшем при употреблении терминов “гель” и “гелеобразование” будет подразумеваться наблюдаемое явление.

Таблица 2. Синтез диблок-сополимеров в ТГФ в присутствии Et_2Zn при -78°C

Опыт, №	Диблок-сополимер	$(M_1 : M_2)_n^* \times 10^{-3}$	$M_n \times 10^{-3}$	M_w/M_n	Содержание второго блока, %		Состояние полимеризационной смеси
			данные хроматографии	расчет	ЯМР ^1H		
9	ПС-ПДМА	10.0 : 11.2	21.8	1.32	52.8	57.8	Высоковязкая мутная жидкость
10	То же	10.0 : 50.9	48.3	10.7	83.6	86.2	Непрозрачный гель
11	ПТБМА-ПДМА	15.3 : 17.7	37.0	1.33	53.6	48.7	То же
12	То же	83.0 : 15.8	154.2	1.28	15.9	14.3	Высоковязкая мутная жидкость
13	П-2-ВП-ПДМА	10.0 : 9.7	28.6	1.39	49.2	45.8	То же
14	То же	69.5 : 16.2	114.7	1.07	18.9	16.8	Непрозрачный гель
15	»	9.8 : 46.6	108.0	1.97	82.6	82.8	Высоковязкая жидкость со следами геля
16	»	78.3 : 30.5	151.4	1.52	28.0	28.1	То же
17	П-2-ВП-ПДЭА	11.3 : 11.2	28.0	1.37	49.8	49.0	Высоковязкая прозрачная жидкость
18	То же	61.0 : 13.2	87.6	1.18	17.8	20.5	Прозрачный гель
19	»	8.7 : 46.0	107.2	1.10	84.0	83.6	Непрозрачный гель
20	»	56.8 : 56.8	164.6	1.88	50.0	49.7	То же
21	ПЭО-ПДМА	8.0 : 10.0	6.6	1.24	55.6	56.6	Кристаллизация, гель
22	То же	8.0 : 42.9	40.5	6.92	84.5	85.1	То же

Примечание. Опыты 9 и 10 – синтез ПС-предшественника при 20°C в бензоле; опыты 11 и 12 – синтез блока ПТБМА при -30°C ; опыт 16 – конверсия второго мономера 87%; опыты 21 и 22 – синтез второго блока при -30 и 0°C соответственно.

* Рассчитано по отношению концентраций мономера и инициатора.

Диблок-сополимеры, содержащие короткие первый и второй блоки (табл. 2, опыты 9, 11, 13, 17, 21) или длинный первый и короткий второй блоки (опыты 12, 14, 18), характеризовались сравнительно узким ММР ($M_w/M_n = 1.07$ –1.39). При синтезе диблок-сополимеров с длинным вторым блоком (опыты 10, 15, 19, 22) или с обоими длинными блоками (опыты 16, 20) наблюдалось заметное уширение ММР и даже неполная конверсия второго мономера (опыт 16, выход 87%). Можно допустить, что при высокой концентрации ДАА возрастает роль реакций обрыва. В условиях увеличивающейся гетерогенности за счет высоких ММ блока ПДАА некоторая доля полимера-предшественника и второго мономера может не принимать участия в блок-образовании. Синтез диблок-сополимеров ПЭО-ПДМА дополнитель но осложнен кристаллизацией ПЭО-блока при низкой температуре, которую необходимо поддерживать на стадии полимеризации ДАА (опыты 21, 22).

Из литературных данных [8, 9] следовало, что использование инициаторов на основе литийорга-

нических соединений в присутствии избытка Et_2Zn позволяет проводить полимеризацию ДАА гомогенно. В нашей работе полимеризация под действием макроинициаторов с противоионом лития в присутствии Et_2Zn приводила к гелеобразному состоянию реакционной смеси. Было необходимо выявить причину этого явления.

Известно, что растворимость полимеров ПДАА зависит от их микротактичности. Полимеры ДМА, образующиеся под действием литийалкилов, имеют стереоструктуру с преобладанием изотактических триад [7, 13]. Такие полимеры не растворяются в ТГФ. Напротив, синдиотактические полимеры растворимы в ТГФ. По данным Nakahama [9], в присутствии избытка Et_2Zn (инициаторы – литийорганические соединения) образуются полимеры с высоким содержанием синдиотактических последовательностей.

При исследовании микротактичности ПДМА-блока в составе диблок-сополимеров ПС-ПДМА, ПТБМА-ПДМА и П-2-ВП-ПДМА было обнаружено, что в них преобладала изотактическая

структура (рис. 1а, 1в). В протонных спектрах наблюдалась преимущественно сигналы протонов метиновых групп ($-\text{CH}-$) ПДМА-цепи при 2.41 м.д., что, по данным работы [9], отвечает изотактическим последовательностям (mm). В случае дилок-сополимера ПЭО-ПДМА в спектрах присутствовали почти равные по интенсивности сигналы метиленовых протонов ($-\text{CH}_2-$) ПДМА-блока при 1.20 и 1.55 м.д. для г структуры и при 1.05 и 1.68 м.д. для т структуры (рис. 1г). В последнем случае в синтезе использован макроинициатор с противоионом калия. Очевидно, в данном случае на микротактичность полимеров DMA влияет природа противоиона.

Определение микротактичности в дилок-сополимерах П-2-ВП-ПДЭА методом ЯМР ^1H оказалось невозможным, так как сигналы протонов блока П-2-ВП закрывали необходимую область (1.5–3.0 м.д.). В настоящей работе были проведены дополнительные исследования этих полимеров методом ЯМР ^{13}C . Как показали результаты, спектры содержали единственный сигнал атомов углерода группы C=O при 173.28 м.д., что, по данным Nakahama [9], соответствует изотактической структуре.

Плохая растворимость дилок-сополимеров в ТГФ дала возможность применить это свойство при оценке эффективности использования макроинициаторов в полимеризации DMA. Дилок-сополимеры с обоими короткими блоками (табл. 2, опыты 9, 11, 13, 17) были разделены на растворимую и нерастворимую фракции путем экстракции с помощью ТГФ. Результаты фракционирования представлены в табл. 3 и на рисунках 2. Растворимая фракция содержала не только полимер-предшественник, но и некоторое количество дилок-сополимера. Доля растворимой фракции составила 14–15% от общего продукта в случае дилок-сополимеров ПС-ПДМА и ПТБМА-ПДМА (табл. 3 и рис. 2а, 2б). В блок-сополимерах с П-2-ВП в качестве предшественника доля растворимой фракции достигала ~29%. При этом содержание в ней дилок-сополимера оказалось весьма значительным (рис. 2в, 2г). Полученные результаты позволяют считать, что при синтезе дилок-сополимеров степень использования полимера-предшественника достаточно высока. Растворимость дилок-сополимеров с длинным первым блоком в ТГФ оказалась слишком высокой для того, чтобы применять описанный выше

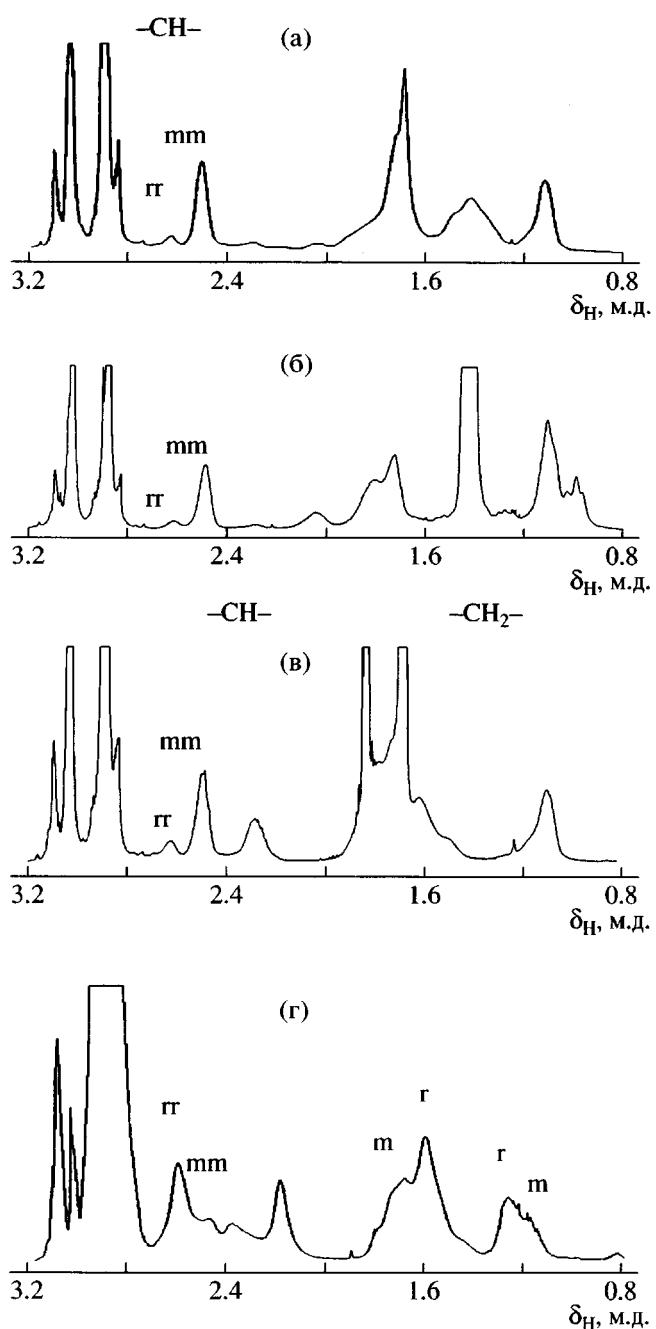


Рис. 1. Спектры ЯМР ^1H дилок-сополимеров ПС-ПДМА (а), ПТБМА-ПДМА (б), П2ВП-ПДМА (в), ПЭО-ПДМА (г).

прием фракционирования. Эту процедуру нецелесообразно проводить и для дилок-сополимеров с длинным блоком из ПДАА, поскольку оценка количества несвязанного полимера-предшественника, по данным хроматографии, оказалась затруднительной из-за его общего низкого содержания в продукте синтеза.

Таблица 3. Фракционирование дублок-сополимеров с помощью ТГФ

Опыт*, №	Дублок-сополимер	Фракция	Доля фракции	$M_n \times 10^{-3}$	M_w/M_n	Содержание второго блока, % (ЯМР ^1H)
				данные хроматографии		
9	ПС-ПДМА	Растворимая в ТГФ	0.14	24.7	1.32	43.6
		Не растворимая в ТГФ	0.86	33.8	1.11	59.8
11	ПТБМА-ПДМА	Растворимая в ТГФ	0.15	15.8	1.13	8.4
		Не растворимая в ТГФ	0.85	46.6	1.20	50.3
13	П-2-ВП-ПДМА	Растворимая в ТГФ	0.29	20.0	1.33	23.9
		Не растворимая в ТГФ	0.71	35.9	1.24	53.0
17	П-2-ВП-ПДЭА	Растворимая в ТГФ	0.29	17.9	1.37	25.8
		Не растворимая в ТГФ	0.71	37.8	1.20	53.0

* Номера опытов соответствуют табл. 2.

Таблица 4. Синтез поли- N,N -диалкилакриламидов в ТГФ в присутствии только Et_2Zn и в присутствии Et_2Zn и LiCl (инициатор ОСЛ : ДФЭ = 1 : 1, температура -78°C)

Опыт, №	Добавка	$M_n \times 10^{-3}$	$M_n \times 10^{-3}$	M_w/M_n	Состояние полимеризационной системы
		расчет	данные хроматографии		
Синтез ПДМА					
23	Et_2Zn	10.0	10.8	1.20	Мутная жидкость, следы геля
24	Et_2Zn	40.6	51.1	1.90	То же
25	$\text{Et}_2\text{Zn}, \text{LiCl}$	50.4	753.0	1.30	Осадок
Синтез ПДЭА					
26	Et_2Zn	51.0	103.6	1.28	Мутная жидкость, следы геля
27	$\text{Et}_2\text{Zn}, \text{LiCl}$	49.0	59.7	1.23	Непрозрачный гель

Выделенные фракции были охарактеризованы методом ЯМР ^1H (по составу) и методом эксплузионной хроматографии. Как следует из результатов, представленных в табл. 3, не растворимые в ТГФ фракции дублок-сополимеров характеризуются узким ММР ($M_w/M_n = 1.11$ –1.24).

Влияние LiCl на полимеризацию ДАА и микротактичность образующихся полимеров

Как показано выше, использование Et_2Zn в качестве добавки к макроинициатору не привело к изменению стереоструктуры блока ПДАА. Последний обладал преимущественно изотактической структурой, и это, на первый взгляд, противоречило данным работы [9], в которой установлено высокое содержание синдиотриад для гомополимеров ДАА, полученных в аналогичных условиях. Единственным различием в условиях гомо- и блок-сополимеризации было присутствие во втором случае в реакционной смеси LiCl

(этот агент необходим на стадии синтеза полимера-предшественника).

В работах [8, 9] показано, что в присутствии LiCl полимеризация ДАА под действием литий-органических соединений протекает в гетерогенных условиях, а образующиеся полимеры характеризуются широким ММР (например, для ПДМА $M_w/M_n = 6.17$ [8]). В настоящей работе мы провели дополнительное исследование гомополимеризации ДМА и ДЭА в ТГФ. Полимеризацию осуществляли под действием аддукта ОСЛ : ДФЭ = 1 : 1 с добавлением избытка Et_2Zn ($\text{Et}_2\text{Zn} : \text{ОСЛ} = 15 : 1$) как в присутствии LiCl , так и в отсутствие последнего. Из данных, представленных в табл. 4, следует, что в отсутствие LiCl полимеризация обоих мономеров протекает гомогенно, полимеры характеризуются сравнительно узким ММР; это согласуется с данными работы [9]. В присутствии LiCl полимеризация протекает в гетерогенных условиях, полимер выпадает в осадок. Полимеры ДМА и ДЭА, полученные только

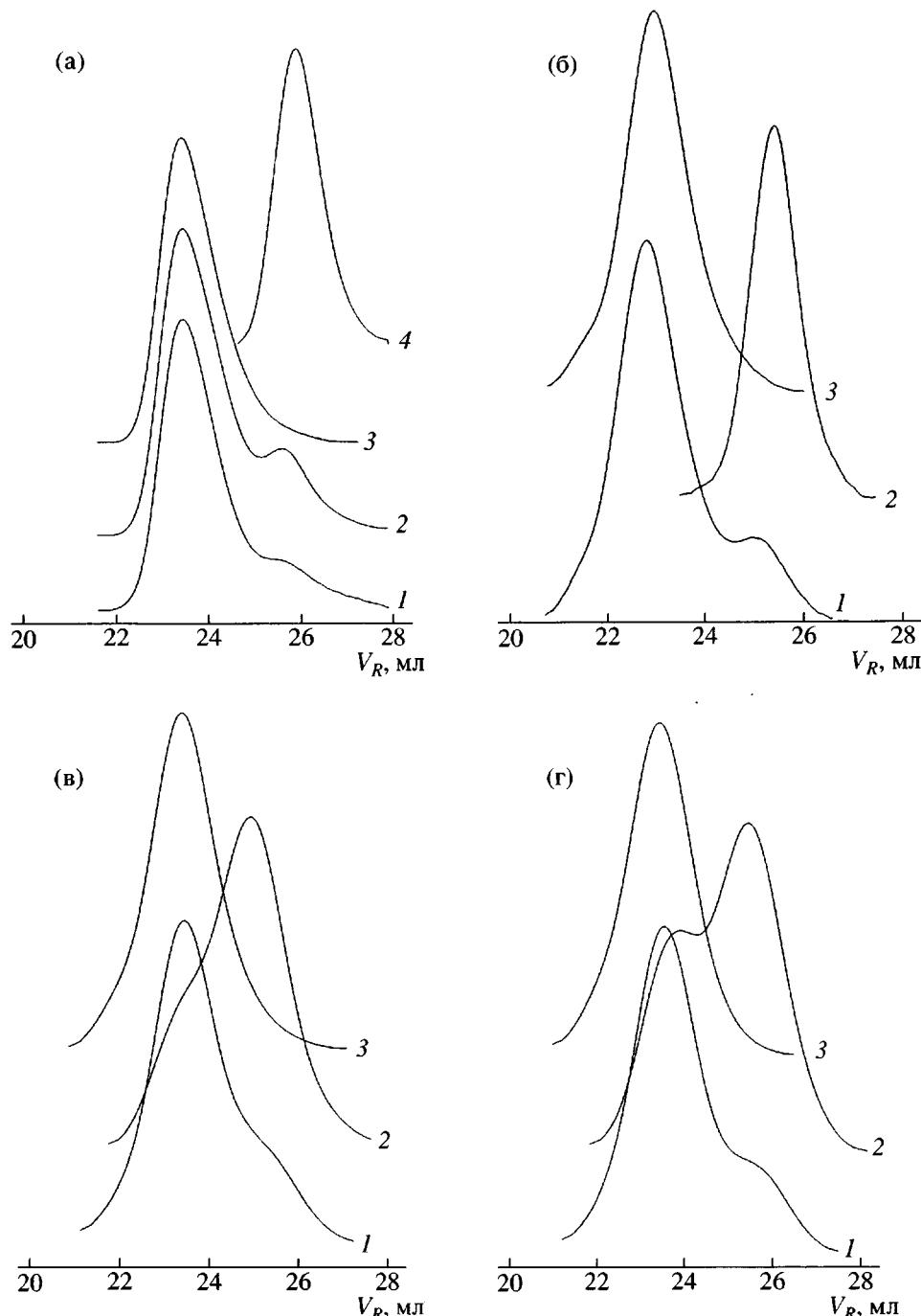


Рис. 2. Хроматограммы диблок-сополимеров ПС–ПДМА (а), ПТБМА–ПДМА (б), П2ВП–ПДМА (в), П2ВП–ПДЭА (г): 1 – нефракционированный образец, 2 – фракция, растворимая в ТГФ, 3 – фракция, не растворимая в ТГФ, 4 – ПС-предшественник.

при участии Et_2Zn , как единственной добавки, характеризуются, по данным ЯМР ^1H , в основном синдиотактической структурой (рис. 3а, 3в). Напротив, в присутствии обоих агентов ($\text{LiCl} + \text{Et}_2\text{Zn}$) в стереоструктуре полимеров доминируют изотактические последовательности (рис. 3б, 3г).

Очевидно, между обоими агентами существует конкуренция за координацию с активным центром растущей цепи поли-*N,N*-диалкилакриламида. LiCl препятствует образованию комплекса концевой енолят-ионной группы с кислотой Льюиса, что необходимо для изменения стереоспеци-

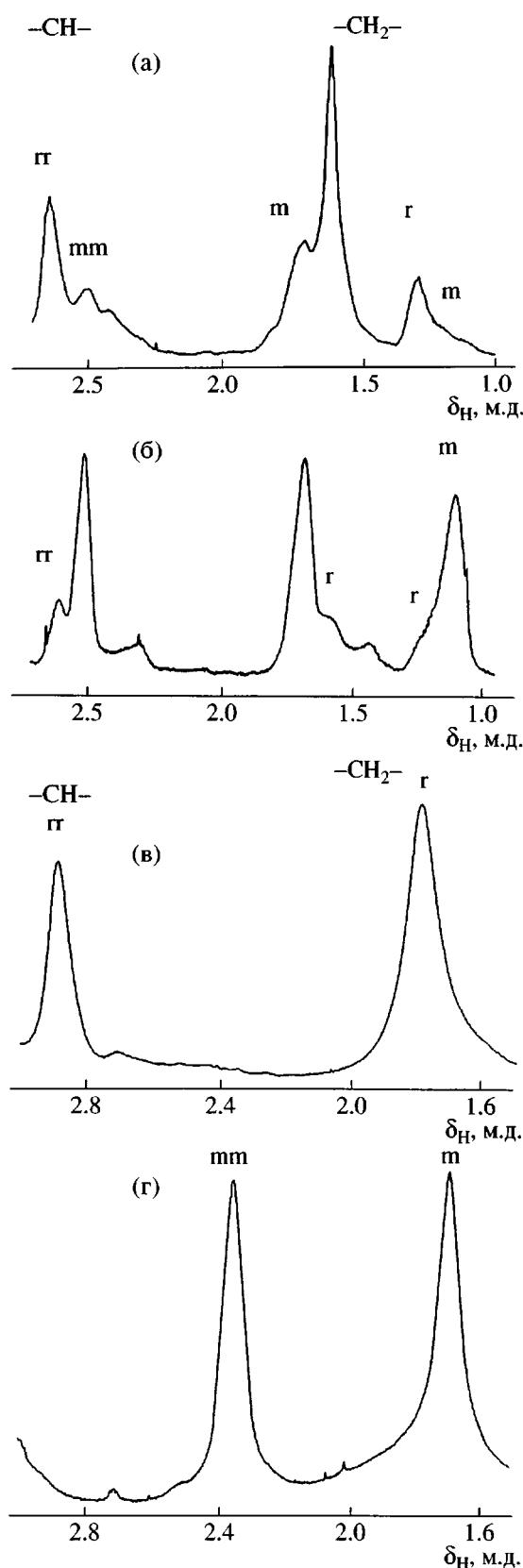


Рис. 3. Спектры ЯМР ^1H поли- N,N -диметилакриламида (а, б) и поли- N,N -диэтилакриламида (в, г), синтезированных в ТГФ с добавкой Et_2Zn в отсутствие LiCl (а, в) и в присутствии LiCl (б, г).

личности активных центров в полимеризации ДАА.

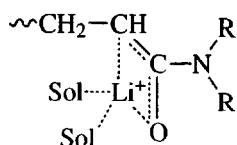
Синтез дилок-сополимеров в отсутствие Et_2Zn

Для выяснения роли Et_2Zn в синтезе дилок-сополимеров были проведены опыты по получению дилок-сополимеров П-2-ВП-ПДМА и ПТБМА-ПДМА под действием аддукта ОСЛ : : ДФЭ = 1 : 1 без использования Et_2Zn . Синтез полимеров-предшественников проводили в присутствии LiCl . Образование дилок-сополимера П-2-ВП-ПДМА происходило гетерогенно с выпадением плотного полимерного осадка. Полученный продукт характеризовался широким ММР ($M_w/M_n = 9.9$). При использовании ПТБМА в качестве макроинициатора образование дилок-сополимера практически не происходило. Содержание ПДМА в продукте синтеза составляло 2.7% вместо 50%, согласно заданному составу. Эти результаты ясно свидетельствуют о важной функции Et_2Zn и необходимости применения последнего в полимеризации ДАА.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Найдены экспериментальные условия и осуществлен синтез дилок-сополимеров при использовании "живущих" ПС, ПТБМА, П-2-ВП и ПЭО в качестве полимеров-предшественников (макроинициаторов) и ПДМА (и в отдельных случаях с ПДЭА) в качестве второго блока. Показано, что даже в условиях гелеобразования на стадии формирования ПДАА-блока (в ТГФ) образуются дилок-сополимеры с контролируемыми ММ отдельных блоков, составом, близким к заданному, и узким ММР. Исследована стереоструктура гомо-ПДАА и ПДАА-блоков. Показано, что образование геля связано с высоким содержанием изотактических триад в цепях ПДАА. Оценена роль LiCl и Et_2Zn , как необходимых добавок в синтезе дилок-сополимеров, и установлено существование конкуренции между ними за координацию с активным центром макроинициатора.

Активный центр растущей цепи ПДАА по аналогии с концевой группой "живущего" ПММА [24] можно рассматривать как переферически сольватированную ионную пару типа енолят-иона



В соответствии с общими представлениями Et_2Zn как акцептор способен к образованию координационных связей с электронодонорными фрагментами концевой группы растущей цепи (атомами кислорода и азота). В результате такой координации возможно ослабление связи между атомом лития (противоионом) и атомом кислорода карбонильной группы. Активный центр приобретает характер, более близкий к типу активного центра, характерного для "живущих" неполярных полимеров, имеет более "карбанионную" (точнее структуру типа контактной ионной пары), чем "енолят-ионную" природу. При этом полярность связи C–Li может уменьшаться. Изменение пространственной геометрии концевой группы и способа внедрения молекулы мономера по связи C–Li (изменение структуры интермедиата) приводит к формированию в цепи ПДАА синдиотактических последовательностей (вместо изотактических в отсутствие Et_2Zn). Можно полагать, что использование значительного избытка Et_2Zn по отношению к числу активных центров требуется для обеспечения сдвига равновесия в сторону образования соответствующего предреакционного комплекса. Присутствие LiCl препятствует координации активного центра растущей цепи с Et_2Zn , вследствие чего формируются цепи ПДАА изотактической структуры.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Marie P., Lingelser J.-P., Gallot Y. // Makromol. Chem. 1982. B. 183. № 12. S. 2961.
2. Reuter H., Hoering S., Ulbricht J. // Makromol. Chem. Suppl. 1989. V. 15. P. 79.
3. Vinogradova L.V., Sgonnik V.N., Ilina A.A., Dotcheva D.N., Tsvetanov Ch.B. // Macromolecules. 1992. V. 25. № 25. P. 6733.
4. Quirk R.P., Kim J., Kausch Ch., Chun M. // Polym. Int. 1996. V. 39. P. 3.
5. Teng Y., Morrison M.E., Munk P., Webber S.E., Procházka K. // Macromolecules 1998. V. 31. № 11. P. 3578.
6. Vinogradova L., Fedorova L., Adler H.-J.P., Wegner G. // J. Macromol. Sci., Pure Appl. Chem. 2001. V. 38. P. 577.
7. Xie X., Hogen-Esch T.E. // Macromolecules. 1996. V. 29. № 5. P. 1746.
8. Nakahama S., Kobayashi M., Ishizone T., Hirao A., Kobayashi M. // J. Macromol. Sci., Pure Appl. Chem. 1997. V. 34. № 10. P. 1845.
9. Kobayashi M., Okuyama S., Ishizone T., Nakahama S. // Macromolecules. 1999. V. 32. № 20. P. 6466.
10. Kobayashi M., Ishizone T., Nakahama S. // Macromolecules. 2000. V. 33. № 12. P. 4411.
11. Нахманович Б.И., Урман Я.Г., Кристальный Э.В., Арест-Якубович А.А. // Высокомолек. соед. Б. 2003. Т. 45. № 6. С. 978.
12. Butler H., Thomas P.R., Tyler G.J. // J. Polym. Sci. 1960. V. 48. P. 357.
13. Mohajer Y., Wilkers G.L., McGrath J.E. // J. Appl. Polym. Sci. 1981. V. 26. № 9. P. 2827.
14. Eggert M., Freitag R. // J. Polym. Sci., Polym. Chem. 1994. V. 32. № 5. P. 803.
15. Freitag R., Baltes T., Eggert M. // J. Polym. Sci., Polym. Chem. 1994. V. 32. № 16. P. 3019.
16. Xie X., Hogen-Esch T.E. // Polym. Prepr. 1992. V. 33. № 1. P. 241.
17. Ishizone T., Yoshimura K., Hirao A., Nakahama S. // Macromolecules. 1998. V. 31. № 25. P. 8706.
18. Виноградова Л.В., Меленевская Е.Ю., Кевер Е.Е., Шибаев Л.А., Антонова Т.А., Згонник В.Н. // Высокомолек. соед. А. 1997. Т. 39. № 11. С. 1733.
19. Еремина М.А., Эренбург Е.Г., Згонник В.Н., Меленевская Е.Ю., Левенгаген Е.Н., Пальчик Р.И. // Высокомолек. соед. А. 1985. Т. 27. № 6. С. 1308.
20. Idziak I., Avoce D., Lessard D., Gravel D., Zhu X.X. // Macromolecules. 1999. V. 32. № 6. P. 1260.
21. Меленевская Е.Ю., Згонник В.Н., Калниньш К.К. // Высокомолек. соед. Б. 1976. Т. 18. № 11. С. 869.
22. Nakahama S., Kobayashi M., Ishizone T., Hirao A. // Polym. Mater. Sci. Eng. 1997. V. 76. № 1. P. 11.
23. Nakhmanovich B.I., Urman Y.G., Arrest-Yakubovich A.A. // Macromol. Chem. Phys. 2001. V. 202. № 8. P. 1327.
24. Mueller A.H.E. // Recent Advances in Anionic Polymerization / Ed. by Hogen-Esch T.E., Smid J. New York: Elsevier, 1987. P. 205.

Synthesis of Diblock Copolymers with Poly(N,Ndimethyl- and Poly(N,Ndiethylacrylamide) by Anionic Polymerization in THF

L. V. Vinogradova*, V. V. Shamanin*, D. Kuckling**, and H.-J. P. Adler**

*Institute of Macromolecular Compounds, Russian Academy of Sciences,
Bol'shoi pr. 31, St. Petersburg, 199004 Russia

**Institute of Macromolecular Chemistry and Textile Chemistry, Dresden University of Technology,
D-01062, Dresden, Germany

Abstract—Diblock copolymers containing poly(N,Ndimethylacrylamide) [or poly(N,Ndiethylacrylamide)] as the second block were prepared by controlled anionic polymerization in THF using living polymers of styrene, *tert*-butyl methacrylate, 2-vinylpyridine, and ethylene oxide as macroinitiators. Living precursor polymers were synthesized by the polymerization of corresponding monomers initiated by oligostyryllithium (synthesis of polystyryllithium), the adduct of oligostyryllithium with 1,1-diphenylethylene (1 : 1) in the presence of LiCl (synthesis of living polymers based on *tert*-butyl methacrylate and 2-vinylpyridine), and *tert*-BuOK (synthesis of a living poly(ethylene oxide)). At the stage of synthesis of the second block derived from poly(N,Ndialkylacrylamide), active terminal groups of the macroinitiator were modified by diethyl zinc (Et_2Zn : macroinitiator = 15 : 1). The synthesis of diblock copolymers in THF was accompanied by gelation due to the predominant occurrence of isotactic units in the poly(N,Ndialkylacrylamide) block. The competitive effect of LiCl and ZnCl_2 on the microtacticity of homopolymers and poly(N,Ndialkylacrylamide) blocks was revealed. Conditions providing formation of monodisperse diblock copolymers with close molecular masses of separate blocks and removal of admixed precursor polymers from these blocks were established. Diblock copolymers were characterized by exclusion chromatography and NMR spectroscopy.