

УДК 541.64:542.952:547(39+538.141)

## СИНТЕЗ ГОМОПОЛИМЕРОВ И БЛОК-СОПОЛИМЕРОВ МЕТИЛМЕТАКРИЛАТА И СТИРОЛА В ПРИСУТСТВИИ *бис-(3,6-ди-*трем*-бутилкатехолато)олово(IV) дитетрагидрофураната*<sup>1</sup>

© 2008 г. Л. Б. Ваганова\*, Е. В. Колякина\*, А. В. Ладо\*\*, А. В. Пискунов\*\*,  
В. К. Черкасов\*\*, Д. Ф. Гришин\*

\*Научно-исследовательский институт химии Нижегородского государственного университета  
им. Н.И. Лобачевского

603950 Нижний Новгород, пр. Гагарина, 23

\*\*Институт металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева Российской академии наук  
603950 Нижний Новгород, ул. Тропинина, 49

Поступила в редакцию 10.01.2007 г.

Принята в печать 29.05.2007 г.

Изучены особенности синтеза полиметилметакрилата и полистирола в присутствии *бис-(3,6-ди-*трем*-бутилкатехолато)олово(IV)* дитетрагидрофураната. Установлено, что катехолатный комплекс олова способен эффективно влиять как на кинетические закономерности радикальной полимеризации указанных мономеров, так и на молекулярно-массовые характеристики образующихся полимеров. На основе макроинициаторов, полученных в присутствии *бис-(3,6-ди-*трем*-бутилкатехолато)олово(IV)* дитетрагидрофураната, проведен синтез блок-сополимеров.

Целенаправленное регулирование реакционной способности макrorадикалов и физико-химических свойств синтезируемых полимеров является актуальной проблемой химии макромолекул [1, 2]. В настоящее время в качестве регуляторов роста цепи предложен широкий спектр соединений, позволяющих получать полимеры с узким ММР, градиентные и блок-сополимеры, а также стереорегулярные полимеры, т.е. фактически осуществлять направленный дизайн макромолекул в условиях радикального инициирования [3].

В этой связи особое внимание уделяется исследованиям, находящимся на стыке металлоорганической и полимерной химии. В частности, представляется перспективным применение металлоорганических соединений, в том числе комплексов металлов со свободнорадикальными или ион-радикальными лигандами, для управления ростом цепи в условиях радикального инициирования. Использование подобных комплексов

в качестве регуляторов роста полимерной цепи открывает широкие перспективы для получения макромолекул с заданными свойствами за счет индивидуальных особенностей атомов металлов и содержащих их лигандов.

Среди методов контролируемой радикальной полимеризации с участием металлоорганических соединений наиболее важными направлениями являются полимеризация с переносом атома (Atom Transfer Radical Polymerization – ATRP) [4] и так называемая “обратная” полимеризация с переносом атома (Reverse Atom Transfer Radical Polymerization – RATRP) [5], а также полимеризация по механизму Stable Free Radical Polymerization – SFRP [6].

В последние годы появилось новое оригинальное направление Quinone Transfer Radical Polymerization (QTRP), в котором в качестве контролирующих агентов используют различные хиноны, а также бинарные системы на их основе и металлокомплексы с хиноновыми лигандами [7–12].

В частности, в ряде работ изучены особенности полимеризации виниловых мономеров в присутствии различных хинонов и элементооргани-

<sup>1</sup> Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 05-03-32688).

E-mail: grishin@ichem.unn.ru (Гришин Дмитрий Федорович).

ческих соединений, в том числе борсодержащих [7], ацетилацетонатов переходных металлов [8–10], семихинолятных комплексов меди и т.д. [11, 12]. Авторами указанных работ показано, что предложенные системы позволяют получать полимеры с более низкой ММ и относительно узким ММР по сравнению с обычной радикальной полимеризацией.

Цель настоящей работы – изучение на примере *bis*-(3,6-ди-*трем*-бутилкатехолато)олово(IV) дигидрофураната ( $\text{Cat}_2\text{Sn} \cdot 2\text{TGF}$ ) регулирующей способности катехолатных комплексов не-переходных металлов в процессах полимеризации MMA и стирола, а также синтез блок-сополимеров стирола и MMA на основе макроинициаторов, полученных в присутствии данного металлокомплекса.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

MMA и стирол очищали от стабилизатора по стандартной методике [13], затем сушили безводным хлоридом кальция и перегоняли при пониженном давлении. Инициатор и используемые растворители очищали общепринятыми способами [14, 15]. Комплекс  $\text{Cat}_2\text{Sn} \cdot 2\text{TGF}$  получали по методике [16]. Физико-химические константы всех использованных соединений соответствуют литературным данным.

Подготовку образцов проводили следующим образом. Мономер помещали в стеклянные ампулы, трижды дегазировали, перемораживая ампулы в жидким азоте, и проводили полимеризацию при остаточном давлении ~1.3 Па. Контроль кинетики полимеризации осуществляли гравиметрическим методом. Полученные полимеры высаждали в гексан. С целью очистки полимеров от остатков мономера и инициатора образцы переносили из раствора в хлороформе. Затем образцы полимеров сушили при пониженном давлении до постоянной массы.

Блок-сополимеры ПС–ПММА и ПММА–ПС синтезировали на основе макроинициаторов ПС и ПММА соответственно. Макроинициаторы получали полимеризацией стирола и MMA при 70 и 90°C в присутствии 0.1 мол. %  $\text{Cat}_2\text{Sn} \cdot 2\text{TGF}$  в течение времени, соответствующего десяти периодам полураспада ДАК как инициатора (при этих

условиях инициатор в системе распадается практически нацело). ПС- и ПММА-макроинициаторы очищали от мономера лиофильной осушкой из раствора в хлороформе. Затем добавляли второй мономер и продолжали полимеризацию при той же температуре. Гомополимеры ПС и ПММА отделяли от блок-сополимера экстракцией циклогексаном и ацетонитрилом соответственно. Контроль за качеством разделения и определение состава полученных сополимеров осуществляли методом ИК-спектроскопии.

Регистрацию ИК-спектров проводили на приборе “Infracam FT-801”. Диапазон волновых чисел составляет 5500–550  $\text{cm}^{-1}$ , погрешность в определении  $\pm 0.05 \text{ cm}^{-1}$ . В качестве аналитических выбрали полосы валентных колебаний карбонильной группы MMA ( $1700 \text{ cm}^{-1}$ ) и ароматического кольца стирола ( $700 \text{ cm}^{-1}$ ). Состав сополимеров рассчитывали, используя в качестве калибровки смесь гомополимеров. Образцы готовили в виде тонких пленок на поверхности стекла из KBr. Интенсивность поглощения определяли методом “базовой линии” [17].

Молекулярно-массовые характеристики полученных полимеров определяли вискозиметрическим [18] и методом ГПХ [19]. Хроматографический анализ полимеров проводили на установке “Клацер” с линейной колонкой (“Phenomenex”, США). Детектором служил дифференциальный рефрактометр RI Detektor K-2301, элюентом – хлороформ. Для калибровки применяли узкодисперсные ПС-стандарты. Молекулярную массу ПММА рассчитывали по калиброванным ПС-образцам в соответствии со стандартными формулами [19].

Спектры ЭПР регистрировали на радиоспектрометре “Bruker-ER-200D-SRC” (рабочая частота 9.5 ГГц) с терmostатирующим блоком ER-4111VT. В качестве стандарта при определении  $g$ -фактора использовали дифенилпикрилгидразил ( $g = 2.0037$ ).

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В результате проведенных исследований установлено, что  $\text{Cat}_2\text{Sn} \cdot 2\text{TGF}$  существенно влияет как на кинетические закономерности полимеризации MMA и стирола, так и на моле-

**Таблица 1.** Влияние концентрации добавки  $\text{Cat}_2\text{Sn} \cdot 2\text{TGF}$  на молекулярно-массовые характеристики полимеров (инициатор 0.1 мол. % ДАК, температура 70°C)

Полимер	Концентрация $\text{Cat}_2\text{Sn} \cdot 2\text{TGF}$ , мол. %	Время полимеризации, ч	Конверсия, %	$M_n \times 10^{-3}$	$M_w/M_n$
ПММА	0.1	1	21	135	2.2
	0.1	4	56	159	2.4
	0.1	13	83	189	2.6
	0.2	13	57	122	1.8
	0.4	150	17	48	1.8
	0.8	150	15	43	1.7
ПС	0.1	90	54	113	2.2
	0.2	156	56	71	2.1
	0.4	156	41	39	1.9

кулярно-массовые характеристики образующихся полимеров.

Как видно из табл. 1, с увеличением концентрации добавки общая скорость процессов и предельная конверсия резко уменьшаются, а значе-

ния ММ и коэффициенты полидисперсности образцов понижаются.

При введении больших количеств катехолатного комплекса олова процессы полимеризации ММА и стирола полностью ингибируются. Так, в частности, в случае полимеризации ММА при 70°C и мольном соотношении металлокомплекс : инициатор = 4 : 1 и 8 : 1 реакция останавливается после достижения предельной степени превращения мономера. Кроме того, при проведении полимеризации в высокотемпературном режиме (~100°C) уже при соотношении 2 : 1 и 4 : 1 полимеризация практически полностью прекращается на начальных стадиях. Также методом ЭПР показано, что при температуре выше 100°C сигнал  $\sigma$ -семихинонового производного олова, образующегося за счет акцептирования радикалов роста комплексом  $\text{Cat}_2\text{Sn} \cdot 2\text{TGF}$ , исчезает, что указывает на его возможную деструкцию.

В соответствии с полученными результатами нами были выбраны оптимальные с кинетической точки зрения условия процессов полимеризации ММА и стирола: температурный режим 70–100°C и соотношение инициатор : металлокомплекс = 1 : 1.

На рис. 1 приведены зависимости конверсии мономеров от времени при 70°C. Установлено, что введение катехолатного комплекса олова приводит к снижению не только общей скорости полимеризации ММА и стирола, но и к некоторому снижению предельной степени превращения мономеров.

**Таблица 2.** Молекулярно-массовые характеристики полимеров, синтезированных в присутствии 0.1 мол. %  $\text{Cat}_2\text{Sn} \cdot 2\text{TGF}$  (инициатор 0.1 мол. % ДАК)

Полимер	$T, ^\circ\text{C}$	Конверсия, %	$M_n \times 10^{-3}$	$M_w/M_n$
ПММА	70	99*	192	2.9
		10	89	2.1
		21	135	2.2
		56	159	2.4
		83	189	2.6
	100	28	47	2.1
		46	49	2.5
		56	61	2.9
		75	81	3.3
		91*	204	2.9
ПС	70	10	45	1.9
		19	47	1.9
		31	67	2.0
		50	82	2.0
		54	113	2.2
	90	12	36	2.0
		24	48	2.1
		33	55	2.2
		46	60	2.4
		57	71	2.4

\* Без добавки  $\text{Cat}_2\text{Sn} \cdot 2\text{TGF}$ .

Следует отметить, что добавки  $\text{Cat}_2\text{Sn} \cdot 2\text{TGF}$  существенно влияют и на молекулярно-массовые характеристики синтезируемых полимеров. Так, в процессе полимеризации MMA при 70 и 100°C ММ полимера растет линейно с увеличением степени превращения мономера в отличие от S-образной зависимости, характерной для полимеризации MMA на традиционном инициаторе (рис. 2а, 2б). Аналогичные закономерности были выявлены и в случае полимеризации стирола в присутствии  $\text{Cat}_2\text{Sn} \cdot 2\text{TGF}$  при 70 и 90°C (рис. 2в, 2г).

Установлено, что кривые ММР образцов ПММА и ПС, синтезированных в присутствии катехолатного комплекса олова, являются унимодальными. Однако, несмотря на линейный рост ММ с конверсией, существенного влияния на  $M_w/M_n$  синтезируемых полимеров не наблюдается (табл. 2). Хотя величины  $M_w/M_n$  указанных полимеров несколько ниже, чем образцов, синтезированных без участия металлокомплекса, они превышают 1.5. Вероятно, это связано с одновременным протеканием в системе реакций роста цепи с участием катехолатного комплекса олова, а также возможными конкурирующими реакциями, в том числе бимолекулярным обрывом цепи. Кроме того, для ПС, синтезированного в присутствии  $\text{Cat}_2\text{Sn} \cdot 2\text{TGF}$ , высокая полидисперсность может быть обусловлена особенностями механизма взаимодействия добавки с углерод-центрированными радикалами в мономерной среде стирола.

Одной из важнейших особенностей прохождения полимеризации по механизму обратимого ингибирования является способность продуктов полимеризации выступать в качестве макроинициаторов [3–5]. При этом введение новой порции мономера приводит к продолжению процесса, а добавление другого мономера позволяет получать блок-сополимеры. Для подтверждения реализации процессов акцептирования и элиминирования полимерных радикалов бискатехолатным комплексом олова(IV) целесообразно получить блок-сополимеры на основе ПС- и ПММА-макроинициаторов, синтезированных в присутствии  $\text{Cat}_2\text{Sn} \cdot 2\text{TGF}$ .

Как следует из табл. 3, доля блок-сополимера значительна, однако количество “неактивных” цепей ПММА и ПС достаточно велико, что наиболее заметно при использовании в качестве мак-

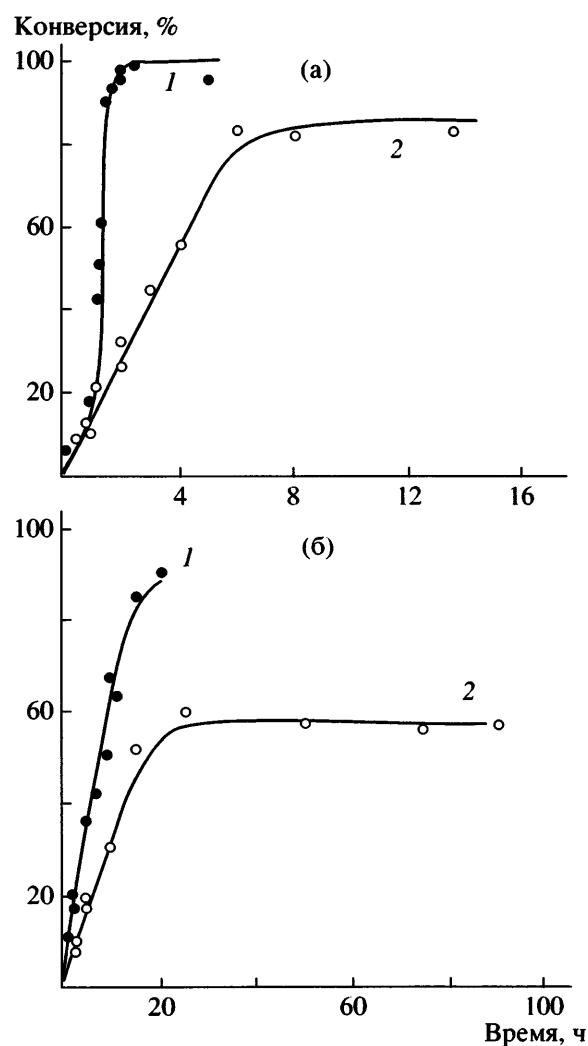
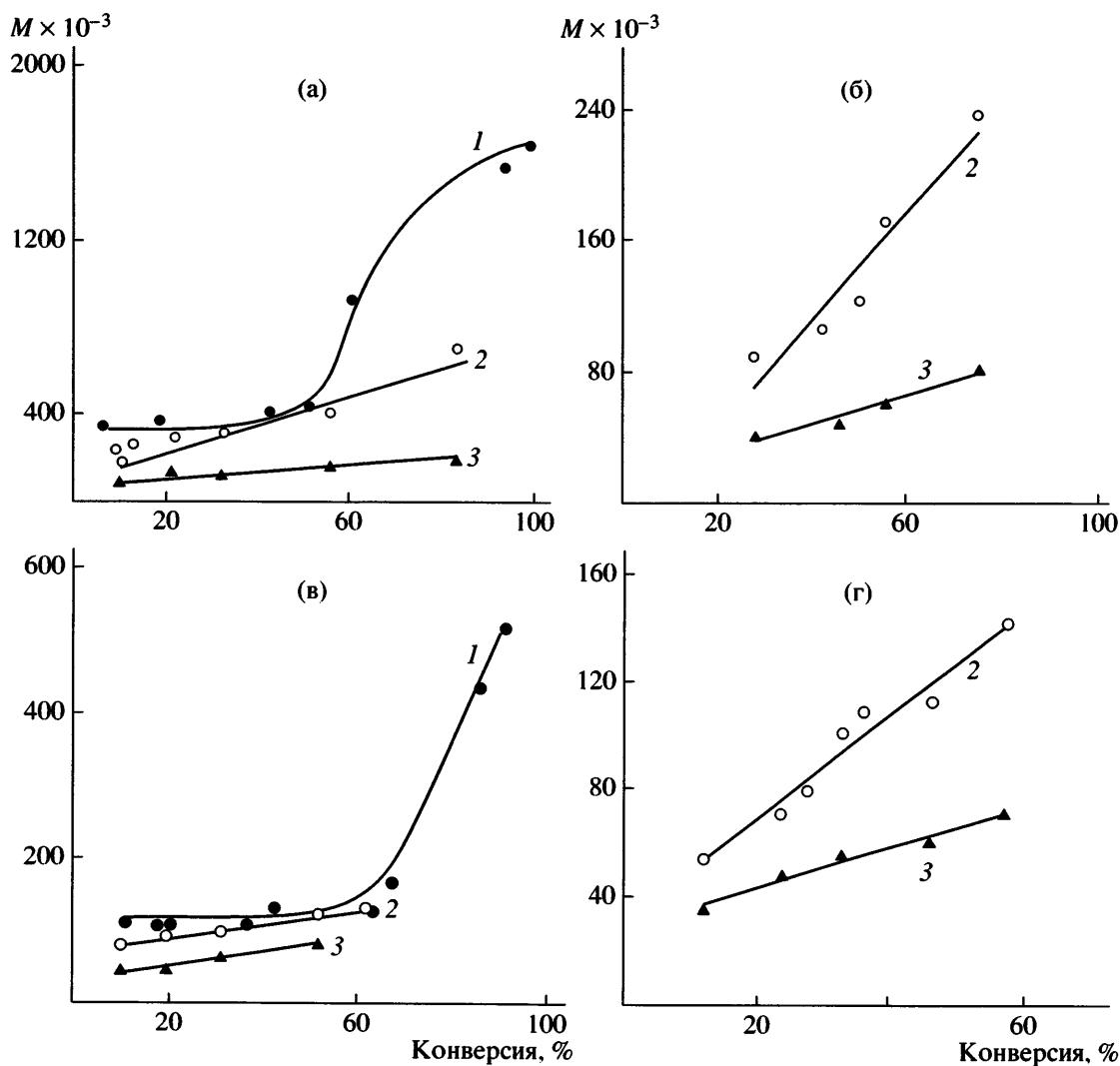


Рис. 1. Зависимости конверсии MMA (а) и стирола (б) от времени полимеризации при 70°C. Инициатор – 0.1 мол. % ДАК. Концентрация  $\text{Cat}_2\text{Sn} \cdot 2\text{TGF}$  0 (1) и 0.1 мол. % (2).

роинициатора ПММА. Наличие гомополимеров указывает на существенный вклад процессов спонтанного инициирования и бимолекулярного обрыва цепи как при синтезе макроинициаторов, так и при блок-сополимеризации.

Полученные результаты свидетельствуют о том, что гомополимеризация MMA и стирола, инициированная ДАК, в присутствии  $\text{Cat}_2\text{Sn} \cdot 2\text{TGF}$  только частично реализуется по механизму обратимого ингибирования. Значительная часть макроинициатора ПММА является неактивной и не способна к реинициированию полимерных цепей. В случае полимеризации стирола и использования ПС-макроинициаторов доля “живых” цепей существенно выше (табл. 3).



**Рис. 2.** Зависимости от конверсии средневязкостной (1, 2) и среднечисленной (3) молекулярной массы ПММА (а, б) и ПС (в, г), синтезированных в присутствии 0.1 мол. % ДАК при 70°C (а, в) и 100°C (б, г). 1 – без добавок  $\text{Cat}_2\text{Sn} \cdot 2\text{TGF}$ , 2 и 3 – с добавкой 0.1 мол. %  $\text{Cat}_2\text{Sn} \cdot 2\text{TGF}$ .

Таким образом, количественный выход и состав образующихся блок-сополимеров сильно зависят от первоначально используемого макроинициатора и температуры синтеза: с повышением температуры число “живых” цепей, способных выступать в качестве макроинициаторов, уменьшается как для МММА, так и для стирола, что ведет к уменьшению выхода сополимеров.

Молекулярно-массовые характеристики ПС- и ПММА-инициаторов и полученных блок-сополимеров приведены в табл. 4. Из представленных данных следует, что характеристическая вязкость растворов образцов блок-сополимеров существенно выше по сравнению с  $[\eta]$  растворов первоначально синтезированных макроинициа-

торов, что свидетельствует о возрастании ММ макромолекул в процессе их дальнейшей полимеризации.

В целом процессы блок-сополимеризации проходят сложнее, чем гомополимеризации, но очевидно, что часть молекул ПММА и ПС, полученных в присутствии  $\text{Cat}_2\text{Sn} \cdot 2\text{TGF}$ , остаются активными, т.е. способными к инициированию полимеризации.

С целью выяснения природы активных интермедиатов и их роли в полимеризации мы провели ряд экспериментов, контролируя их ход методом ЭПР. В результате исследования элементарных стадий синтеза макромолекул в присутствии

Таблица 3. Результаты блок-сополимеризации в присутствии 0.1 мол. %  $\text{Cat}_2\text{Sn} \cdot 2\text{TGF}$ 

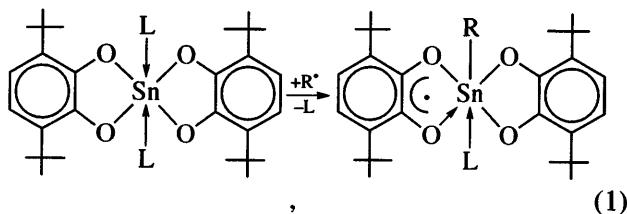
Блок-сополимер	$T, ^\circ\text{C}$	Гомо-ПС, мас. %	Гомо-ПММА, мас. %	Блок-сополимер, мас. %	Доля звеньев стирола в блок-сополимере, мас. %
ПММА-ПС	70	12	55	33	72
	90	7	65	28	89
ПС-ПММА	70	28	7	65	37
	90	36	7	57	28

Таблица 4. Молекулярно-массовые характеристики макроинициаторов и блок-сополимеров, синтезируемых на их основе

Система	$T, ^\circ\text{C}$	Время полимеризации, ч	Конверсия, %	[ $\eta$ ]*, дл/г
ПММА-инициатор	70	54	75	1.4
ПММА-ПС	70	57	20	3.2
ПММА-инициатор	90	4	38	0.6
ПММА-ПС	90	57	80	1.6
ПС-инициатор	70	52	60	0.8
ПС-ПММА	70	53	32	3.8
ПС-инициатор	90	8	36	0.4
ПС-ПММА	90	52	51	2.9

\* Растворитель хлороформ, 25°C.

$\text{Cat}_2\text{Sn} \cdot 2\text{TGF}$  установлено, что в мономерных средах (MMA и стирол) катехолатный комплекс олова эффективно акцептирует макрорадикалы роста с образованием *o*-семихинонолятных производных олова:



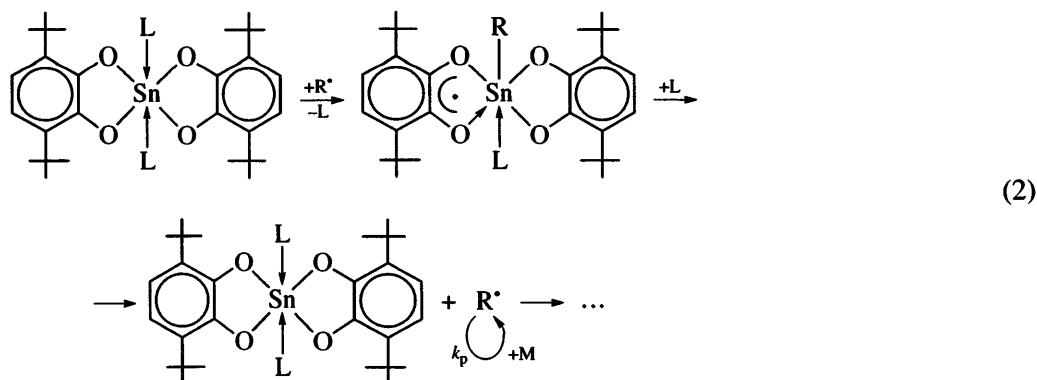
где R – инициирующий радикал или растущий макрорадикал, L – лиганд (молекула ТГФ или мономера).

При этом следует отметить, что при полимеризации MMA в присутствии  $\text{Cat}_2\text{Sn} \cdot 2\text{TGF}$  методом ЭПР установлено наличие лишь одного *o*-семихинонолятного аддукта, координационное число атома олова в котором зависит от температурных условий полимеризации. Напротив, спектры, регистрируемые в среде стирола, характеризуются суперпозицией нескольких сигналов от *o*-семихи-

нолятных комплексов олова(IV) различного состава и строения (рис. 3).

Методом ЭПР нами также была изучена кинетика накопления и гибели *o*-семихиноновых производных металла при 70°C в среде MMA. Установлено, что первоначальное нарастание интенсивности сигнала затем сменяется ее падением так, что за достаточно короткий промежуток времени (~15 мин) система входит в стационарный режим. Постоянство концентрации *o*-семихиноновых производных во времени свидетельствует о том, что используемый комплекс  $\text{Cat}_2\text{Sn} \cdot 2\text{TGF}$  потенциально способен контролировать рост цепи при полимеризации за счет реакций акцептирования углерод-центрированных радикалов и их последующего элиминирования.

На основании результатов проведенных исследований можно предположить, что регулирование роста цепи при полимеризации MMA и стирола в присутствии  $\text{Cat}_2\text{Sn} \cdot 2\text{TGF}$  осуществляется в результате последовательных реакций акцептирования и элиминирования растущих радикалов металлокомплексом:



(М – молекула мономера).

Таким образом,  $\text{Cat}_2\text{Sn} \cdot 2\text{TGF}$  эффективно влияет на кинетические параметры процессов радикальной полимеризации MMA и стирола в интервале 70–100°C, а также молекулярно-массовые характеристики полимеров, образующихся в его присутствии. При этом добавки катехолатного комплекса олова значительно понижают ММ и несколько уменьшают значения коэффициентов

полидисперсности полимеров, а конверсионные зависимости ММ полимеров, синтезированных в присутствии катехолатного комплекса олова, носят линейный характер. Методом ЭПР выявлена возможность акцептирования металлокомплексом растущих макрорадикалов в мономерных средах и их последующего элиминирования. На основе макроинициаторов, полученных в присутствии  $\text{Cat}_2\text{Sn} \cdot 2\text{TGF}$ , осуществлен синтез блок-сополимеров MMA со стиролом.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Moad G., Solomon D. The Chemistry of Free Radical Polymerization. London: Elsevier, 1995.
2. Гришин Д.Ф., Семенычева Л.Л. // Успехи химии. 2001. Т. 70. № 5. С. 486.
3. Matyjaszewski K. Controlled/Living Radical Polymerization. Oxford: Oxford Univ. Press, 2000.
4. Matyjaszewski K. // Chem. Eur. J. 1999. V. 5. P. 3095.
5. Xia J., Matyjaszewski K. // Macromolecules. 1999. V. 32. № 16. P. 5199.
6. Гришин Д.Ф., Семенычева Л.Л., Телегина Е.В., Смирнов А.С., Неводчиков В.И. // Изв. РАН. Сер. хим. 2003. № 2. С. 482.
7. Grishin D.F., Moykin A.A. // Mendeleev Communications. 1999. № 1. P. 34.
8. Caille J.R., Debuigne A., Jérôme R. // Macromolecules. 2005. T. 38. № 1. P. 27.
9. Caille J.R., Debuigne A., Jérôme R. // J. Polym. Sci., Polym. Chem. 2005. V. 43. № 13. P. 2723.
10. Debuigne A., Caille J. R., Jérôme R. // Angew. Chem. Int. Ed. 2005. V. 44. P. 1101.
11. Копылова Н.А., Спирин С.Г., Черкасов В.К., Крашилина А.В., Семчиков Ю.Д., Абакумов Г.А. // Высокомолек. соед. Б. 2004. Т. 46. № 6. С. 1082.

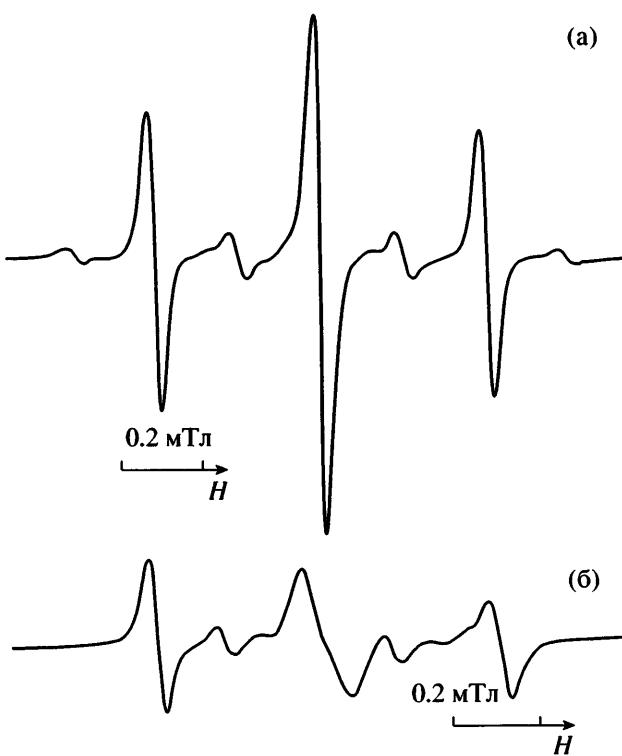


Рис. 3. Изотропные спектры ЭПР, наблюдавшиеся при полимеризации MMA (а) и стирола (б) в присутствии 0.1 мол. %  $\text{Cat}_2\text{Sn} \cdot 2\text{TGF}$ . Инициатор – 0.1 мол. % ДАК.  $T = 70^\circ\text{C}$ , а – константы СТВ:  $a_i(2\text{H}) = 0.40$  мТл,  $a_i(^{117}, ^{119}\text{Sn}) = 0.40$  мТл;  $g_i = 2.0032$ .

12. Шименкова О.А., Копылова Н.А., Семчиков Ю.Д., Курский Ю.А., Черкасов В.К., Абакумов Г.А. // Высокомолек. соед. Б. 2005. Т. 47. № 11. С. 2045.
13. Энциклопедия полимеров. М.: Советская энциклопедия, 1972. Т. 1.
14. Вайсбергер А., Прокуэр Э., Риддик Дж., Тунс Э. Органические растворители. М.: Изд-во иностр. лит., 1958.
15. Синтезы органических препаратов. М.: Изд-во иностр. лит., 1953.
16. Piskunov A.V., Lado A.V., Fukin G.K., Baranov E.V., Abakumova L.G., Cherkasov V.K., Abakumov G.A. // Heteroatom. Chem. 2006. V. 17. № 6. P. 481.
17. Купцов А.Х., Жижин Г.Н. Фурье-КР и Фурье-ИК спектры полимеров. М.: Физматлит, 2001.
18. Шатеништейн А.И., Вырский Ю.П., Правикова Н.А., Алиханов П.П., Жданова К.И., Изюмников А.Л. Практическое руководство по определению молекулярных весов и молекулярно-весового распределения полимеров. Л.: Химия, 1964.
19. Беленъкий Б.Г., Виленчик Л.З. Хроматография полимеров. М.: Химия, 1978.

## Synthesis of Homopolymers and Block Copolymers of Methyl Methacrylate and Styrene in the Presence of Bis(3,6-di-*tert*-butylcatecholato)tin(IV) Ditetrahydrofuranate

L. B. Vaganova<sup>a</sup>, E. V. Kolyakina<sup>a</sup>, A. V. Lado<sup>b</sup>, A. V. Piskunov<sup>b</sup>,  
V. K. Cherkasov<sup>b</sup>, and D. F. Grishin<sup>a</sup>

<sup>a</sup> Research Institute of Chemistry, Lobachevskii Nizhni Novgorod State University,  
pr. Gagarina 23, Nizhni Novgorod, 603950 Russia

<sup>b</sup> Razuvayev Institute of Organometallic Chemistry, Russian Academy of Sciences,  
ul. Tropinina 49, Nizhni Novgorod, 603950 Russia

e-mail: grishin@ichem.unn.rutnet.ru

**Abstract**—The specific features of synthesis of poly(methyl methacrylate) and polystyrene in the presence of bis(3,6-di-*tert*-butylcatecholato)tin(IV) ditetrahydrofuranate were studied. It was found that the catecholate tin complex can efficiently influence both the kinetic parameters of radical polymerization of the monomers and molecular mass characteristics of the product polymers. With the use on macroinitiators obtained in the presence of bis(3,6-di-*tert*-butylcatecholato)tin(IV) ditetrahydrofuranate, block copolymers were synthesized.