

## СИНТЕЗ НОВЫХ АМФИФИЛЬНЫХ БЛОК-СОПОЛИМЕРОВ МЕТОДОМ ATRP

Ю.О. Кирилина, аспирант, \*В.Ван Камп, ст. науч. сотр.,

И.В. Бакеева, доцент, \*Ф.Е. Дюпре, профессор, В.П. Зубов, профессор  
кафедра Химии и технологии высокомолекулярных соединений им. С.С. Медведева  
МИТХТ им. М.В. Ломоносова

\*Department of Organic Chemistry, Polymer Chemistry Research Group, Ghent University

**М**етодом квазиживой радикальной полимеризации с переносом атома (Atom Transfer Radical Polymerization, ATRP) получены амфифильные блок-сополимеры полиизоборнилакрилата–полиакриловой кислоты. Изучена кинетика полимеризации. Полученные образцы полимеров охарактеризованы по молекулярной массе и молекулярно-массовому распределению (ММР).

**Ключевые слова:** ATRP метод, амфифильные сополимеры, полиизоборнилакрилат, полиакриловая кислота, блок-сополимеры, кинетика полимеризации.

Последние успехи в области синтеза макромолекул заданной структуры (квазиживая радикальная полимеризация (КЖРП), ионная полимеризация, использование макромеров и др.) позволяют исследовать влияние тонких различий в структуре макромолекул на свойства этих полимеров. Особенно перспективными (значимыми) эти различия должны быть в случае дифильных систем. В связи с этим мы применили метод квазиживой радикальной полимеризации с переносом атома – Atom Transfer Radical Polymerization (ATRP) – с металлическими комплексами, иммобилизованными на твердом носителе – для получения гомополимеров и амфифильных блок-сополимеров с контролируемым составом, молекулярной массой, полидисперсностью и цепями заданного строения.

В обсуждаемых блок-сополимерах объемный блок полиизоборнилакрилата (ПИБА) представлял гидрофобную часть макромолекул, а блок полиакриловой кислоты (ПАК) – гидрофильную. Выбор мономера изоборнилакрилата (ИБА) основывался на том, что в составе его молекулы есть объемный гидрофобный заместитель и способная полимеризоваться методом ATRP акрилатная группа. Кроме того, по сравнению с полимерными цепями полистирола и полиметилметакрилата, концевые группы которых низкофункциональны ввиду наблюдающихся в случае этих мономеров побочных реакций, на основе ИБА могут быть получены цепи с высокофункциональными группами (более 90% функциональности). В литературных источниках есть данные о синтезе методом ATRP низкомолекулярного ПИБА, степень полимеризации которого ниже 25, и о

получении мультблоковых ПИБА-содержащих сополимеров, используемых в дальнейшем в системах доставки лекарств [1].

В литературе описано получение полиакриловой и полиметакриловой кислот путем нитроксид-опосредованной КЖРП и с помощью метода обратимого переноса–присоединения–фрагментации (Reversible Addition Fragmentation Transfer) акриловой кислоты [2–4]. Для синтеза блок-сополимера оба этих полимеризационных подхода не очень эффективны. Метод ATRP не использовали для получения полиакриловой кислоты из-за побочных реакций мономера с металлокомплексом и кватернизацией азотных лигандов [5], хотя в работе [6] обсуждали синтез гомо- и сополимеров метакриловой кислоты в водной среде с использованием натриевой соли метакриловой кислоты. Альтернативным путем синтеза ПАК стало использование производных мономеров акрилового ряда, таких как бензилметакрилата и *трет*-бутилметакрилата [7, 8]. Но во всех случаях для получения поликислоты необходимы стадии депротекции и очистки, которые не всегда просты, поскольку стадия депротекции сопровождается побочными реакциями.

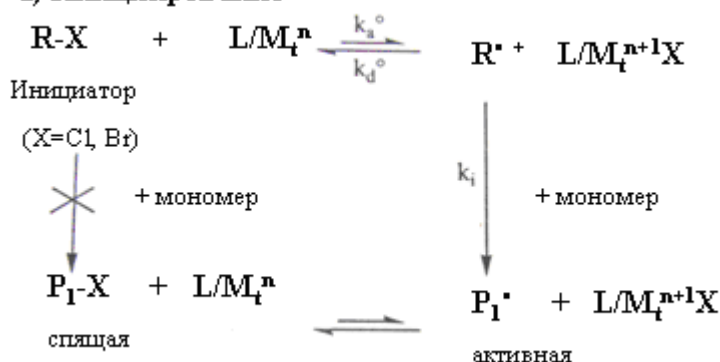
Авторами работы [9] было показано, что использование в качестве мономера 1-этоксипропан-2-илакрилата и 1-этоксипропан-2-илакрилата позволяет, с одной стороны, осуществить КЖРП методом ATRP, а с другой стороны, минимизировать побочные реакции на стадии депротекции этоксиэтильных групп. Полученные полимеры полиэтоксипропан-2-илакрилата (ПЭЭА), являющиеся прекурсорами для дальнейших синтезов полиметакриловой и полиакриловой кислот, имели определенную молекулярную массу и узкое молекулярно-

массовое распределение (ММР).

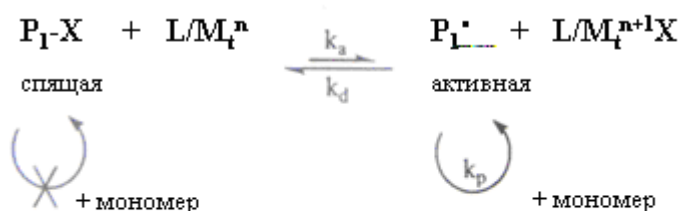
В настоящей работе синтез блок-сополимеров осуществляли в три стадии. Первая стадия синтеза блок-сополимеров состава ПИБА-ПАК заключалась в получении гомополимера ПИБА с концевой галоидной группой, который далее использовался в реакциях образования сополимера. Механизм полимеризации ATRP (рис. 1) основан на отщеплении атома галогена либо инициатора (R-X), либо спящей полимерной цепи (P<sub>n</sub>-X) переходным металлом (M), находящимся в комплексе с лигандом (L) в его низшей степени окисления (M<sub>t</sub><sup>n</sup>/L). Далее образуется алкильный радикал (R<sup>•</sup>) или активная полимерная цепь (P<sub>n</sub><sup>•</sup>), а комплекс переходного металла трансформируется до его

более высокой степени окисления (X-M<sub>t</sub><sup>n+1</sup>/L). На стадии роста мономер присоединяется к растущей полимерной цепи до того момента, как из-за отрыва атома галогена X-M<sub>t</sub><sup>n+1</sup>/L (с образованием M<sub>t</sub><sup>n</sup>/L) возникают спящие участки. Контроль молекулярной массы, молекулярно-массового распределения (ММР) и функциональности вдоль всей цепи осуществляется в результате динамического равновесия между спящей и активной полимерной цепью путем обмена электронов между комплексом переходного металла и активными участками концов цепей. Благодаря динамическому равновесию, концентрация радикалов остается постоянной, а реакции бимолекулярного обрыва минимизированы.

**а) Иницирование**



**б) Рост**



**в) Обрыв**

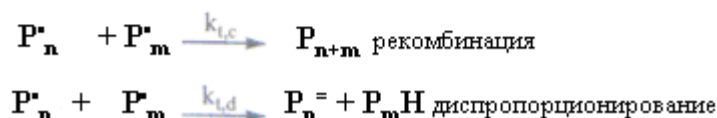


Рис. 1. Механизм ATRP.

В работах [10–14] сформулированы преимущества ATRP над другими способами КЖРП в целях создания сложных полимерных архитектур. Данный метод позволяет использовать широкий ряд инициаторов, которыми чаще всего являются галоиды алкилов, кроме того, очевидна коммерческая доступность всех необходимых реагентов (галоидов алкилов, лигандов и переходных металлов).

В работе были использованы инициаторы (In) метил-1-бромпропионат (МБП) и диметил-2,6-дибромогептандиоат (ДМДБГ) в комбинации с катализатором:

Cu(I)Br / ПМДЭТА (ПМДЭТА – N,N,N',N'',N''-пентаметилдиэтилентриамин). Среди разнообразия комплексов переходных металлов разных групп периодической таблицы (Ti, Mo, Re, Fe, Ru, Os, Rh, Co, Ni, Cu) наиболее эффективными катализаторами широкого мономерного ряда в разных средах являются комплексы меди [15]. Такие катализаторы, в числе других мультидентатных, используются в комбинации с азотосодержащими лигандами. Условия выполненных реакций и полученные результаты представлены в табл. 1.

Таблица 1. Условия и результаты синтезов гомополимеров ПИБА

In	[M] <sub>0</sub> /[In] <sub>0</sub> /[Cu] <sub>0</sub> /[ligand], мольн. соотношение	Время, мин	Выход, %	M <sub>n, exp</sub> <sup>a</sup> г/моль	M <sub>w</sub> /M <sub>n</sub>	Состав
МБП <sup>б</sup>	100 / 1 / 0.5 / 0.75	45	19	3600	1.33	ПИБА <sub>17</sub>
		60	29	5200	1.33	ПИБА <sub>25</sub>
	100 / 1 / 1.5 / 1.5	250	93	14500	1.16	ПИБА <sub>70</sub>
		45	32	4210	1.21	ПИБА <sub>20</sub>
	200 / 1 / 0.5 / 0.5	120	33	6706	1.32	ПИБА <sub>32</sub>
		390	14	6800	1.21	ПИБА <sub>33</sub>
		390	22	9950	1.17	ПИБА <sub>47</sub>
ДМДБГ <sup>в</sup>	200 / 1 / 2 / 2	45	46	14345	1.22	ПИБА <sub>69</sub>
		45	48	22500	1.26	ПИБА <sub>108</sub>
		90	78	29500	1.25	ПИБА <sub>144</sub>

<sup>a</sup> Состав определен с помощью ГПХ

<sup>б</sup> Метил-2-бромпропионат

<sup>в</sup> Диметил-2,6-дибромгептандиоат

Все реакции проведены в этилацетате при температуре 75 °С.

Все синтезы проводили в этилацетате, поскольку предварительные исследования показали, что в этом растворителе наблюдаются наиболее высокие скорость и значения выходов реакции. Влиять на молекулярную массу полимеров возможно с помощью увеличения соотношения [M]<sub>0</sub>/[In]<sub>0</sub> (табл. 1) или повышением концентрации меди от 0.5 до 2 эквивалентов, что, кроме того, позволяет получить большую степень превращения мономера. Однако использование высокой концентрации меди весьма невыгодно, так как из-за значительных количеств CuBr и отсутствия CuBr<sub>2</sub> в начале реакции может происходить образование

мертвых полимерных цепей и потеря функциональности концевых групп. Избытка меди следует избегать также из-за трудностей с ее удалением. Было найдено, что достичь высоких скоростей полимеризации можно и при низкой концентрации меди (0.5 эквивалента по отношению к инициатору).

Контролируемый характер течения реакции полимеризации независимо от типа инициатора доказывает наблюдаемый линейный характер изменения средней молекулярной массы как функции от конверсии (график первого порядка), в то время как ММР сохраняется узким по ходу реакции (рис. 2 а и 2 б).

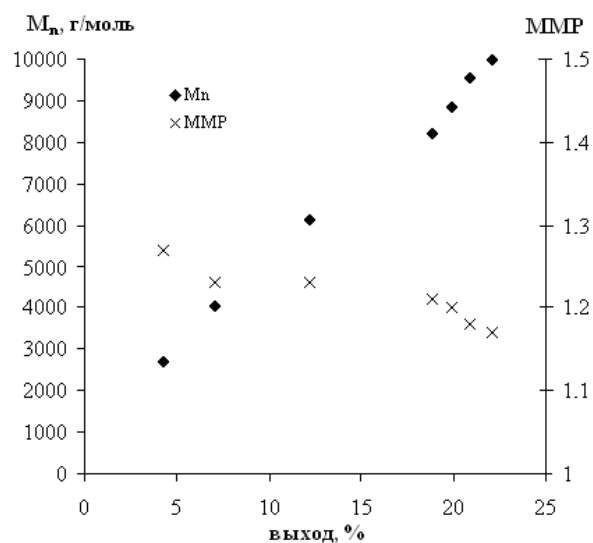


Рис. 2 а. Зависимость роста средней молекулярной массы (M<sub>n</sub>) и полидисперсности (ММР) от конверсии при полимеризации ПИБА<sub>47</sub>.

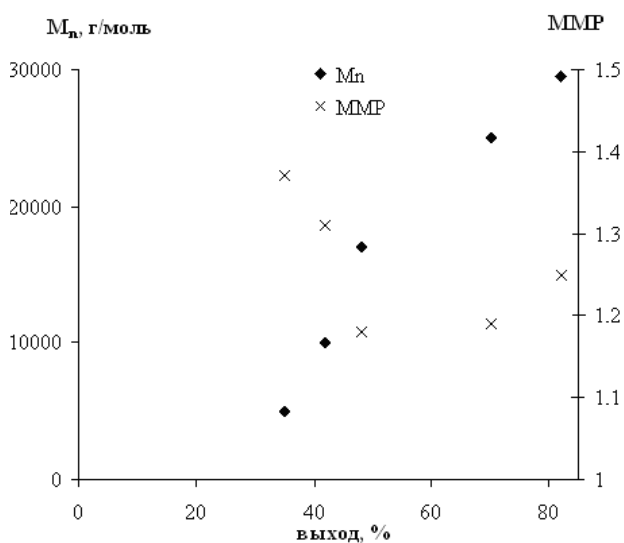


Рис. 2 б. Зависимость роста средней молекулярной массы (M<sub>n</sub>) и полидисперсности (ММР) от конверсии при полимеризации ПИБА<sub>144</sub>.

Особого внимания заслуживают образцы ПИБА<sub>69</sub>, ПИБА<sub>108</sub>, ПИБА<sub>144</sub>, которые синтезированы с помощью инициатора ДМДБГ. Этот бифункциональный инициатор интересен тем, что имеет две точки образования радикала. Следовательно, рост цепи при проведении в дальнейшем реакции сополимеризации возможен в двух направлениях (появляются два растущих конца цепи), что позволяет получать тройные блок-сополимеры состава ПАК-ПИБА-ПАК.

Основываясь на имеющемся опыте [9], некоторые из выше полученных гомополимеров ПИБА использовали как макроинициаторы для синтеза амфифильных

ПИБА-ПАК-сополимеров. Критерием отбора макромеров для синтеза блок-сополимеров были данные гель-проникающей хроматографии (ГПХ). Унимодальность кривой ГПХ свидетельствовала о полной функционализированности концевых групп в цепях макромера. Подробнее данные ГПХ будут обсуждены ниже. Используя макроинициаторы различной молекулярной массы и разные условия реакции (температуру, время) для проведения полимеризации второго блока были получены ПИБА-ПАК-блок-сополимеры, имеющие различия в длинах, а также в соотношениях блоков ПИБА и ПАК. На рис. 3 приведена полная схема синтеза.

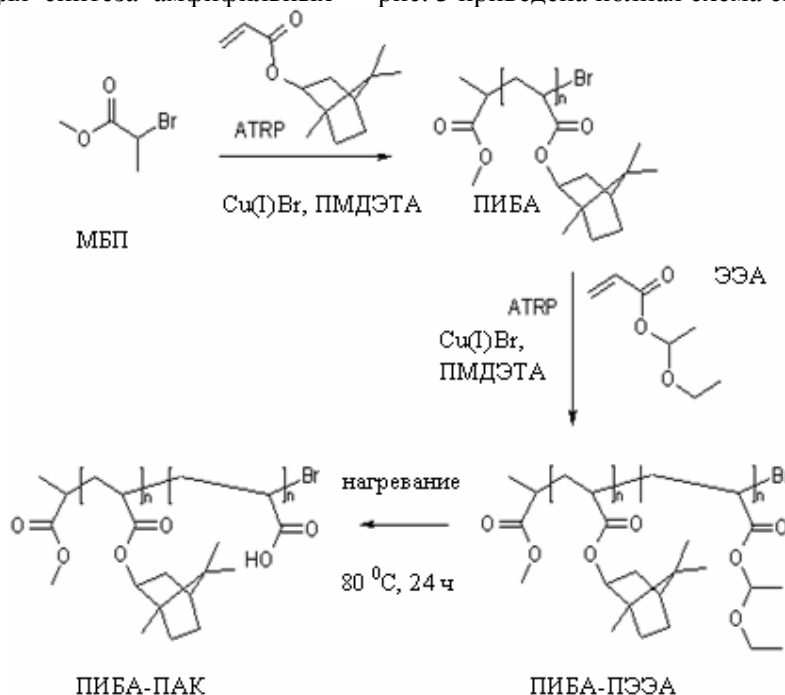


Рис. 3. Схема трехступенчатого синтеза блок-сополимера ПИБА-ПАК.

1-Этоксизтилакрилат (ЭЭА) был мономером, участвующим во втором этапе выполненных синтезов методом ATRP, а после завершения полимеризации ЭЭА полученный

блок выступал в роли прекурсора для получения блока ПАК. В табл. 2 представлен список некоторых синтезированных блок-сополимеров разной архитектуры и условия синтезов.

Таблица 2. Условия и результаты синтезов ПИБА-ПАК- блок-сополимеров.

macroIn	[M] <sub>0</sub> /[In] <sub>0</sub> /[Cu] <sub>0</sub> /[ligand], мольн. соотношение	T, °C	Время, мин	Выход, %	M <sub>n,exp</sub> <sup>a</sup> г/моль	M <sub>w</sub> /M <sub>n</sub>	Состав
ПИБА <sub>32</sub>			180	21	11300	1.25	ПИБА <sub>32</sub> -ПАК <sub>62</sub>
ПИБА <sub>47</sub>	200 / 1 / 3 / 4.5	60	270	9,5	11400	1.18	ПИБА <sub>47</sub> -ПАК <sub>16</sub>
			90	24	15000	1.22	ПИБА <sub>47</sub> -ПАК <sub>70</sub>
ПИБА <sub>69</sub>	150 / 1 / 3 / 4.5	70	210	82	54900	1.43	ПАК <sub>281</sub> -ПИБА <sub>69</sub> -ПАК <sub>281</sub>

<sup>a</sup> Состав определен с помощью <sup>1</sup>H-ЯМР

Во всех случаях были синтезированы ПИБА-ПАК-блок-сополимеры с контролируемой молекулярной массой и узким ММР. На рис. 4 а и 4 б, в качестве примера, представлены графики зависимостей молекулярной

массы и коэффициента полидисперсности от конверсии для образцов двойного и тройного блок-сополимеров. Для всех проведенных синтезов получены аналогичные зависимости, имеющие линейный характер обсуждаемых параметров.

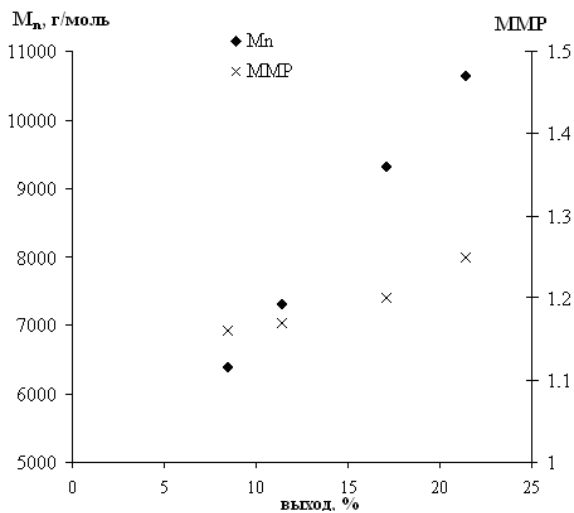


Рис. 4 а. Зависимость роста средней молекулярной массы ( $M_n$ ) и полидисперсности (ММР) от конверсии при полимеризации ПИБА<sub>47</sub>-ПАК<sub>16</sub>.

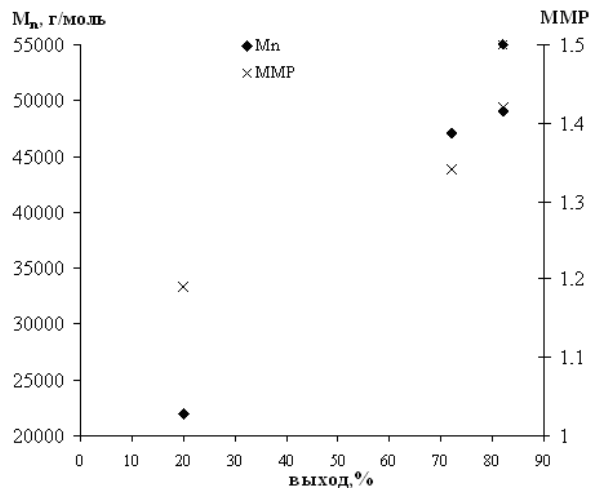


Рис. 4 б. Зависимость роста средней молекулярной массы ( $M_n$ ) и полидисперсности (ММР) от конверсии при полимеризации ПАК<sub>281</sub>-ПИБА<sub>69</sub>-ПАК<sub>281</sub>.

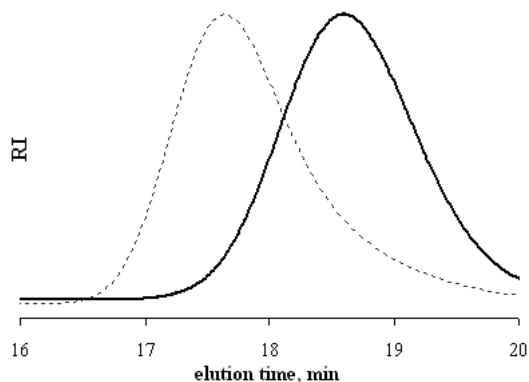


Рис. 5 а. ГПХ-данные макроинициатора ПИБА<sub>47</sub> (пунктирная линия) и соответствующего блок-сополимера ПИБА<sub>47</sub>-ПАК<sub>16</sub> (сплошная линия).

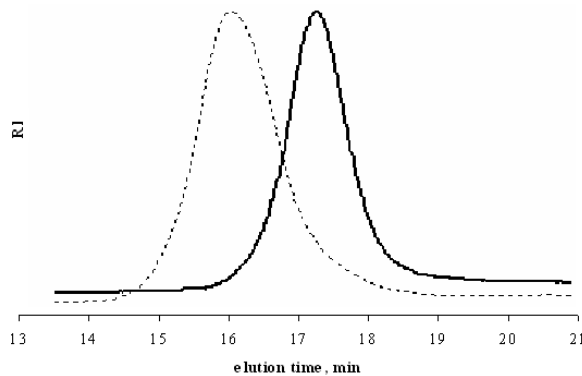


Рис. 5 б. ГПХ-данные макроинициатора ПИБА<sub>69</sub> (пунктирная линия) и соответствующего блок-сополимера ПАК<sub>281</sub>-ПИБА<sub>69</sub>-ПАК<sub>281</sub> (сплошная линия).

Данные ГПХ, приведенные на рис. 5а и 5б, свидетельствуют о том, что непрореагировавших гомополимеров ПИБА в образцах блок-сополимеров не было, поскольку все кривые ГПХ имели унимодальный вид (плечи на кривых ГПХ отсутствовали) и смещение в сторону больших значений молекулярной массы по сравнению с тем же значением для макромера ПИБА. Это означает, что были получены «чистые» сополимеры, а полимеризация ИБА в выбранных условиях проведения реакции прошла с минимальной потерей бромидных концевых групп.

Следующим этапом синтезов было превращение блоков ПЭЭА в ПАК. Для этой цели образцы сополимеров ПИБА-ПАК подвергли термолизу при 80 °С в течение 24 ч. Данные термогравиметрического анализа (ТГА) показали, что при повышении температуры происходит снижение массы образцов. На рис. 6 приведен пример кривых ТГА для образца ПИБА<sub>47</sub>-ПЭЭА<sub>70</sub>, свидетельствующий об уменьшении массы на 15% при росте температуры до 200 °С. Рассчитанная теоре-

тическая масса для образца ПИБА<sub>47</sub>-ПЭЭА<sub>70</sub> (на основе молекулярного состава образца и масс ИБА (208.3 г/моль), ЭЭА (144.17 г/моль) и АК (72.11 г/моль)) после депротекции и превращения в сополимер ПИБА<sub>47</sub>-ПАК<sub>70</sub> составляет 85%, что совпадает с данными ТГА. Можно заключить, что получаемые экспериментальные значения находятся в хорошем согласовании с теоретическими массами обсуждаемых блок-сополимеров.

Если проводить процесс термолиза при более высоких значениях температуры (150 °С), то происходит дополнительная потеря массы образцов из-за образования ангидрида, появляющегося в результате циклизации карбоксильных групп ПЭЭА (около 4.2 масс.% для образца ПИБА<sub>47</sub>-ПЭЭА<sub>70</sub>), и начала процесса деструкции полимера. Поэтому для тепловой обработки блок-сополимеров ПИБА-ПЭЭА была зафиксирована температура 80 °С, при которой не наблюдалось течения нежелательных побочных процессов, а было лишь полное превращение ПЭЭА в ПАК.

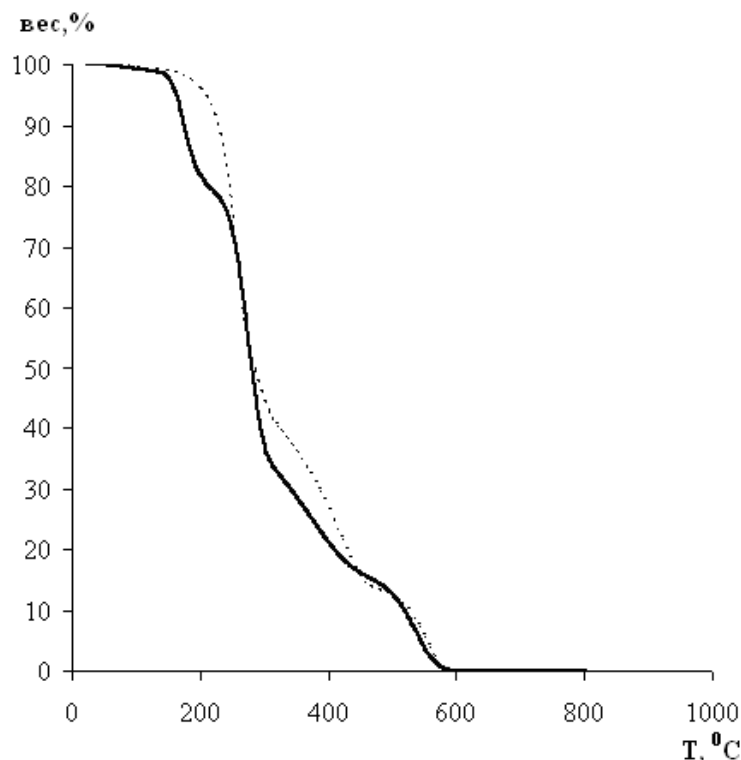


Рис. 6. ТГА-данные блок-сополимера ПИБА<sub>47</sub>-ПАК<sub>70</sub> до депротекции (сплошная линия) и после депротекции (пунктирная линия).

Синтез подобных макромолекул с заданной структурой методом АТРП дает возможность выявить влияние различий в структуре макромолекул на гидрофильно-гидрофобный баланс в цепях сополимеров и свойства этих полимеров в растворах. Дифильные блок-сополимеры могут заинтересовать исследователей своими специфическими свойствами в целях их применения

для стабилизации дисперсий различной природы, получения мицелл и так далее. Показано, что архитектура подобных полимерных стабилизаторов влияет на заряд, толщину и плотность полимерного слоя в поверхностных и граничных слоях и, таким образом, на механизм и эффективность стабилизации в водных дисперсиях [16, 17].

#### ЛИТЕРАТУРА:

1. Synthesis of poly(isobornyl acrylate) containing copolymers by atom transfer radical polymerization / B. Dervaux, W. Van Camp, L. Van Renterghem, F. E. Du Prez // *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* – 2008. – Vol. 46. – P. 1649–1661.
2. Mori, H. New polymeric architectures with (meth)acrylic acid segments / H. Mori, A. H. E. Müller // *Prog. Polym. Sci.* – 2003. – Vol. 28. – P. 1403–1439.
3. First nitroxide-mediated controlled free-radical polymerization of acrylic acid / L. Couvreur, C. Lefay, J. Belleney, B. Charleux, O. Guerret, S. Magnet // *Macromolecules.* – 2003. – Vol. 36. – P. 8260–8267.
4. Living free-radical polymerization by reversible addition-fragmentation chain transfer: the RAFT process/ J. Chiefari, B. Y. K. Chong, F. Ercole, J. Krstina, J. Jeffery, T. P. T. Le, R. T. A. Mayadunne, G. F. Meijs, C. L. Moad, G. Moad, E. Rizzardo, S. H. Thang // *Macromolecules.* – 1998. – Vol. 31. – P. 5559–5562.
5. Patten, T. E. Atom transfer radical polymerization and the synthesis of polymeric materials / T. E. Patten, K. Matyjaszewski // *Adv. Mater.* – 1998. – Vol. 10. – P. 901–915.
6. First example of the atom transfer radical polymerization of an acidic monomer: direct synthesis of methacrylic acid copolymers in aqueous media / E. J. Ashford, V. Naldi, R. O'Dell, N. C. Billingham, S. P. Armes // *Chem. Commun.* – 1999. – Vol. 114 – P. 1285–1286.

7. Davis, K. A. Preparation of block copolymers of polystyrene and poly(*t*-butyl acrylate) of various molecular weights and architectures by atom transfer radical polymerization / K. A. Davis, B. Charleux, K. Matyjaszewski // *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* – 2000. – Vol. 38. – P. 2274–2283.
8. Atom transfer polymerization of methyl methacrylate mediated by alkylpyridylmethanimine type ligands, copper(I) bromide, and alkyl halides in hydrocarbon solution / D. M. Haddleton, M. C. Crossman, B. H. Dana, D. J. Duncalf, A. M. Heming, D. Kukulj, A. Shooter. // *Macromolecules.* – 1999. – Vol. 32. – P. 2110–2119.
9. Van Camp, W. Atom transfer radical polymerization of 1-ethoxyethyl (meth) acrylate: facile route toward near-monodisperse poly((meth) acrylic acid) / W. Van Camp, F. E. Du Prez // *Macromolecules.* – 2004. – Vol. 37. – P. 6673–6675.
10. Polymerization of methyl methacrylate with the carbon tetrachloride/dichlorotris-(triphenylphosphine)ruthenium(II)/methylaluminum bis(2,6-di-*tert*-butylphenoxide) initiating system: possibility of living radical polymerization / M. Kato, M. Kamigaito, M. Savamoto, T. Higashimura // *Macromolecules.* – 1995. – Vol. 28. – P. 1721–1723.
11. Matyjaszewski, K. Atom transfer radical polymerization / K. Matyjaszewski, J. Xia // *J. Chem. Rev.* – 2001. – Vol. 101. – P. 2921–2990.
12. Haddleton, D. M. Atom transfer radical polymerization of methyl methacrylate initiated by alkyl bromide and 2-pyridinecarbaldehyde imine copper(I) complexes/ D. M. Haddleton, C. B. Jasieczek, M. J. Hannon, A.J. Shotton // *Macromolecules.* – 1997. – Vol. 30. – P. 2190–2193.
13. Controlled radical polymerization of methacrylic monomers in the presence of a bis(ortho-chelated) arylnickel(II) complex and different activated alkyl halides/ C. Granel, P. Dubois, R. Jerome, P. Teyssie // *Macromolecules.* – 1996. – Vol. 29. – P. 8576–8582.
14. Percec, V. "Living" radical polymerization of styrene initiated by arenesulfonyl chlorides and CuI(bpy)<sub>n</sub>Cl / V. Percec, B. Barboiu // *Macromolecules.* – 1995. – Vol. 28. – P. 7970–7972.
15. Braunecker, W. A. Controlled/living radical polymerization: features, developments, and perspectives / W. A. Braunecker, K. Matyjaszewski // *Prog. Polym. Sci.* – 2007. – Vol. 32. – P. 93–147.
16. Block copolymers of vinyl ethers as thermo-responsive colloidal stabilizers of organic pigments in aqueous media / N. Bulychev, I. Arutunov, B. Verdonck, E.J.Goetals, F.E. Du Prez // *Macromol. Chem. Phys.* – 2004. – Vol. 205, № 18. – P. 2457–2463.
17. Application of thermo-responsive poly(methyl vinyl ether) containing copolymers in combination with ultrasonic treatment for pigment surface modification in pigment dispersions / N. Bulychev, O. Confortini, P. Kopold, K. Dirnberger, T. Schauer, F.E. Du Prez, V. Zubov, C.D. Eisenbach // *Polymer.* – 2007. – Vol. 48. – P. 2636–2643.