

УДК 541(64+515):547.39

RAFT-СОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ВИНИЛАЦЕТАТА И 2,2,3,3,4,4,5,5-ОКТАФТОРПЕНТИЛАКРИЛАТА

А.О. Григорьева, Е.Ю. Полозов, С.Д. Зайцев

*Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет
им. Н.И. Лобачевского, Россия, 603950, г. Нижний Новгород, пр. Гагарина, 23,
e-mail: alex.grigoreva@gmail.com*

Аннотация: Исследована возможность получения амфифильных сополимеров на основе винилацетата и 2,2,3,3,4,4,5,5-октафторпентилакрилата в условиях обратимой передачи цепи по механизму присоединение-фрагментация в присутствии низкомолекулярного и высокомолекулярного RAFT-агентов. Определены молекулярно-массовые характеристики и состав полученных полимеров.

Ключевые слова: фторполимеры, RAFT-(co)полимеризация, амфифильные сополимеры

Введение

Амфифильные сополимеры - уникальный класс поверхностно-активных веществ. Такие полимеры могут быть получены сополимеризацией мономеров, не обладающих ярко-выраженной дифильностью, но отличающихся по гидрофильности. Этот способ открывает широкие возможности для макромолекулярного дизайна. С разработкой методов полимеризации с обратимой деактивацией цепи стало возможным получение сополимеров с заданной макромолекулярной архитектурой и узким молекулярно-массовым распределением. Среди этих методов RAFT-(co)полимеризация имеет ряд преимуществ, связанных с универсальностью, эффективностью и простотой.

В данной работе была исследована сополимеризация винилацетата (ВА) и 2,2,3,3,4,4,5,5-октафторпентилакрилата (ОФПА) в присутствии низкомолекулярных и высокомолекулярных RAFT-агентов.

Сополимеры на основе винилацетата привлекают внимание благодаря широкому применению в различных областях. Кроме того, путем гидролиза звеньев ВА возможно получение поливинилового спирта (ПВС). Гидрофильная природа звеньев винилового

спирта дает возможность применять ВА в синтезе амфифильных сополимеров. Высокая активность радикалов, образующихся при полимеризации ВА, затрудняет его использование в полимеризации с обратимой деактивацией цепи, т.к. часто приводит к ингибированию процесса или образованию полимеров с широким молекулярно-массовым распределением (ММР). Наиболее исследованным оказалось использование ксантатов в качестве агентов обратимой передачи цепи при синтезе ПВА [1-3]. Одним из предложенных методов RAFT-полимеризации ВА является синтез при повышенном давлении [4]. Возможность использования тритиокарбонатов и дитиобензоатов в контролируемом синтезе ПВА была рассмотрена в работе Е. В. Черниковой и др. [5]. Несмотря на то, что синтез различных сополимеров с участием ВА достаточно изучен, возможность его сополимеризации по RAFT-механизму с фторакрилатами не рассмотрена.

В свою очередь, фторированные полимеры являются привлекательными из-за ряда свойств, обусловленных сильной электроотрицательностью фтора и его прочным связыванием с атомом углерода. Они характеризуются термической и химической стабильностью, атмосферостойкостью, низкими поверхностной энергией и показателем преломления [6]. Среди фтор(мет)акрилатов исследована (со)полимеризация по методу обратимой передачи цепи для следующих мономеров: 2,2,3,3,4,4,4-гептафтор-бутилакрилата 1,1,1,3,3,3-гексафтор-изопропилметакрилат 2,2,3,4,4,4-гексафторбутил-метакрилата, 2,2,2-трифторэтил-метакрилата, 2-(перфторгексил)этилметакрилата, додекафторгептил-метакрилата, 1,1,2,2-тетрагидроперфтордецилакрилата, пентафтор-фенилметакрилата [7-9]. Была рассмотрена полимеризация ОФПА в присутствии бензилдитиобензоата и его сополимеризация с ВПД [10].

Поскольку тритиокарбонаты традиционно используются в полимеризации мономеров акрилового ряда, а также ранее нами была показана эффективность дибензилтритиокарбоната (БТК) в гомополимеризации 2,2,3,3,4,4,5,5-октафторпентил-акрилата, именно БТК был выбран в качестве агента обратимой передачи цепи в нашем исследовании.

Экспериментальная часть

Дибензилтритиокарбонат (БТК, синтезирован в соответствии с ранее описанной методикой [11] и охарактеризован методом ^1H ЯМР), 2,2'-азобисизобутиронитрил (АИБН, 98%, Sigma Aldrich), бензол, винилацетат (ВА, 98%, Sigma Aldrich) и 2,2,3,3,4,4,5,5-октафторпентилакрилат (ОФПА, 99%, P&M Invest) были очищены по стандартным

лабораторным методикам. Хлороформ-d (Cambridge Isotope Laboratories, D, 99.8%) был использован без предварительной очистки.

Рассчитанное количество АИБН и БТК растворяли в смеси ОФПА, ВА и бензола (объемное соотношение мономеров и бензола составляло 6 : 1, [АИБН] = 0.001 моль/л, $f_1(\text{ВА}) = 0.5$). Смесь помещали в колбу Шленка с резиновой септой, дегазировали путем трехкратного повторения циклов замораживания-размораживания, помещали в термостат при 80°C с магнитным перемешиванием. Смесь извлекали шприцом через определенные промежутки времени, очищали переосаждением гексаном из раствора в ТГФ, сушили в вакууме до постоянной массы, конверсию определяли гравиметрически. Для изучения состава полученных сополимеров использовали метод ^1H ЯМР (Agilent DD2 NMR 400WB, 25°C).

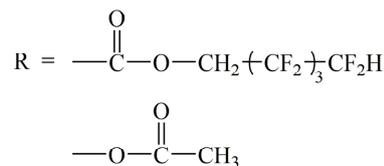
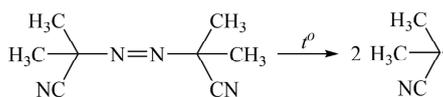
Для синтеза полимерного RAFT-агента на основе ОФПА (ПОФПА-СТА) 0.75 ммоль БТК и 0.004 ммоль АИБН были растворены в смеси 4 мл мономера и 0.5 мл бензола. Смесь помещали в ампулу, дегазировали путем трехкратного повторения циклов замораживания-размораживания, отпаивали, помещали в термостат при 80°C. Полимеризацию проводили в течение 3 часов. Смесь извлекали, полимер очищали переосаждением гексаном из раствора в ТГФ, сушили в вакууме до постоянной массы. Конверсию определяли гравиметрически (составила 76%). $M_n = 4500$, $D = 1.37$.

Изучение молекулярно-массовых (ММ) характеристик осуществляли методом гелепроникающей хроматографии (ГПХ) в ТГФ при 40°C на хроматографе Prominence LC-20VP (Shimadzu), оборудованным дифференциальным рефрактометром и УФ-детектором. Для калибровки применялись узкодисперсные стандарты полистирола и ПММА (Fluka). Полученные хроматограммы обрабатывали с помощью программного обеспечения "LCsolution".

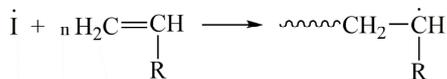
Результаты и их обсуждение

Проведена сополимеризация ОФПА и ВА в присутствии БТК с концентрацией 0.05 моль·л⁻¹. Процесс протекает с низкой скоростью (значительно ниже гомополимеризации ОФПА). Конверсия полимера достигает 30% спустя 2.5 часа и далее увеличивается незначительно (не превышает 40 % спустя 11 часов полимеризации). Такое ингибирование может быть связано с высокой стабильностью интермедиата, образованного макрорадикалом с ВА-концевой группой (Схема 1).

1. Инициирование



2. Рост цепи



3. Передача цепи

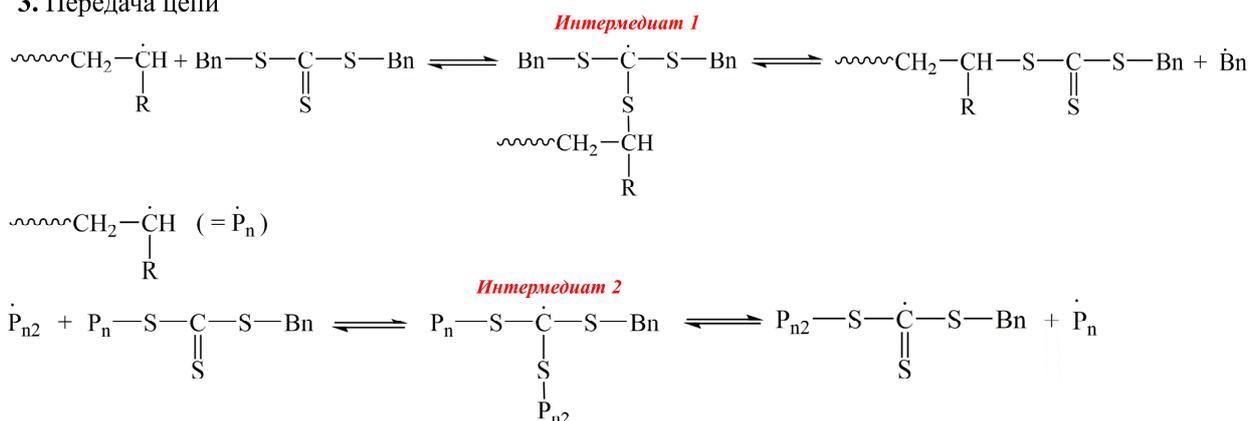


Схема 1. Схема сополимеризации ОФПА и ВА в присутствии БТК в качестве агента обратимой передачи цепи и ДАК в качестве инициатора.

Присутствие звеньев ВА в полимере было подтверждено методом ¹H ЯМР (Рис. 1). Содержание ВА в сополимере на максимальной конверсии (40 %) составляет F₁(ВА) = 0.17.

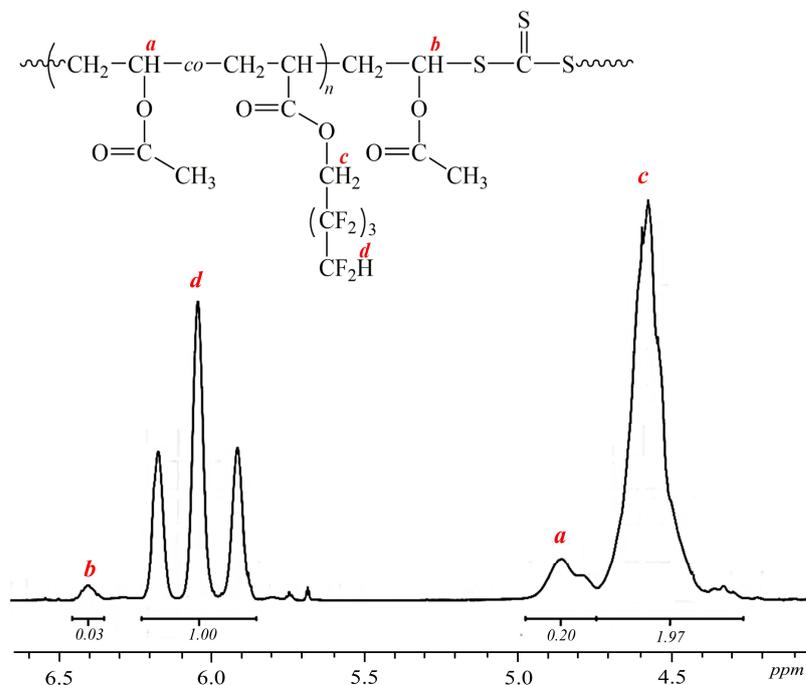


Рисунок 1. ЯМР сополимера П(ОФПА-со-ВА), полученного в присутствии БТК на конверсии 40 % ([БТК] = 0.05 моль·л⁻¹, [АИБН] = 0.001 моль·л⁻¹, f₁(ВА) = 0.5).

ГПХ-кривые полученных сополимеров являются унимодальными и сдвигаются в область больших молекулярных масс с увеличением конверсии, полидисперсность уменьшается, что свидетельствует о том, что процесс протекает в контролируемом режиме (Рис. 2). Наличие «плеча» на ГПХ-кривой сополимера с конверсией 8.1 % отвечает олигомерному RAFT-агенту, который, по-видимому, образуется за счет взаимодействия БТК с радикалом ВА. Поскольку ВА является худшей уходящей группой, чем Вп и ОФПА такой олигомерный агент расходуется медленнее, чем БТК (при гомополимеризации ОФПА, БТК практически полностью расходуется к конверсии 8%). Таким образом, ВА вступает в сополимеризацию с самых начальных конверсий.

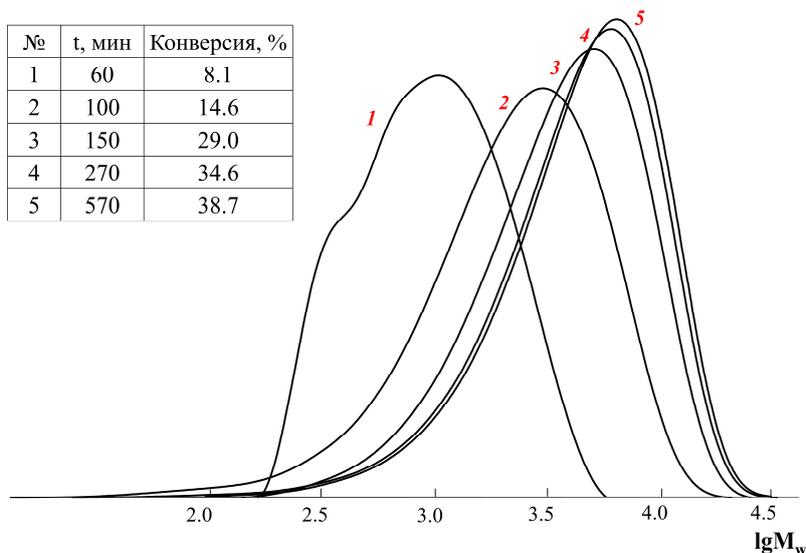


Рисунок 2. ГПХ-кривые полимеров, полученных сополимеризацией ВА и ОФПА в присутствии БТК ($[БТК] = 0.05 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$, $[АИБН] = 0.001 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$, $f_1(ВА) = 0.5$)

При уменьшении концентрации БТК до $0.02 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$, вместо сополимеризации происходит процесс гомополимеризации ОФПА. Возможно, это связано с уменьшением вероятности взаимодействия ВА-макрорадикала с БТК с образованием более устойчивого интермедиата. Вследствие чего отсутствует замедление и полимеризуется более активный ОФПА. При попытке сополимеризации в присутствии высокомолекулярного RAFT-агента ПОФПА также протекает процесс гомополимеризации ОФПА, что может быть связано с избирательной сольватацией ОФПА-макрорадикала «своим» мономером.

Заключение

Несмотря на то, что контролируемый синтез (со)полимеров ВА по RAFT-механизму затруднен, представляется возможным получение его сополимеров с фторированным мономером - ОФПА в присутствии БТК в определенных условиях. Такие сополимеры, при дальнейшем гидролизе мономерных звеньев ВА, будут проявлять амфифильные свойства.

Благодарности

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ № 19-03-00843.

Литература

1. R. Fleet, J. B. McLeary, V. Grumel, W. G. Weber, H. Matahwa, R. D. Sanderson. Preparation of New Multiarmed RAFT Agents for the Mediation of Vinyl Acetate Polymerization. *Macromol. Symp.* **2007**, 255, 8–19.
2. V. Malepu, C. D. Petruczuk, T. Tran, T. Zhang, M. Thopasridharan, D. A. Shipp. RAFT Polymerization of Vinyl Acetate, Styrene and Acrylates Using N,N-Dithiocarbamates. *ACS Symposium Series*; American Chemical Society: Washington, DC, **2009**.
3. RAFT/MADIX miniemulsion polymerization of vinyl acetate: influence of oil soluble initiators, temperature, and type of chain transfer agent in nanodroplets. T. Segura, R. Peralta, M. Menes-Arzate, F. Leyn, R. Mendoza. *Colloid and Polymer Science.* **2017**.
4. J. Chen, X. Zhao, L. Zhang, Zh. Cheng, X. Zhu. Reversible Addition-Fragmentation Chain Transfer Polymerization of Vinyl Acetate Under High Pressure. *Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry.* **2015**, 53, 1430–1436.
5. Е. В. Черникова, В. В. Юлусов, К. О. Минеева, Е. С. Гарина. Особенности псевдоживой радикальной полимеризации винилацетата в присутствии агентов обратимой передачи цепи. *Высокомолекулярные соединения, Серия Б*, **2011**, том 53, № 8, с. 1433–1443.
6. A. Bruno. Controlled Radical (Co)polymerization of Fluoromonomers. *Macromolecules.* **2010**, 43, 10163–10184.
7. B. P. Koiry, M. Moukwa, N. K. Singh. Reversible addition–fragmentation chain transfer (RAFT) polymerization of 2,2,3,3,4,4,4-heptafluorobutyl acrylate (HFBA). *Journal of Fluorine Chemistry.* **2013**, 153, 137–142.
8. B. P. Koiry, H. Klok, N. K. Singh. Copolymerization of 2,2,3,3,4,4,4-heptafluorobutyl acrylate with butyl acrylate via RAFT polymerization. *Journal of Fluorine Chemistry.* **2014**, 16, 109–115.
9. L. Nuhn, L. Overhoff, M. Sperner, K. Kaltenberg, R. Zentel. RAFT-polymerized poly(hexafluoroisopropylmethacrylate)s as precursors for functional water-soluble polymers, *Polym. Chem.* **2014**, 5, 2484-2495.
10. S. D. Zaitsev, Yu. D. Semchikov, E. V. Vasil'eva, L. V. Kurushina. Controlled radical (co)polymerization of (meth)acrylic esters under reversible chain transfer conditions, *Polymer Science Series B.* **2012**, 54, 205-214.

11. E. V. Chernikova, P. S. Terpugova, E. S. Garina, and V. B. Golubev. Controlled Radical Polymerization of Styrene and n-Butyl Acrylate Mediated by Trithiocarbonates, Polymer Science Series A. **2007**, 49, 108-119.