



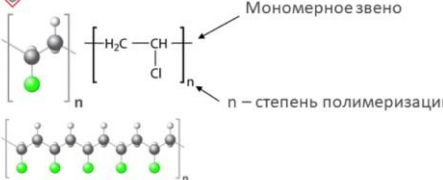
Добрый день! Я представитель команды номер 2, Володина Наталья. Представлю Вам доклад на тему “RAFT полимеризация для получения новых материалов с заданными свойствами”.



Основным методом получения полимеров является радикальная полимеризация, на ее долю приходится более 50% всех коммерческих полимеров.

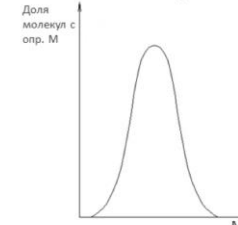
Радикальная полимеризация (РП) – это цепная реакция, протекающая через образование свободных радикалов (активных центров полимеризации). В настоящее время с помощью радикальной полимеризации получают широкий набор полимеров, таких как полиэтилен низкой плотности, поливинилхлорид, полистирол и его сополимеры (с акрилонитрилом, бутадиеном и т. д.), полиакриламиды, поливинилацетат и др.

Polyvinyl chloride



Мономерное звено
n - степень полимеризации

Полидисперсность



Доля молекул с
опр. M

M

1) Среднечисловая молекулярная масса

$$\overline{M}_n = \frac{\sum n_i M_i}{\sum n_i}, \text{ где } n_i - \text{число макромолекул, имеющих массу } M_i$$

2) Средневесовая молекулярная масса

$$\overline{M}_w = \frac{\sum q_i M_i}{\sum q_i} = \frac{\sum n_i M_i^2}{\sum n_i M_i}, \text{ где } q_i - \text{массовая доля макромолекул, имеющих массу } M_i$$

$\overline{M}_w / \overline{M}_n = K_d$

3

Основная характеристика полимера – степень полимеризации (n) – т.е количество мономерных звеньев в полимере.

Синтетические полимеры, представляющие собой смесь полимер-гомологов, характеризуются неоднородностью по размерам цепных молекул – полидисперсностью (разбросом молекулярных масс от среднего значения), которая имеет Гауссово распределение. Существует два способа усреднения молекулярной массы: по числу молекул (среднечисловая M_n) и по массам фракций (средневесовая M_w). Формулы для их расчета представлены на слайде.

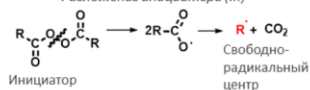
Отношение M_w к M_n характеризует коэффициент полидисперсности. Чем меньше разброс по M макромолекул – тем меньше коэффициент.



РАДИКАЛЬНАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ

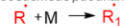
1) Иницирование

Разложение инициатора (In)

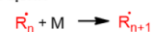


Инициатор

Взаимодействие радикала с мономером (M)

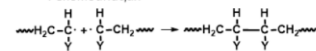


2) Рост цепи

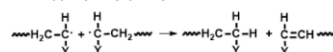


3) Обрыв цепи

Рекомбинация



Диспропорционирование



Достоинства

- ✓ простота осуществления
- ✓ высокая скорость
- ✓ широкий выбор мономеров

Недостатки

- ✗ Невозможно контролировать архитектуру получаемых полимеров
- ✗ Широкое молекулярно-массовое распределение
- ✗ Склонность к реакциям рекомбинации и диспропорционирования


$$M_w/M_n \sim 3$$

4

РП протекает по цепному механизму и состоит из трех основных стадий: иницирование (с образованием свободно-радикального центра), рост (путем его соединения с n-м количеством мономера) и обрыв цепи. При этом обрыв растущих цепей и зарождение новых происходит одновременно на протяжении всего процесса синтеза макромолекул.

Главными достоинствами РП являются простота осуществления, высокая скорость, а также широкий набор мономеров, способных к полимеризации в условиях радикального иницирования.

Если говорить о недостатках, главным ограничением РП является то, что с ее помощью не могут быть получены полимеры с определенной архитектурой; образуются полимеры с широким молекулярно-массовым распределением ($M_w/M_n \sim 3$, а иногда даже больше 5), что может отрицательно сказаться на свойствах полимеров; а также концевые группы растущей цепи подвергаются реакциям бимолекулярного обрыва, таким как реакции рекомбинации и диспропорционирования, которые протекают очень быстро и приводят к образованию «мертвых» полимеров.

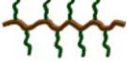

 Санкт-Петербургский
государственный
университет
www.spbu.ru

Задача: синтез сложных полимерных структур с заданными молекулярно-массовыми характеристиками, а также поиск способа управления реакционной способностью растущих макрорадикалов, в том числе снижение вероятности протекания реакций бимолекулярного обрыва цепей.


Решение: метод контролируемой радикальной полимеризации (КРП)

- 1) Возможность получения узкодисперсных гомо- и со-полимеров
- 2) Контроль топологии полимеров


Гребнеобразные




Звездообразные




Дендритные


- 3) Контроль композиционной структуры


Гомополимеры

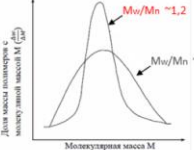


Блок-сополимеры



Статистические полимеры





Для массы полимеров M_w
массу самой легкой цепи M_n

Молекулярная масса M


$M_w/M_n \sim 1.2$

$M_w/M_n \sim 3$

1. Miura, Y., Controlled polymerization for the development of bioconjugate polymers and materials; *J. Mater. Chem. B*, 10 (2020) 2010-2019; IF = 5.047

5

Поэтому, ключевой проблемой последнего десятилетия оставался синтез сложных полимерных структур с заданными молекулярно-массовыми характеристиками, а также поиск способа управления реакционной способностью растущих макрорадикалов, в том числе снижение вероятности протекания реакций бимолекулярного обрыва цепей. Решением данных проблем стал метод контролируемой радикальной полимеризации (КРП), который произвел настоящую революцию в современной химии полимеров, сделав возможным получение ранее недоступных материалов, путем управления элементарными стадиями роста и обрыва цепи. Так, стало возможным получение узкодисперсных гомо- и сополимеров, осуществления контроля топологии полимеров (гребнеобразные, звездообразные, дендримерные и т.д.), а также композиционной структуры (статистические полимеры или блок-сополимеры).


 Санкт-Петербургский
государственный
университет
www.spbu.ru

RAFT
 (REVERSIBLE ADDITION FRAGMENTATION CHAIN TRANSFER)

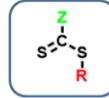
Главная идея: замена необратимого бимолекулярного обрыва цепи обратимой реакцией радикалов роста со специальными добавками.

$$\text{P}_n + \text{X} \rightleftharpoons \text{P}_n - \text{X}$$

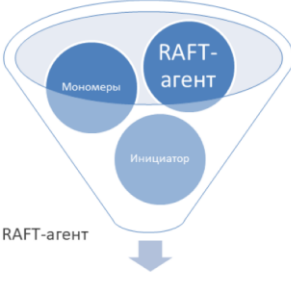
Чередующая активация-деактивация

~~$$\text{P}_n + \text{P}_m \rightarrow \text{P}_{n+m}$$~~

Z – стабилизирующая группа
R – уходящая группа



- RAFT-агент



RAFT полимеризация

$$\text{Z}-\text{S}(=\text{S})-\text{R}$$

Дитиоэфиры

$$\text{Z}-\text{O}-\text{C}(=\text{S})-\text{S}-\text{R}$$

Ксантаты

$$\text{Z}_1-\text{N}(\text{Z}_2)-\text{C}(=\text{S})-\text{S}-\text{R}$$

Дитиокарбаматы

$$\text{Z}-\text{S}-\text{C}(=\text{S})-\text{S}-\text{R}$$

Тритиокарбонаты

6

Главный принцип КРП – это замена необратимого бимолекулярного обрыва цепи обратимой реакцией между радикалами роста и специально вводимыми добавками. В результате этого на конце радикала образуется лабильная группа, способная удаляться с образованием исходного активного радикала, который продолжает рост полимерной цепи. Процесс повторяющегося обрыва и роста полимерной цепи обеспечивает ступенчатый рост материальных цепей в ходе полимеризации.

В зависимости от используемых регуляторов цепи, выделяют несколько отдельных подвидов КРП, из которых RAFT полимеризация является одним из наиболее распространенных и востребованных методов, благодаря его применимости для широкого круга мономеров. Основной реакцией, обуславливающей “живую” полимеризацию, в данном случае является многократная передача цепи, в присутствии серосодержащих соединений с дитиокарбонильной группой ($-\text{C}(=\text{S})-\text{S}-$) (RAFT-агентов), которыми могут быть, дитиоэфиры, дитиокарбаматы, тритиокарбонаты и ксантанаты и др., которые можно обозначить одной общей формулой, представленной на слайде. R группа является уходящей, а Z – стабилизирующей. Для каждого конкретного мономера R и Z группы должны быть тщательно подобраны.

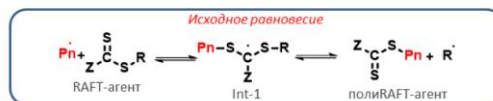


МЕХАНИЗМ RAFT-ПОЛИМЕРИЗАЦИИ

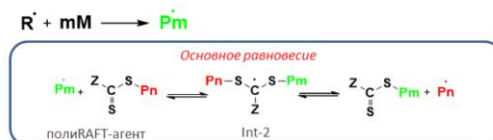
1) Иницирование



2) Специфические обратимые реакции передачи цепи



3) Иницирование образования нового радикала роста



2. Alfurhood, J.A., Bachler, P.R., Sumerlin, B.S, Hyperbranched polymers via RAFT self-condensing vinyl polymerization, *Polym. Chem.*, 7 (2016) 3361-3369; IF = 4.760

Механизм RAFT-полимеризации наряду с обычными для радикальной полимеризации элементарными реакциями включает специфические обратимые реакции передачи цепи.

После реакции иницирования образуются радикалы, которые затем реагируют с мономером, образуя макрорадикал Pn. При наличии в системе свободного RAFT-агента макрорадикал Pn присоединяется к нему с образованием радикального интермедиата Int-1 (т.к. реакционная способность тиокарбонилтиогруппы выше, чем у мономера), который затем фрагментируется на радикал R и полимерный RAFT-агент. Таким образом устанавливается исходное равновесие.

Образовавшийся радикал R также участвует в реакции полимеризации, присоединяя мономеры, иницируя таким образом образование нового радикала роста Pm. ПолиRAFT-агент образует в качестве промежуточного продукта радикальный интермедиат Int-2. При его фрагментации наблюдается “оживление” макрорадикалов, которые участвуют в реакции роста цепи до следующего акта присоединения к исходному (если он еще остался) или к полимерному RAFT-агенту. Таким образом устанавливается основное равновесие. В результате этого MM полимера по ходу реакции линейно повышается с конверсией, а за счет многократного повторения актов передачи цепи длина цепей макрорадикалов усредняется, и молекулярно-массовое распределение получаемого полимера сужается. Выделенный из реакционной смеси полимер содержит активную группу Z-

$C(=S)-S-$, и после введения новой порции мономера (того же или другого) способен продолжать процесс RAFT-полимеризации. Таким образом становится возможным синтез блок-сополимеров.



Каким образом можно задать свойства получаемого полимера при RAFT полимеризации?

1. Полимеризация функционализированных мономеров
2. Пост-полимеризационная модификация
3. Использование функционализированных RAFT-агентов

Каким образом можно задать свойства получаемого полимера при RAFT полимеризации?

Существует несколько подходов:

1. Полимеризация функционализированных мономеров
2. Пост-полимеризационная модификация
3. Использование функционализированных RAFT агентов



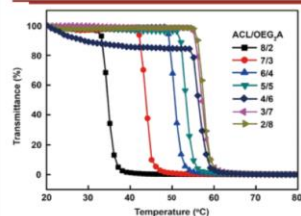
ТЕРМОЧУВСТВИТЕЛЬНОСТЬ

Термочувствительные полимеры способны набухать или сжиматься в результате изменения температуры окружающей среды

Температура помутнения раствора - температура, при которой светопропускание раствора снижается на заданную величину.



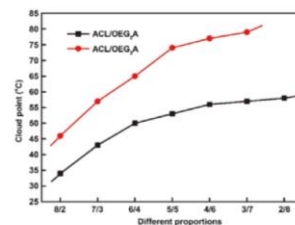
Одно из свойств, которое можно задать полимеру, – термочувствительность. Термочувствительные полимеры способны набухать или сжиматься в результате изменения температуры окружающей среды. Их делят на два вида: полимеры, имеющие нижнюю критическую температуру растворения (НКТР), ниже которой полимер набухает в растворе, а выше — уменьшает свой объем; и полимеры, имеющие верхнюю критическую температуру растворения (ВКТР). Такие полимеры сжимаются при температуре ниже ВКТР. Как правило, фазовый переход происходит в узком температурном интервале, и его характеризуют точкой помутнения раствора – температурой, при которой светопропускание раствора снижается на заданную величину.



Температурная зависимость пропускания для водного раствора P(ACL-co-OEG2A) с различными соотношениями ACL и OEG2A



ACL – акриламидокапролактам
OEGnA – олиго(этиленгликоль)акрилат, n = 2, 3



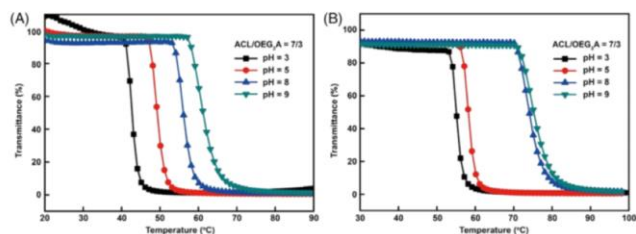
Связь между точкой помутнения и соотношениями ACL/OEGnA для (■) P(ACL-co-OEG2A) и (●) P(ACL-co-OEG3A)

11

Авторы измеряли коэффициент пропускания растворов при изменении температуры. На верхнем графике представлена температурная зависимость пропускания для водного раствора P(ACL-co-OEG2A) с различными соотношениями ACL и OEG2A. Для всех соотношений мономеров наблюдались резкие переходы с температурой помутнения в диапазоне 34–58°C. Т.к фазовый переход происходил при увеличении температуры, эти полимеры имеют НКТР. Увеличение содержания более гидрофобного капролактамового мономера вызывает уменьшение гидрофильности P(ACL-co-OEG2A), что приводит к снижению температуры точки помутнения. На нижнем графике показана связь между точкой помутнения и соотношениями ACL/OEGnA для P(ACL-co-OEG2A) и P(ACL-co-OEG3A). Видно, что сополимеры, в боковых цепях которых присутствует 3 звена этиленгликоля показывают более высокие температуры помутнения, что связано с увеличением гидрофильности полимера.

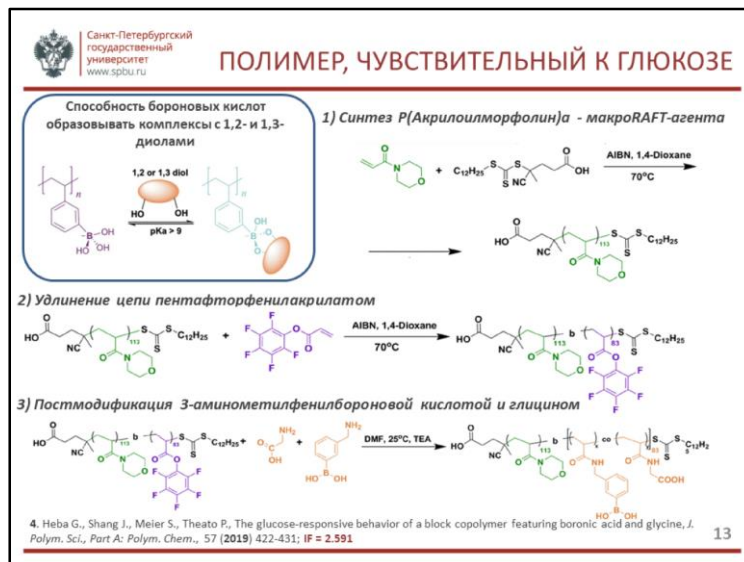


Термочувствительность полимеров сильно зависит от значения pH



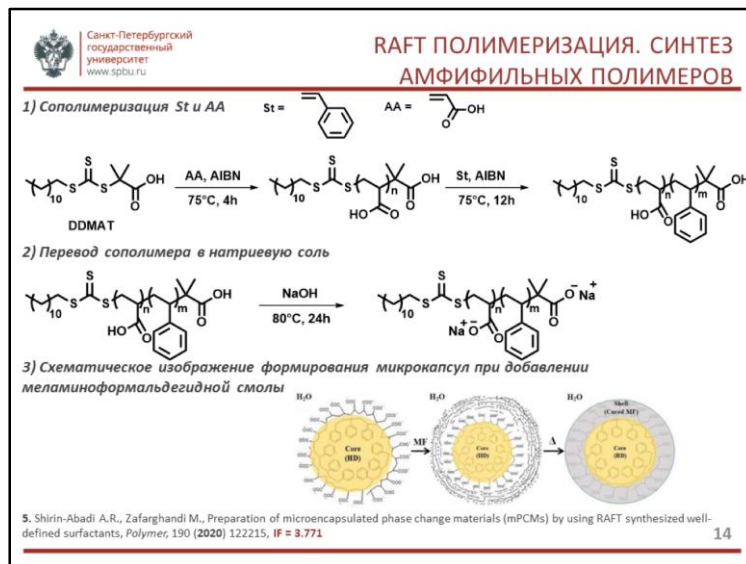
Температурная зависимость пропускания для водных растворов P(ACL-co-OEG2A) (A) и P(ACL-co-OEG3A) (B) при различных значениях pH

Полученные полимеры также являются pH-чувствительными. На графиках представлена температурная зависимость пропускания для водных растворов P(ACL-co-OEG2A) (A) и P(ACL-co-OEG3A) (B) при различных значениях pH. Видно, что точка помутнения полимеров сильно зависит от значения pH, она увеличивается с увеличением значения pH раствора. Авторы объясняют это тем, что при увеличении pH кольцо капролактама становится менее гидрофобным, что улучшает растворимость сополимера.



Также можно создавать чувствительные к каким-либо веществам полимеры. Например, авторы данной статьи сообщают о блок-сополимере, чувствительном к глюкозе. Фрагментом, проявляющим эти свойства, является боронная кислота, образующая комплексы с 1,2- и 1,3-диолами. Полимеры, содержащие эту функциональную группу, могут быть использованы в качестве сенсоров или для контролируемой доставки лекарств. Однако связывание диолов наиболее эффективно в щелочной среде, поэтому целью данной работы стало проведение необходимых синтетических модификаций, для использования данных полимеров в биологических системах. Для синтеза полимеров, содержащих боронную кислоту, был применен подход постполимеризационной модификации. На первой стадии методом RAFT полимеризации был полимеризован акрилоилморфолин с AIBN (инициатор) и 4-циано[(додecilсульфанилтиокарбонил)сульфанил]пентановой кислотой (RAFT-агент). Затем блок полиакрилоилморфолина выступал в качестве макроRAFT-агента для удлинения цепи пентафторфенилакрилатом. Пентафторфенилакрилат представляет собой активированный сложный эфир, обладающий хорошей уходящей группой, он проявляет высокую реакционную способность по отношению к аминам. Поэтому на следующей стадии была произведена модификация полимера 3-аминометилфенилбороновой кислотой и глицином. Глицин был добавлен для смещения pKa боронной кислоты в нейтральный диапазон. Чтобы оценить влияние содержания глицина на pKa полимера, было

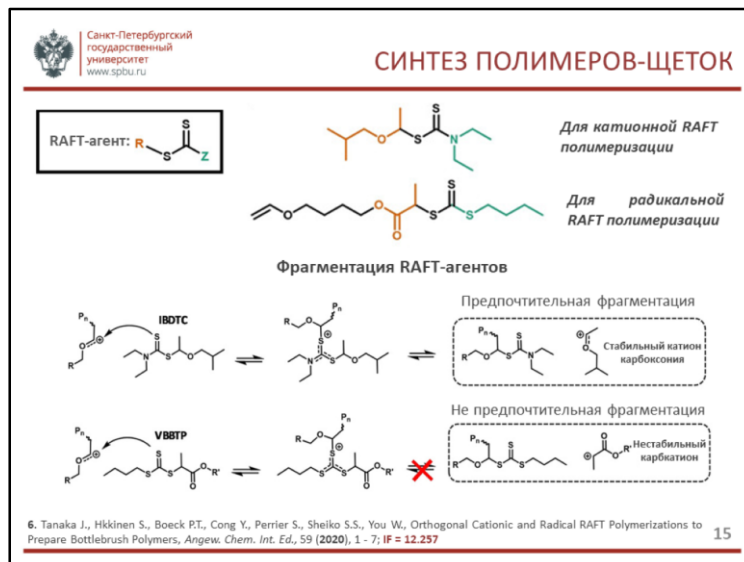
проведено потенциметрическое титрование, которое показало $pK_a \approx 6.5$, это снижение объясняется ионизацией карбоксильных групп глицина.



В последнее время все большее внимание уделяется амфифильным макромолекулам. Эти соединения представляют собой блок-сополимеры, состоящие из гидрофильных и гидрофобных блоков, которые также можно получить RAFT полимеризацией.

В данной работе сополимеризацию акриловой кислоты (AA) и стирола (St) с различными молярными соотношениями проводили с использованием двухстадийной RAFT полимеризации в диоксане. В качестве RAFT-агента выступал S-1-додecil-S'-(α, α' -диметил- α'' -уксусной кислоты)третиокарбонат (DDMAT). К нагретой смеси DDMAT, AIBN и акриловой кислоты в диоксане добавляли раствор стирола с AIBN в диоксане. Сополимеризацию продолжали при 75°C в течение 12 часов.

Полученный блок-сополимер использовали в качестве поверхностно-активного вещества для изготовления микрокапсул со включенным n-гексадеканом путем диспергирования n-гексадекана в водном растворе сополимера. Для образования стенок капсул была использована меламиноформальдегидная смола. Схематическое изображение формирования микрокапсул изображено на слайде. Таким образом может быть капсулирован широкий диапазон химических веществ, включая различные лекарства, витамины, минералы и т.д., что может быть успешно применено в медицине.



В следующей работе авторы использовали ортогональную комбинацию катионной и радикальной RAFT полимеризаций с двумя различными RAFT агентами для синтеза полимеров с определенной архитектурой (щетки). Первый RAFT агент используется для контроля катионной RAFT полимеризации мономера винилового эфира, который, в свою очередь, содержит второй «спящий» RAFT агент, остающийся бездействующим во время переноса катионной цепи и позволяющий впоследствии прививать в боковую цепь радикальной RAFT полимеризацией другой мономер.

Экспериментально это было реализовано с использованием 1-изобутоксидиэтилкарбамотиоата (IBDTC) для контроля катионной полимеризации 4- (винилокси)бутил-2-(((бутилтио)карбонотиоил)тио)пропаноата (VBBTP) с последующей радикальной полимеризацией акриловых мономеров, контролируемой RAFT агентом, встроенным в боковые цепи VBBTP.

За счет чего достигается ортогональная RAFT полимеризация?

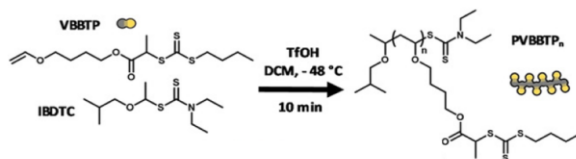
Это связано со структурами RAFT-агентов. В случае катионной полимеризации при фрагментации RAFT-агента (IBDTC) образуется стабильный катион карбоксона, в то время как при фрагментации другого RAFT-агента (VBBTP) рядом с карбокатионным центром находится EWG-группа, дестабилизирующая его. Однако эта же электроноакцепторная (EWG) R-группа способствует протеканию радикального процесса вследствие

стабилизации радикала.

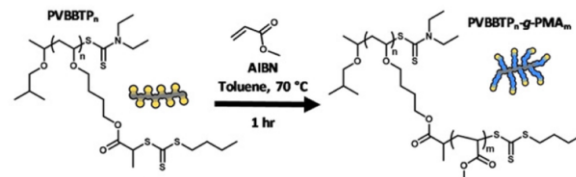


СИНТЕЗ ПОЛИМЕРОВ-ЩЕТОК

Катионная RAFT полимеризация

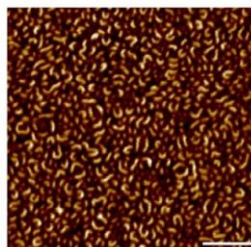
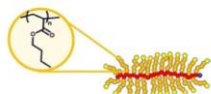


Радикальная RAFT полимеризация



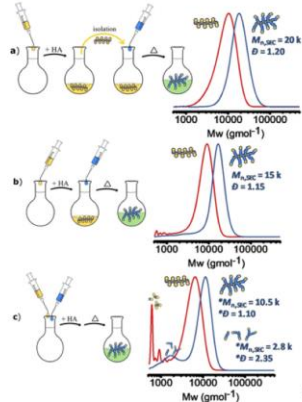
16

Катионную полимеризацию VBBTP проводили в дихлорметане при -48°C с использованием TfOH в качестве инициатора. Полученный полимер был выделен и очищен. Затем к PVBbTPn путем радикальной RAFT полимеризации были привиты боковые цепи поли(метилакрилата) (PMA). Полимеризацию проводили при 70°C , используя в качестве инициатора AIBN.



АСМ микрофотография монослоев
PVVTP₁₄₃-g-PBA₁₅ LB на слюдяной
подложке

Способы проведения катионно-радикальной RAFT полимеризации



17

Для визуализации отдельных макромолекул использовали атомно-силовую микроскопию, по результатам которой можно увидеть монослои плотно упакованных червеобразных макромолекул.

Учитывая хорошую ортогональность, наблюдаемую в данной системе, авторы решили провести тандемную катионно-радикальную RAFT полимеризацию в одном сосуде путем последовательного добавления мономеров (рис. б) и путем их одновременной загрузки (рис. с).

В качестве совместного растворителя использовали толуол. В обоих случаях начальную катионную RAFT полимеризацию гасили MeOH/TEA спустя 20 минут и затем термически инициировали радикальную полимеризацию.

На графиках справа представлены результаты гель-проникающей хроматографии. Было установлено, что при последовательном добавлении мономеров в реакционную смесь без промежуточного выделения (рис. б) полимеризация проходит также успешно. В случае же одновременной загрузки всех реагентов (рис. с) наблюдалось наличие низкомолекулярных цепей при катионной полимеризации, что в свою очередь приводило к бимодальному распределению ММ у конечного полимера-щетки.

- Рассмотрен механизм RAFT полимеризации и ее основные преимущества
- Рассмотрено понятие термочувствительных полимеров. В качестве примера был освещен сополимер на основе *L*-лизина, имеющий НКТР и рН-чувствительность
- Рассмотрен метод пост-полимеризационной модификации на примере создания полимера, чувствительного к глюкозе
- Рассмотрен синтез амфифильного сополимера на основе акриловой кислоты и стирола, а также его применение в изготовлении микрокапсул
- Рассмотрен синтез полимера с определенной архитектурой типа «щетки»

Выводы представлены на слайде

1. Miura, Y., Controlled polymerization for the development of bioconjugate polymers and materials; *J. Mater. Chem. B*, 10 (2020) 2010-2019; **IF = 5.047**
2. Alfurhood, J.A., Bachler, P.R., Sumerlin, B.S., Hyperbranched polymers via RAFT self-condensing vinyl polymerization, *Polym. Chem.*, 7 (2016) 3361-3369; **IF = 4.760**
3. Liu J., Gu J., Luo J., Wang S., Zhang H., Tao Y., Controlled synthesis of thermoresponsive polymers derived from l-Lysine, a biorenewable resource, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, 57.8 (2019): 862-868; **IF = 2.591**
4. Heba G., Shang J., Meier S., Theato P., The glucose-responsive behavior of a block copolymer featuring boronic acid and glycine, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, 57 (2019) 422-431; **IF = 2.591**
5. Shirin-Abadi A.R., Zafarghandi M., Preparation of microencapsulated phase change materials (mPCMs) by using RAFT synthesized well-defined surfactants, *Polymer*, 190 (2020) 122215; **IF = 3.771**
6. Tanaka J., Hkkinen S., Boeck P.T., Cong Y., Perrier S., Sheiko S.S., You W., Orthogonal Cationic and Radical RAFT Polymerizations to Prepare Bottlebrush Polymers, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 59 (2020) 1 - 7; **IF = 12.257**

Список литературы.

СПАСИБО ЗА ВНИМАНИЕ!

Спасибо за внимание!