

## ПОЛИМЕР КАК ИСТОЧНИК РАДИКАЛОВ ПРИ ФОТОИНИЦИИРОВАННОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ВИНИЛАЦЕТАТА В ПРИСУТСТВИИ КОМПЛЕКСА ОРГАНОКОБАЛЬТА (III)

\*Е.А. Свидченко, младший научный сотрудник, \*Н.М. Сурин, ведущий научный сотрудник, \*А.А. Кузнецов, заведующий лабораторией, \*Г.К. Семенова, старший научный сотрудник, \*\*А.Л. Сиган, старший научный сотрудник

\*Учреждение Российской академии наук Институт синтетических полимерных материалов им. Н.С.Ениколопова РАН

\*\*Учреждение Российской академии наук Институт элементоорганических соединений им. А.Н.Несмеянова РАН  
e-mail: evgensv@yandex.ru

**П**оказано, что при фотоинициированной контролируемой полимеризации винилацетата в присутствии комплекса Co(III) при облучении в диапазоне длин волн короче 320 нм протекает побочная реакция генерирования радикалов из полимера.  
Was indicated that in the photoinitiated controlled polymerization of vinyl acetate in the presence of the complex Co (III) upon irradiation at wavelengths shorter than 320 nm proceeds adverse reaction radicals formation from the polymer.

**Ключевые слова:** фотоиницирование, винилацетат, поливинилацетат, комплекс кобальта, живая/контролируемая полимеризация.

**Key words:** photoinitiation, vinyl acetate, poly(vinyl acetate), cobalt complex, living/controlled polymerization.

### Введение

Живая/контролируемая радикальная полимеризация (КРП) – новое научное направление, в рамках которого за последние годы достигнут значительный прогресс [1–5]. КРП позволяет получать полимеры с узким молекулярно-массовым распределением (ММР), блок-сополимеры и сополимеры различной архитектуры (многолучевые звезды, щетки и т.д.). Однако в случае винилацетата (ВА) процесс КРП осложнен рядом побочных реакций, связанных с высокой активностью растущего радикала поливинилацетата (ПВА) [1]. В последнее время появились сообщения об успешном проведении КРП винилацетата по механизму вырожденной передачи цепи с алкилиодидами, обратимой передачи цепи с RAFT-агентами (ксантатами, дитиокарбатами), обратимого ингибирования в присутствии комплексов кобальта – CMRP (Cobalt Mediated Radical Polymerization) [1–3]. Именно последний процесс на сегодняшний день позволил получить ПВА с наиболее узким ММР.

Процесс CMRP виниловых мономеров обычно осуществляют в присутствии комплекса Co(II) (медиатора) и радикального инициатора. Механизм процесса CMRP включает генерирование первичного радикала из инициатора, его взаимодействие с мономером с образованием растущего радикала, обратимое взаимодействие радикала роста с медиатором с образованием комплекса Co(III), содержащего лабильную связь Co-C «спящая» цепь (рис.1).

В качестве медиаторов описаны ацетил-ацетонат и тетраметилпорфирилат кобальта и их производные [2, 3]. Так как повышение температуры приводит к усилению побочных реак-

ций, то процесс проводят при 30–50 °С, а иницирование осуществляют с помощью низкотемпературных азоинициаторов [2, 3]. Последние труднодоступны и требуют особых условий хранения. С целью регулирования энергии диссоциации связи Co-C ведется поиск новых кобальтоорганических медиаторов [6, 7]. При реиницировании процесса CMRP с использованием макроинициаторов Pn-Co<sup>III</sup>L азоинициатор на стадии полимеризации отсутствует, и растущие радикалы могут образовываться только за счет термической диссоциации «спящих» цепей [2, 3, 6, 7].

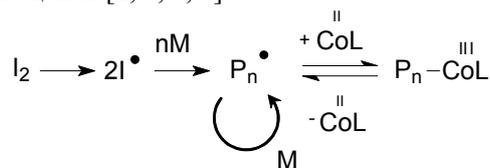


Рис.1. Схема механизма CMRP. I<sub>2</sub> – инициатор, I<sup>•</sup> – первичный радикал, M – мономер, P<sub>n</sub><sup>•</sup> – растущий радикал.

При проведении процесса CMRP как по первому, так и по второму варианту, соотношение скоростей реакций присоединения – диссоциации постоянно при данной температуре, и кинетика процесса полимеризации не поддается регулированию. В этой связи представляется интересной идея использования для КРП таких комплексов, как R-Co<sup>III</sup>L (R – алкильный или полимерный радикал), которые были бы способны к обратимой фотодиссоциации связи Co-C под действием фотооблучения [8]. Тогда на частоту диссоциации связи Co-C, и, следовательно, на кинетику полимеризации можно было бы влиять подбором интенсивности

или спектрального диапазона облучения при сохранении изотермического режима процесса.

В работе [8] нами показано, что комплекс органокобальта  $C_4H_9-Co^{III}(salen)H_2O$  ( $salen - N,N'$ -этиленбис (салицилиден этилендиамин) способен инициировать полимеризацию ВА при фотооблучении. При этом комплекс достаточно устойчив термически и при  $60^\circ C$  в темновых условиях не инициирует радикальную полимеризацию ВА [8]. При исследовании были обнаружены признаки контролируемой полимеризации ВА [8,9]. Целью настоящей работы является детальное изучение побочных реакций, снижающих степень контроля СМРР, и поиск условий, обеспечивающих по возможности полный контроль.

#### Экспериментальная часть

Комплекс  $C_4H_9-Co^{III}(salen)H_2O$  синтезировали по описанной методике [10]. Винацетат (Acros Organics) очищали перегонкой непосредственно перед экспериментом, чистоту контролировали по спектру поглощения мономера согласно [11]. Фотоиницированную полимеризацию ВА в присутствии/в отсутствие комплекса кобальта ( $7 \cdot 10^{-4}$  моль/л) проводили в плотно закрытой кварцевой кювете, помещенной в термостат с температурой  $25^\circ C$ . Непосредственно перед полимеризацией проводили дегазацию ВА и раствора комплекса  $C_4H_9-Co^{III}(salen)H_2O$  в ВА последовательным кипячением и охлаждением под аргоном. Облучение осуществляли светом лампы ДРТ-240 в диапазоне длин волн: в присутствии комплекса кобальта – 300-400 нм (фильтры УФС-6 или СС-4+ПС-13); в отсутствие комплекса кобальта – 254-313 нм. Для измерения мощности и спектрального распределения интенсивности облучения использовали УФ-радиометр ТКА-АВС и

спектрофлуориметр АЛС01М [12]. Спектры поглощения реакционной массы в процессе полимеризации регистрировали на спектрофотометре Shimadzu UV-2501 РС. Измерения спектров поглощения ВА и растворов ПВА проводили в кварцевых кюветах с длиной оптического пути 0.005–1 см, спектры поглощения пленок ПВА измеряли относительно воздуха. Непрореагировавший мономер удаляли отгонкой в вакууме. Молекулярную массу полимера определяли методом гель-проникающей хроматографии (ГПХ) с использованием хроматографа «Стайер» (Аквилон) со спектрофотометрическим детектором. Калибровку шкалы молекулярных масс проводили по полистирольным стандартам. В качестве элюента применяли ТГФ (скорость 1 мл/мин), температура измерений  $40^\circ C$ .

#### Результаты и обсуждение

Эксперименты по фотоиницированной полимеризации ВА в присутствии комплекса  $C_4H_9-Co^{III}(salen)H_2O$  ( $7 \cdot 10^{-4}$  моль/л) проводили до конверсии мономера 12% масс.

В соответствии с предполагаемой «идеальной» схемой КРП ВА в присутствии  $C_4H_9-Co^{III}(salen)H_2O$  (рис. 2), процесс начинается с фотодиссоциации  $C_4H_9-Co^{III}(salen)H_2O$  с образованием бутильного радикала ( $\bullet C_4H_9$ ) и  $Co^{II}(salen)$ . Затем бутильный радикал взаимодействует с одной или несколькими молекулами мономера (М) и превращается в растущий полимерный радикал ( $\bullet Pn$ ), который обратимо взаимодействует с  $Co^{II}(salen)$ , восстанавливая связь Co-C и переводя комплекс кобальта в состояние Co(III). Таким образом, рост цепи ПВА происходит ступенчато при фотодиссоциации связи Co-C.

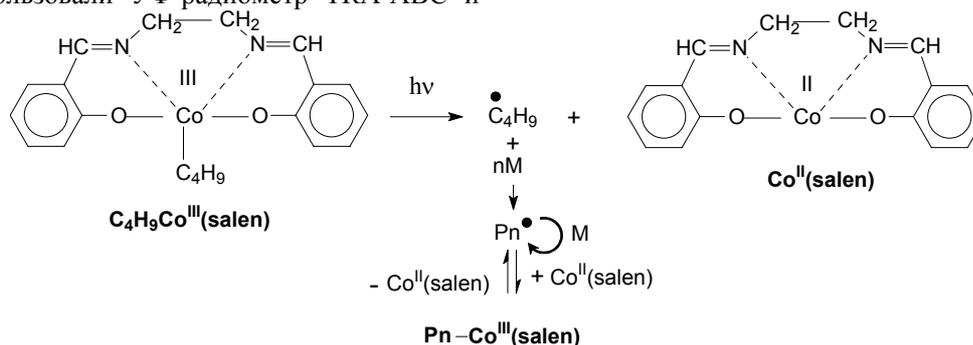


Рис. 2. Схема фотоиницированной полимеризации ВА в присутствии  $C_4H_9-Co^{III}(salen)H_2O$ .

Так как комплексы  $R-Co^{III}(salen)H_2O$   $Co^{II}(salen)$  имеют характерные спектры поглощения, форма которых сильно различается (рис. 3, кривые 1, 3), то для наблюдения за процессом полимеризации удобно использовать спектрофотометрический метод анализа.

Ранее нами было показано, что спектры поглощения  $C_4H_9-Co^{III}(salen)H_2O$  и  $Pn-Co^{III}(salen)H_2O$  идентичны в области 350-650 нм (рис. 3) [8, 9].

Это же отмечалось и для спектров поглощения  $R-Co^{III}(salen)H_2O$  с различными алкильными радикалами R [10].

Согласно схеме (рис. 2), при отсутствии побочных реакций весь полимер и комплекс кобальта в течение процесса КРП должны находиться в виде «спящих» цепей с концевым кобальтсодержащим фрагментом  $Pn-Co^{III}(salen)$ , а содержание  $Co^{II}(salen)$  должно быть ничтожно

мало. В случае наработки при полимеризации единственного продукта («спящих» цепей), спектр поглощения реакционной массы должен оставаться неизменным в диапазоне 350-650 нм в ходе процесса, а форма кривых ГПХ полимера, полученных при разных длинах волн

фотодетектора, должна быть одинаковой.

Экспериментально установлено, что спектр поглощения реакционной массы в области 350-650 нм действительно остается без изменений, и в нем отсутствуют признаки спектра  $\text{Co}^{\text{II}}(\text{salen})$  (рис. 3, кривые 1, 2).

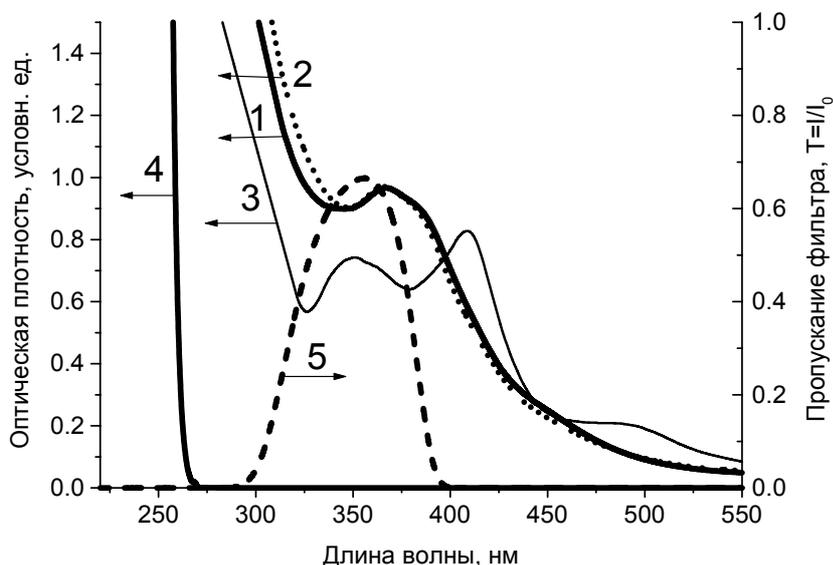


Рис. 3. Спектры поглощения: реакционной массы до фотоиницированной полимеризации (1), при конверсии мономера 12% (2),  $\text{Co}^{\text{II}}(\text{salen})$  (3), ВА (4), спектр пропускания фильтра УФС-6 (5).

На рис. 4 представлены хроматограммы ГПХ полимера, записанные при разной рабочей длине волны фотодетектора. Как видно из рис. 4, максимум кривой, полученной при длине волны фотодетектора 240 нм, сдвинут в область более высоких молекулярных масс, по сравнению с кривой, полученной при длине волны фотодетектора 365 нм. Полидисперсность ( $M_w/M_n$ ) для кривой 1 составляет 2.0, для кривой 2 – 1.4. Смещение кривых и разница в величине полидисперсии может объясняться наличием после полимеризации не только «спящих» цепей, но и «мертвого» полимера, не содержащего связанный комплекс кобальта.

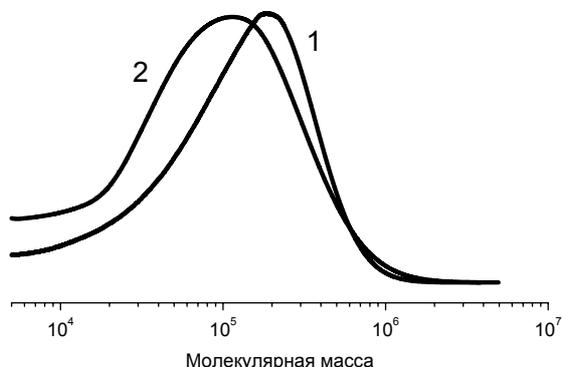


Рис. 4. ГПХ ПВА (анализ со спектрофотометрическим детектором при разной длине волны): 1 – 240 нм (поглощает комплекс  $\text{Pn-Co}(\text{III})$  и ПВА), 2 – 365 нм (поглощает только комплекс  $\text{Pn-Co}(\text{III})$ ).

Образование «мертвого» полимера может быть вызвано двумя возможными побочными реакциями: 1) необратимым (бимолекулярным) обрывом растущих радикалов; 2) наличием дополнительного канала генерирования радикалов, например, за счет прямого фотовозбуждения мономера.

В случае необратимого обрыва цепей в реакционной массе должен накапливаться комплекс  $\text{Co}^{\text{II}}(\text{salen})$ , а содержание комплекса  $\text{Pn-Co}^{\text{III}}(\text{salen})\text{H}_2\text{O}$  должно уменьшаться, чего не наблюдается (см. рис. 3).

Предположение о прямом фотовозбуждении мономера, на первый взгляд, не очевидно, так как край полосы электронного поглощения ВА при фотооблучении не затрагивается (рис. 3, кривая 4). Литературные данные о полимеризации ВА в отсутствие фотоинициатора противоречивы, часто отмечается невоспроизводимость результатов [8, 10]. Для выяснения возможности протекания побочной реакции за счет прямого фотовозбуждения мономера, нами было проведено исследование фотополимеризации ВА в отсутствие фотоинициатора.

При фотополимеризации ВА в отсутствие фотоинициатора в спектре поглощения реакционной смеси нами было обнаружено появление полосы с максимумом на длине волны 268 нм, интенсивность которой линейно возрастает с конверсией мономера (рис. 5).

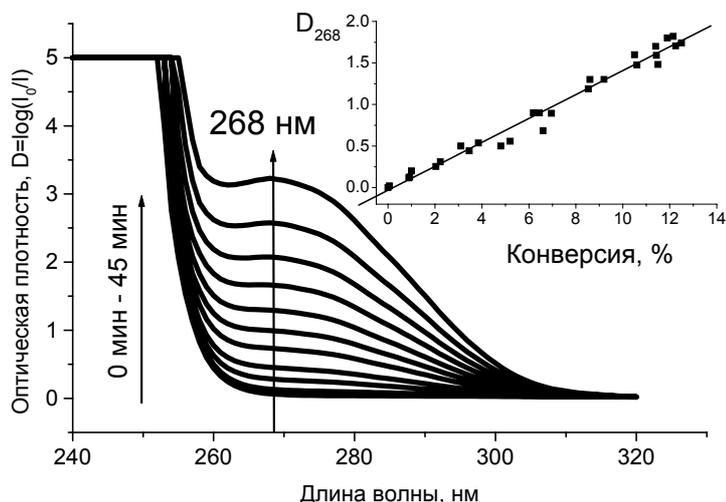


Рис.5. Изменение спектра поглощения ВА при прямом фотоиницировании мономера. На вставке – зависимость интенсивности полосы поглощения 268 нм ( $D_{268}$ ) от конверсии мономера.

Исследования растворов полученного полимера и тонких полимерных пленок после пересадения показали, что эта полоса не относится к побочным продуктам или конечным группам, а является длинноволновой полосой спектра поглощения повторяющегося структурного звена полимера. Мы относим эту полосу к  $n \rightarrow \pi^*$  переходу карбонильного хромофора, который в ВА, по-видимому, скрыт под основной полосой поглощения  $C=C$  связи, и проявляется в ПВА (рис. 6, табл. 1).

Сравнение спектральных свойств ВА и ПВА (рис. 6) показывает, что полимер поглощает свет в более широком диапазоне длин волн облучения, чем мономер.

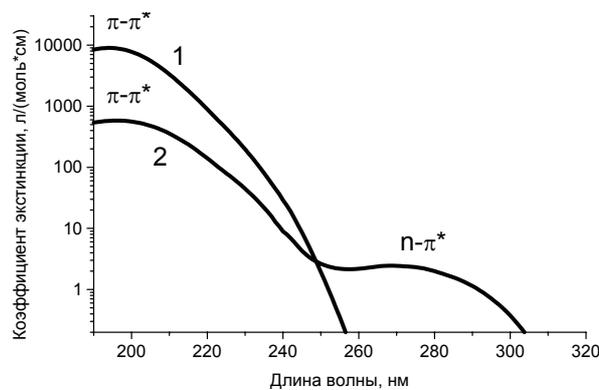


Рис. 6. Спектры поглощения ВА (1) и ПВА, полученного при фотоиницировании чистого мономера УФ-излучением (2).

Таблица 1. Спектральные свойства ВА и ПВА

Вещество	$\lambda_{max}$ хромофора (коэффициент экстинкции, л/(моль·см))		
	C=C $\pi \rightarrow \pi^*$	C=O $\pi \rightarrow \pi^*$	C=O $n \rightarrow \pi^*$
ВА	194 нм (9000)	скрыт	скрыт
ПВА	-	196 нм ( $\approx 700$ )	268 нм ( $\approx 2.5$ )

При увеличении содержания полимера в системе увеличивается и доля интенсивности света, поглощаемого полимером. Вместе с тем

известно, что при фотооблучении ПВА образуются радикалы за счет разрыва основной цепи и отрыва боковых ацетатных групп (рис.7) [11]:

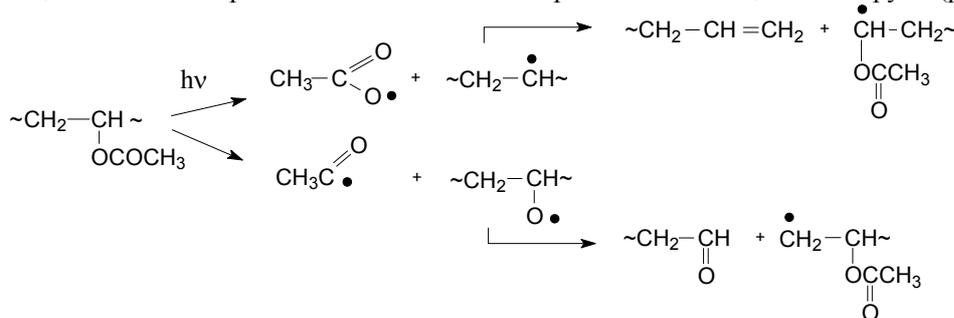


Рис. 7. Образование радикалов из ПВА при облучении.

Очевидно, что образующиеся радикалы способны инициировать полимеризацию в среде мономера. В процессе полимеризации ВА в присутствии комплекса  $C_4H_9-Co^{III}(salen)H_2O$  затрагивался край полосы поглощения ПВА (рис. 8), в результате чего образовывались радикалы, инициирующие полимеризацию с обра-

зованием «мертвого» полимера.

Для подавления процесса генерирования радикалов из полимера при облучении был подобран фильтр СС-4+ПС-13 с диапазоном пропускания 325-430 нм, при использовании которого край полосы поглощения ПВА не затрагивался (рис.8).

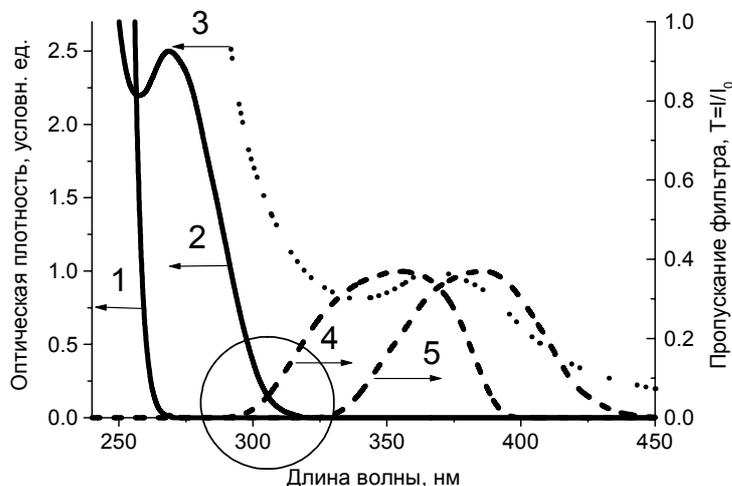


Рис. 8. Спектры поглощения ВА (1), ПВА (2), комплекса  $Co(III)$  (3) и спектры пропускания фильтров УФС-6 (4) и СС-4+ПС-13 (5).

На рис. 9 приведены данные ГПХ полимера, полученного при облучении светом в диапазоне 325-430 нм. Из рис. 9 видно, что форма кривых, записанных при разных длинах волн фотодетектора, совпадает. При этом полимер имеет

низкую полидисперсность ( $M_w/M_n=1.2$ ), что характерно для КРП. Таким образом, изменение спектрального диапазона облучения позволило нам получить полимер, в котором все цепи содержат связанный комплекс кобальта.

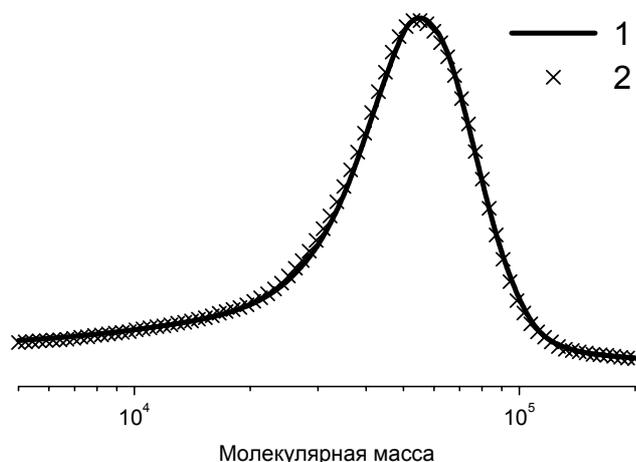


Рис. 9. ГПХ ПВА, полученного при контролируемой полимеризации в присутствии  $C_4H_9-Co^{III}(salen)H_2O$ , анализ со спектрофотометрическим детектором при длине волны: 1 – 240 нм, 2 – 365 нм

Таким образом, показано, что при фотоиницированной полимеризации винилацетата в присутствии комплекса  $C_4H_9-Co^{III}(salen)H_2O$  при облучении светом в диапазоне длин волн короче 320 нм побочной реакцией является генерирование свободных радикалов из полимера.

Для получения живой/контролируемой полимеризации ВА в присутствии комплекса органикокобальта диапазон длин волн облучения не должен затрагивать полосы электронного поглощения не только мономера, но и полимера.

#### ЛИТЕРАТУРА:

1. Moad, G. The chemistry of radical polymerization / G. Moad, D. H. Solomon. – London : Elsevier, 2005. – 639 p.
2. Controlled/living radical polymerization: progress in RAFT, DT, NMP & OMRP / editor K. Matyjaszewski // ACS Symposium Series. – American Chemical Society. – 2009. – Vol. 1024. – 403 p.

3. Overview of cobalt-mediated radical polymerization: Roots, state of the art and future prospects / A. Debuigne [et al.] // *Progr. in Polym. Sci.* – 2009. – Vol. 34. – P. 211–239.
4. Braunecker, W. Controlled/living radical polymerization: Features, developments, and perspectives / W. Braunecker, K. Matyjaszewski // *Prog. Polym. Sci.* – 2007. – Vol. 32. – P. 93–146.
5. Controlled/living radical polymerization: progress in ATRP / editor K. Matyjaszewski // *ACS Symposium Series.* – American Chemical Society. – 2009. – Vol. 1023. – 423 p.
6. Controlled radical polymerisation of methyl acrylate initiated by a well-defined cobalt alkyl complex / R. Sherwood, C. Kent, B. Patrick, S. McNeil // *Chem. Commun.* – 2010. – Vol. 46. – P. 2456–2458.
7. Electronic and steric ligand effects in the radical polymerization of vinyl acetate mediated by  $\beta$ -ketoiminate complexes of cobalt(II) / S. Kumar [et al.] // *Chem. Asian J.* – 2009. – Vol. 4. – P. 1257–1265.
8. Фотоиницированная радикальная полимеризация винилацетата в присутствии комплекса органокобальта (III) / Е. А. Свидченко, А. А. Кузнецов, Г. К. Семенова, Н. М. Сурин, А. Л. Сиган // *Структура и динамика молекулярных систем : сб. статей XV Всерос. конф., Йошкар-Ола, РФ, 30 июня – 4 июля 2008.* – Йошкар-Ола : МарГТУ, 2008. – Ч. 2. – С. 96–100.
9. Спектрофотометрическое исследование механизма полимеризации виниловых мономеров в присутствии комплекса кобальта (III) / Е. А. Свидченко, А. А. Кузнецов, Г. К. Семенова, Н. М. Сурин, А. Л. Сиган // *Структура и динамика молекулярных систем (Электронный журнал).* – 2009. – № 6 А. – С. 100–106. URL: [http://www.ksu.ru/sdms/files6/EJ\\_SSDMS\\_6A\\_2009\\_pp100-106.pdf](http://www.ksu.ru/sdms/files6/EJ_SSDMS_6A_2009_pp100-106.pdf) [11.08.2010].
10. Costa, G. Organometallic derivatives of cobalt(III) chelates of bis(salicylaldehyde) ethylenediimine / G. Costa, G. Mestroni, L. Stefani // *J. Organometal. Chem.* – 1967. – Vol. 7. – P. 493–501.
11. Хувинк, Р. Химия и технология полимеров. В 2 т. Т. 1. Основы химии и физики полимеров / Р. Хувинк, А. Ставерман. – Л. : Химия. – 1965. – 676 с.
12. Сурин, Н. М. Многофункциональные спектрометр оптического диапазона / Н. М. Сурин // *Нанотехника.* – 2004. – № 1. – С. 79–83.
13. Багдасарьян, Х. С. Теория радикальной полимеризации / Х. С. Багдасарьян. – М. : Наука. – 1966. – 300 с.
14. Rabek, J. F. Polymer photodegradation: mechanisms and experimental methods / J. F. Rabek. – London : Chapman&Hall, 1995. – 664 p.