

MELANIA BEDNAREK, TADEUSZ BIEDROŃ,
PRZEMYSŁAW KUBISA

Centrum Badań Molekularnych i Makromolekularnych PAN
ul. Sienkiewicza 112, 90-363 Łódź
e-mail: pkubisa@bilbo.cbmm.lodz.pl

Otrzymywanie kopolimerów blokowych w procesie kontrolowanej rodnikowej polimeryzacji akryloamidu wobec funkcjonalizowanego poli(tlenku etylenu) jako makroinicjatora

PREPARATION OF BLOCK COPOLYMERS BY CONTROLLED RADICAL POLYMERIZATION OF ACRYLAMIDE WITH FUNCTIONALIZED POLY(ETHYLENE OXIDE) AS MACROINITIATOR

Summary — Radical polymerization of acrylamide following the atom transfer radical polymerization (ATRP) mechanism (eqn. 1), was studied in aqueous solutions by using ethyl 2-bromopropionate as initiator and a CuBr—amine system as catalyst. With aromatic amine—bipyridyl (BiPy) used as ligand, polymerization was very slow and stopped at very low monomer conversions. With aliphatic amine—pentamethyldiethylenetriamine (PMDETA) used as ligand, polymerization was fast and proceeded until a practically complete conversion of AcAm was attained (Table 1). MALDI TOF analysis of the polymerizates (Figs. 1—3) showed the polymerization to have been initiated exclusively by the initiator used, but the polymers did not contain a terminal bromine atom, a fact suggestive of side reactions. To prepare block copolymers, poly(ethylene oxide) terminated with ethyl 2-bromopropionate groupings on either end of the chain (MI-PEOX, eqn. 2) was used to initiate radical polymerization of acrylamide. ¹H-NMR showed the macroinitiator to have been completely used in the polymerization reaction (Fig. 4). GPC analysis of the copolymerizates (Fig. 5) showed the macroinitiator to have been only partly incorporated into the block copolymer, and the propagation step to have been accompanied by deactivation of the catalyst and by the termination step. Thus, although desired ABA block copolymers were prepared, the control of the copolymerization reaction was incomplete.

Key words: atom transfer radical polymerization, functionalized poly(ethylene oxide) as macroinitiator, acrylamide, block copolymers, MALDI TOF mass spectroscopy.

Spośród intensywnie badanych w ostatnich latach metod kontrolowanej polimeryzacji rodnikowej [1], do syntezy kopolimerów blokowych szczególnie przydatna jest polimeryzacja rodnikowa z przeniesieniem atomu (*Atom Transfer Radical Polymerization* — ATRP) [2]. Wynika to z faktu, że grupy funkcyjne inicjujące polimeryzację biegnącą wg tego mechanizmu można stosunkowo łatwo wprowadzić jako grupy końcowe do polimerów otrzymanych zgodnie z różnymi mechanizmami polimeryzacji, uzyskując w ten sposób makroinicjatory polimeryzacji typu ATRP [3].

W polimeryzacji typu ATRP jako inicjatory stosuje się związki zawierające reaktywne wiązanie C-X (gdzie X = Cl lub Br), a jako katalizatory — halogenki metali

przejściowych (najczęściej chlorek lub bromek miedziawy) w obecności środka kompleksującego, którym jest amina. Małe stężenie makrorodników uczestniczących w propagacji wobec zastosowanego stosunkowo dużego stężenia inicjatora wynika z występowania odwrotnej reakcji dezaktywacji rosnących makrorodników M[•]:



gdzie: L — ligand (amina)

Typowe inicjatory ATRP to bromek benzylu lub estry kwasu 2-bromopropionowego (analogi grup końcowych produktów ATRP styrenu lub akrylanów) [2].

W polimeryzacji wg mechanizmu ATRP niemal wszystkie utworzone makrocząsteczki (poza tymi, które chwilowo występują w postaci reaktywnych makro-rodników) są zakończone obojętnymi grupami zawierającymi aktywny atom chlorowca [1]. Po zakończeniu polimeryzacji jednego z monomerów można do układu wprowadzić kolejny monomer, otrzymując dzięki temu kopolimery blokowe. W taki sposób można jednak uzyskać jedynie kopolimery blokowe z monomerów polimeryzujących wg mechanizmu rodnikowego [3].

Metoda ATRP stwarza również możliwości syntezy kopolimerów blokowych z monomerów, z których tylko jeden polimeryzuje wg mechanizmu rodnikowego. Ponieważ grupy inicjujące polimeryzację typu ATRP są w nieobecności katalizatora trwałe, można do polimeru otrzymanego w dowolnym procesie polimeryzacji (np. polimeryzacji jonowej) wprowadzić jako grupy końcowe np. grupy estru kwasu 2-bromopropionowego i uzyskany w ten sposób makroinicjator zastosować w kolejnym stadium jako inicjator rodnikowej polimeryzacji typu ATRP. Stosując takie podejście, otrzymano m.in. kopolimery blokowe ABA, w których blok B jest blokiem poli(tlenku etylenu), politetrahydrofuranu lub polisiloksanu, a blok A — blokiem polistyrenu [3—5].

Celem prac prowadzonych w naszym zespole jest wykorzystanie metody ATRP do syntezy kopolimerów blokowych typu ABA, w których oba rodzaje bloków są hydrofilowe i blok A zawiera grupy funkcyjne. Kopolimery takie (podwójnie hydrofilowe kopolimery blokowe) wykazują w roztworach wodnych interesujące właściwości kompleksujące w stosunku do jonów metali [6].

Obiecującym układem wydaje się być kopolimer, w którym blok B jest blokiem poli(tlenku etylenu), natomiast blok A blokiem poli(kwasu akrylowego). Kwas akrylowy nie ulega jednak polimeryzacji według mechanizmu ATRP ze względu na oddziaływanie z katalizatorem (solami miedzi), natomiast takiej polimeryzacji ulegają monomery, których polimery mogą być traktowane jako prekursorzy poli(kwasu akrylowego), np. akrylany. Otrzymywanie kopolimerów blokowych tlenku etylenu i akrylanów oraz występujące w tych układach ograniczenia zostały omówione w naszych wcześniejszych publikacjach [7, 8]. Obecna praca dotyczy zbadania możliwości otrzymania kopolimerów blokowych tlenku etylenu i akryloamidu [jako monomerycznego prekursora poli(kwasu akrylowego)], co wymaga zrealizowania polimeryzacji ATRP w roztworze wodnym. Procesy polimeryzacji ATRP w środowisku wodnym (w emulsji lub suspensji) były dotychczas badane tylko wrywkowo [9—11], jakkolwiek już podczas przygotowywania obecnej pracy do druku ukazało się kilka publikacji opisujących próby polimeryzacji akryloamidu i jego pochodnych (np. *N,N*-dimetyloakryloamidu) w środowisku wodnym wg mechanizmu ATRP [12—14].

CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

Materiały

Akryloamid (Fluka AG) oczyszczano metodą sublimacji, a 2-bromopropionian etylu (t.wrz. = 156—160°C) i pentametylodietylenotriaminę (t.wrz. 198°C) — metodą destylacji, zaś 2,2-bipirydył (POCh Gliwice) — metodą krystalizacji z eteru naftowego. CuBr (Aldrich) oczyszczano zgodnie z procedurą opisaną w literaturze [15]. Glikole polioksyetylenowe (Aldrich) miały ciężary cząsteczkowe M_n = 1500, 6000 lub 20 000.

Otrzymywanie funkcjonalizowanego poli(tlenku etylenu)

Poli(tlenek etylenu) zakończony obustronnie grupami estrowymi kwasu 2-bromopropionowego otrzymywano z handlowych glikoli polioksyetylenowych, czyli z poli(tlenku etylenu) zakończonych obustronnie grupami hydroksylowymi, zgodnie z [7]. Reakcje prowadzono w następujących warunkach: 9,89 g (1,65 mmola) glikolu polioksyetylenowego o M_n = 6000 (lub równomolową ilość glikolu polioksyetylenowego o innym ciężarze cząsteczkowym) rozpuszczano w 25 ml acetonitrylu, dodawano 0,97 g (17 mmoli) wysuszonego, sproszkowanego CaO i wkraplano w temperaturze pokojowej, mieszając mieszadłem magnetycznym, 1,81 g (7,9 mmola) bromku 2-bromopropionylu. Po 48 h do mieszaniny reakcyjnej dodawano 15 ml CH_2Cl_2 , układ sączono i przesącz przemywano trzema porcjami po 50 ml wody. Z fazy organicznej wydzielano produkt w wyniku odparowania rozpuszczalników i suszenia pod zmniejszonym ciśnieniem. Całkowite przekształcenie grup hydroksylowych w grupy estrowe wymagało trzykrotnego powtórzenia opisanej procedury. Stopień przereagowania grup końcowych oznaczano metodą $^1\text{H-NMR}$ i MALDI TOF. Końcowa wydajność po przeprowadzeniu trzech cykli reakcji wynosiła 75% mas. (w stosunku do masy użytego glikolu polioksyetylenowego).

Polimeryzacja akryloamidu

Polimeryzację akryloamidu wobec 2-bromopropionianu etylu jako inicjatora prowadzono w zatopionych pod zmniejszonym ciśnieniem ampulach z dwiema komorami rozdzielonymi cienkościnną przegrodą. Do jednej komory w linii próżniowej wdestylowywano inicjator i zatapiano tę część ampuly. Do drugiej komory ampuly odważano określone ilości CuBr, 2,2-bipirydyłu (lub pentametylodietylenotriaminy), akryloamidu i wody destylowanej. Po odgazowaniu zawartości w linii próżniowej, zatapiano drugą komorę ampuly pod zmniejszonym ciśnieniem, umieszczano ampulę w łaźni termostatującej i po rozbiciu cienkościennej przegrody rozpoczynano reakcję, mieszając roztwór mono-

meru oraz katalizatora z inicjatorem. Po określonym czasie ampulę otwierano, przez roztwór przedmuchiowano tlen powodując dezaktywację katalizatora i wydzielano produkt odparowując wodę w temperaturze pokojowej za pomocą wyparki rotacyjnej. Otrzymany stały produkt stanowił mieszaninę polimeru i nieprzereagowanego monomeru. Po rozpuszczeniu próbki w D₂O, oznaczano stopień przereagowania metodą ¹H-NMR. Następnie produkt ogrzewano w temp. ok. 60°C w linii próżniowej w ciągu ok. 2 h. Powodowało to całkowite usunięcie nieprzereagowanego akryloamidu na drodze sublimacji.

W podobny sposób prowadzono polimeryzację akryloamidu wobec makroinicjatora — funkcjonalizowanego poli(tlenku etylenu). Ponieważ makroinicjator jest nielotny, odważano bezpośrednio określoną jego ilość do jednej z komór ampuli, a następnie postępowano w opisany powyżej sposób.

Metody charakterystyki produktów

Widma ¹H-NMR rejestrowano stosując spektrometr Bruker MSL 300 MHz; jako rozpuszczalniki stosowano CDCl₃ lub D₂O.

Widma masowe MALDI TOF (*Matrix Assisted Laser Desorption Ionisation, Time of Flight*) rejestrowano za pomocą spektrometru masowego Voyager Elite MALDI TOF; matrycą był kwas dihydroksybenzoowy.

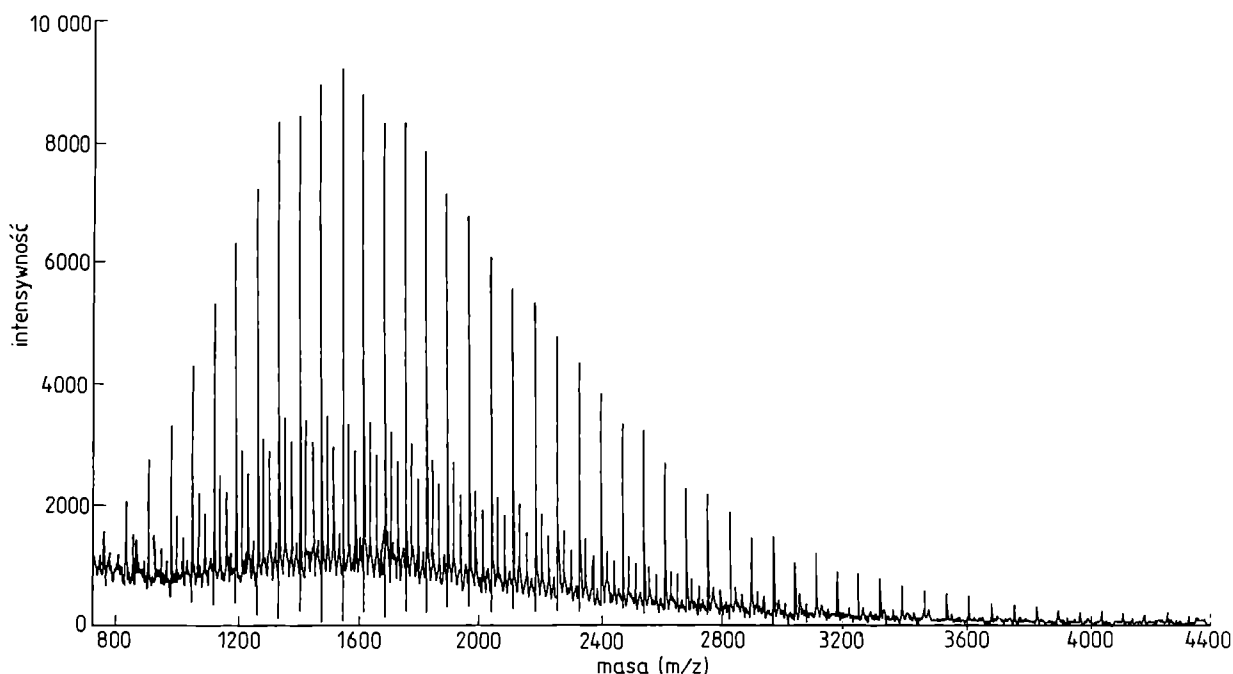
Pomiary GPC wykonywano stosując pompę LKB

2150 HPLC, 0,1-proc. roztwór NaN₃ jako eluent, układ trzech kolumn: Suprema 1000, Suprema 100 i Suprema 30 oraz detektor RI firmy LDC Analytical.

WYNIKI I DYSKUSJA

Polimeryzacja akryloamidu wobec 2-bromopropionianu etylu jako inicjatora

Polimeryzacja akryloamidu (AcAm) wg mechanizmu ATRP, z wykorzystaniem 2-bromopropionianu etylu jako inicjatora, bromku miedzi (I) jako katalizatora i bipyrydyli (BiPy) jako ligandu, przebiega w roztworach wodnych z niewielką szybkością i zatrzymuje się już w warunkach małej konwersji. W typowym doświadczeniu, z zastosowaniem następujących stężeń reagentów: [AcAm]₀ = 7,90 mol/l, [CH₃CHBrCOOC₂H₅]₀ = 0,105 mol/l, [CuBr]₀ = 0,105 mol/l, [BiPy]₀ = 0,280 mol/l, po 4 dobach w temp. 60°C uzyskaliśmy zaledwie 17% przereagowania monomeru. Produkt polimeryzacji rozdzielono na frakcję nierozpuszczalną w metanolu (50% mas. produktu) oraz frakcję rozpuszczalną w metanolu (pozostałe 50% mas.). W widmach ¹H-NMR obu frakcji obserwowaliśmy, oprócz sygnałów grup CH₂ i CH łańcucha polimeru (odpowiednio δ = 1,50 i 2,10 ppm) sygnały grup CH₃-CH (dublet przy δ = 1,07 ppm) i grup CH₂-CH₃ (triplet przy δ = 1,18 ppm) pochodzące z wbudowanego fragmentu inicjatora. Na podstawie in-



Rys. 1. Widmo MALDI TOF nierozpuszczalnej w metanolu frakcji poliakryloamidu (poli-AcAm) otrzymanego w polimeryzacji typu ATRP w roztworze wodnym. Warunki polimeryzacji: [AcAm]₀ = 7,90 mol/l, [CuBr]₀ = 0,105 mol/l, [BiPy]₀ = 0,280 mol/l, temp. 60°C; stopień przereagowania monomeru po 96 h wynosił 17%

Fig. 1. MALDI TOF mass spectrum of methanol-insoluble polyacrylamide (poly-AcAm) fraction prepared by ATRP in aqueous solution; polymerization conditions: [AcAm]₀ = 7.90 mol/L, [CuBr]₀ = 0.105 mol/L, [BiPy]₀ = 0.280 mol/L, temp. 60°C; in 96 h, degree of monomer conversion was 17%

tegracji wyznaczyliśmy wartości liczbowo średnich stopni polimeryzacji obu frakcji wynoszące $DP_n = 23$ (frakcja nierozpuszczalna w metanolu) oraz $DP_n = 6$ (frakcja rozpuszczalna w metanolu). Średni stopień polimeryzacji całej próbki jest więc równy $DP_n = 14,5$ co dość dobrze zgadza się z obliczoną wartością DP_n , która w stosowanych warunkach, wobec przereagowania monomeru = 17%, powinna wynosić $DP_n = 12,5$.

Frakcję nierozpuszczalną w metanolu analizowano metodą MALDI TOF; widmo MALDI TOF pokazuje rys. 1.

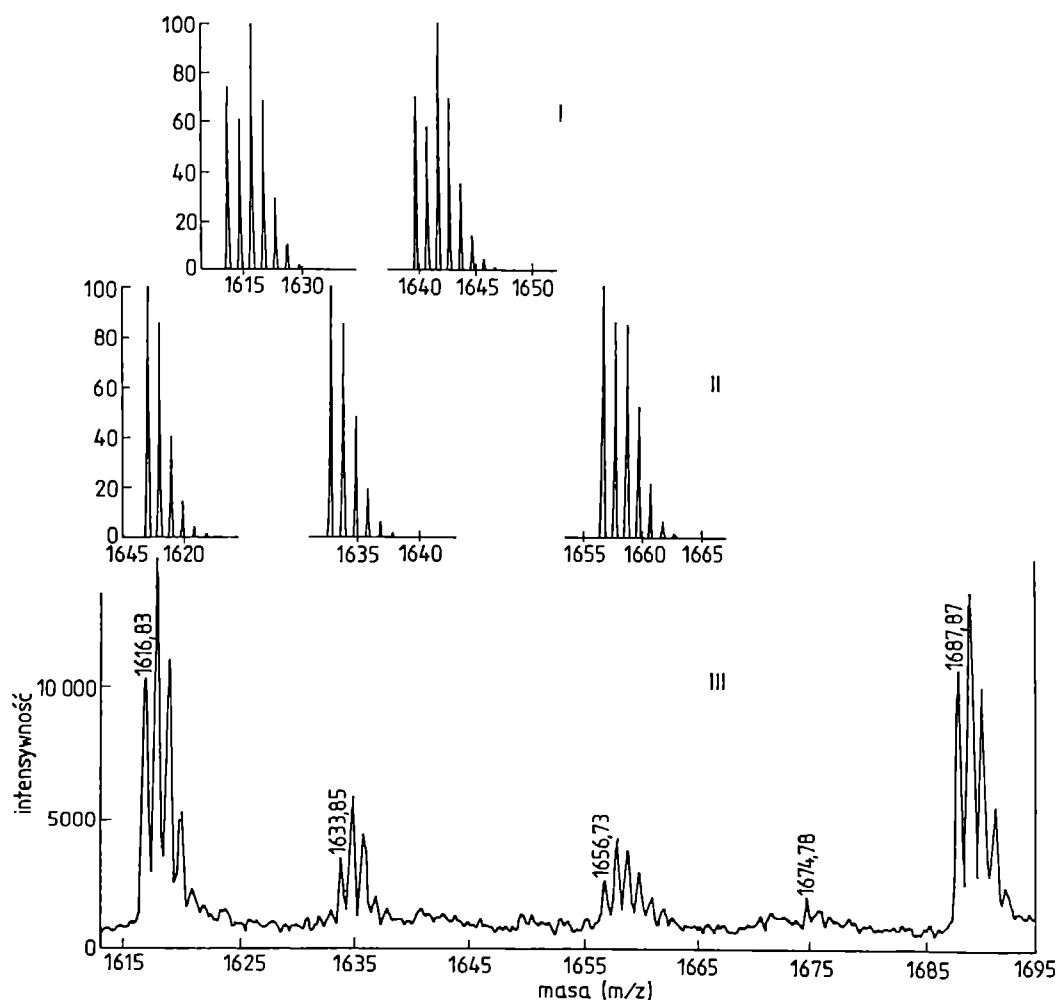
Jak wynika ze stopnia polimeryzacji tej frakcji ($DP_n = 23$), jej ciężar cząsteczkowy M_n powinien wynosić 1633 (+ ciężar cząsteczkowy wbudowanego fragmentu inicjatora). W widmie masowym obserwuje się co najmniej trzy serie o identycznym rozkładzie, ale różnej intensywności. Maksimum rozkładu występuje w obszarze ciężaru cząsteczkowego ok. 1600. W poszczególnych seriach odległości pomiędzy indywidualnymi sygnałami odpowiadają 71 jednostkom masy, a więc ciężarowi cząsteczkowemu jednostki powtarzalnej AcAm.

W widmach MALDI TOF obserwuje się sygnały

cząsteczek zjonizowanych poprzez oddziaływanie z kationami metali. Rejestrując omawiane widma, do matrycy nie wprowadzaliśmy dodatkowych jonów metali w postaci soli, jednak zawartość soli sodu i potasu nawet w destylowanej wodzie stosowanej jako rozpuszczalnik oraz soli miedzi pochodzących z pozostałości katalizatora (CuBr) okazała się w próbce wystarczająca, aby zaobserwować sygnały $M_n + Na^+$, $M_n + K^+$ i $M_n + Cu^+$.

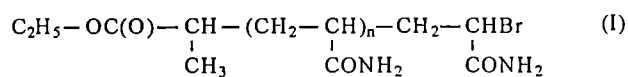
Rysunek 2 przedstawia rozciągnięty fragment widma MALDI TOF. Kształt poszczególnych sygnałów wynika z zawartości odrębnych izotopów C, H, O, N i, ewentualnie, jonów metali. Różnice pomiędzy poszczególnymi seriami sygnałów odpowiadają różnicom mas molowych pomiędzy jonami Na^+ , K^+ i Cu^+ . Oznacza to, że trzy obserwowane przez nas serie sygnałów dotyczą jednej serii polimerów związanej z jonami trzech różnych metali.

Produkt polimeryzacji przebiegającej wg mechanizmu ATRP niezależnie od jej etapu powinien mieć następującą budowę:

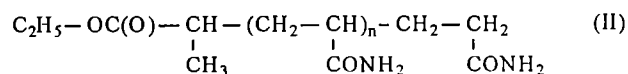


Rys. 2. Rozciągnięty fragment widma MALDI TOF pokazanego na rys. 1 (widmo III) oraz symulowane rozkłady izotopowe odpowiadające serii polimerów o wzorze (I) (widmo I) i o wzorze (II) (widmo II)

Fig. 2. Expanded portion of the MALDI TOF spectrum of Fig. 1 (spectrum III) and simulated isotope distributions of homologous series of polymers corresponding to formula (I) (spectrum I) and to formula (II) (spectrum II)



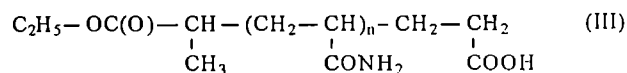
Obserwowane w widmach MALDI TOF sygnały odpowiadają jednak serii makrocząsteczek o budowie przedstawionej wzorem (II):



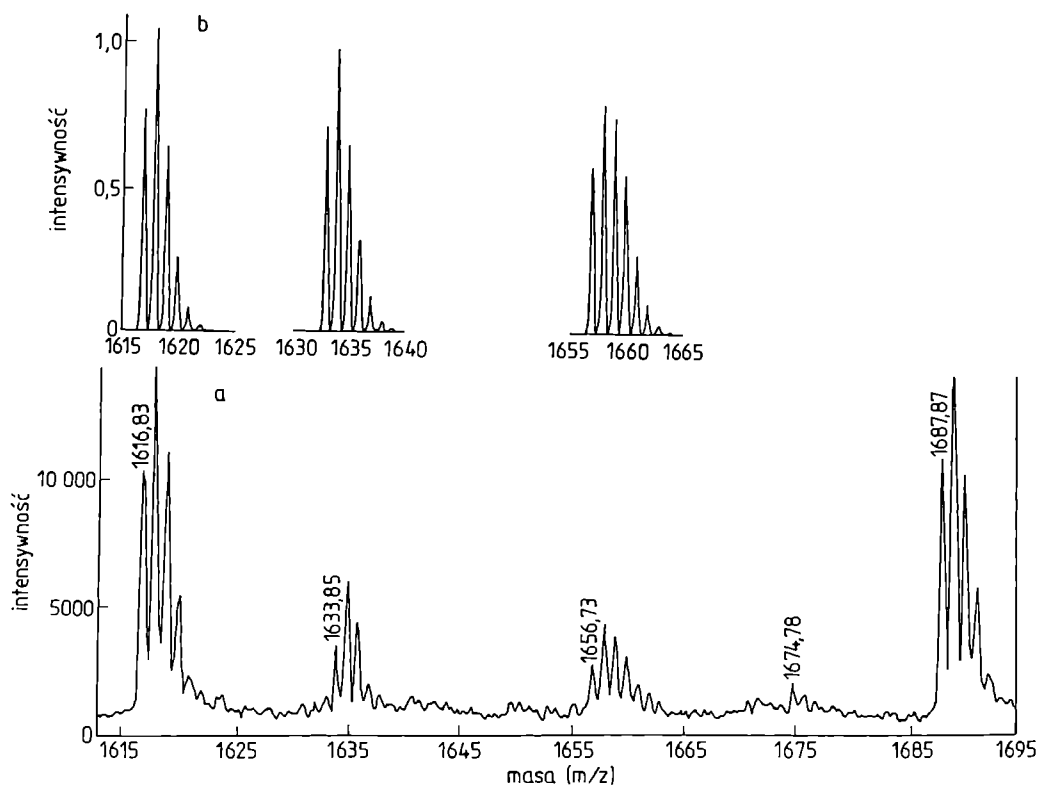
Makrocząsteczki zawierają więc fragment $\text{C}_2\text{H}_5-\text{OC(O)}-\text{CH}(\text{CH}_3)-$ pochodzący z inicjatora, natomiast nie mają atomu bromu w grupie końcowej. Niezależnie od braku sygnału o odpowiednim ciężarze cząsteczkowym, o nieobecności atomu bromu w makrocząsteczkach świadczy to, że w zarejestrowanych sygnałach brak charakterystycznej krotności wynikającej z faktu, że brom występuje w naturze jako mieszanina dwu izotopów: ^{79}Br i ^{81}Br w niemal równych proporcjach. Na rys. 2, oprócz widma obserwowanego, pokazaliśmy również symulowane widma makrocząsteczek o budowie odpowiadającej wzorowi (II) związanych z jonami sodu, potasu i miedzi oraz, dla porównania, symulowany sygnał makrocząsteczki zawierającej końcowy atom bromu [odpowiadającej wzorowi (I)] związanej z jonami sodu i potasu. Porównanie widm obserwowanych i symulowanych wskazuje jed-

znacznie, że wszystkie makrocząsteczki mają budowę przedstawioną wzorem (II).

Porównanie to wskazuje również, że jakkolwiek obserwowane ciężary cząsteczkowe odpowiadają dość dobrze ciężarom cząsteczkowym obliczonym w przypadku polimerów serii o wzorze (II), to zarejestrowany kształt sygnałów różni się nieco od symulowanego (por. rys. 2/III i 2/II). Obserwowany rozkład izotopowy wskazuje, że na sygnały serii polimerów o wzorze (II) nakładają się dodatkowo sygnały serii polimerów o ciężarze cząsteczkowym większym o jedną jednostkę. Sytuacja taka może wystąpić wówczas, gdy w części makrocząsteczek jedna grupa amidowa (CONH_2 ; $M = 44$) ulega hydrolizie do grupy kwasowej (COOH ; $M = 45$) [wzór (III)].



Rysunek 3 przedstawia porównanie obserwowanych rozkładów izotopowych z rozkładami obliczonymi w przypadku mieszaniny polimerów o budowie odpowiadającej wzorom (II) i (III) w stosunku molowym 2:1. Dobra zgodność obserwowanych i symulowanych rozkładów izotopowych świadczy o tym, że rzeczywiście w części makrocząsteczek końcowa grupa amidowa ulega hydrolizie. Podobne zjawisko zaobserwowano



Rys. 3. Porównanie rozkładów izotopowych w widmach MALDI TOF obserwowanych (a) i symulowanych (b) w przypadku mieszaniny (2:1 molowo) polimerów o budowie odpowiadającej wzorom (II) i (III)

Fig. 3. Comparison of isotope distributions in MALDI TOF spectra: (a) observed, (b) simulated for a (2:1 by moles) blend of polymers of formulas (II) and (III)

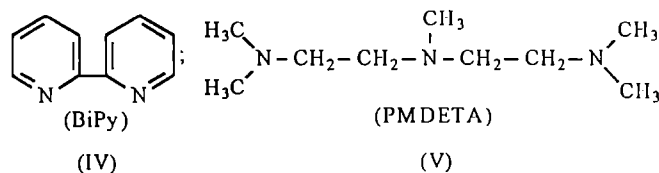
ostatnio w polimeryzacji *N,N*-dimetyloakryloamidu biegnącej wg mechanizmu ATRP w środowisku wodnym [14]. To, że obserwuje się wyłącznie produkty hydrolizy tylko jednej grupy amidowej w łańcuchu polimeru wynika prawdopodobnie z większej podatności na hydrolizę grupy końcowej.

Przedstawione wyniki analizy widm ¹H-NMR i MALDI TOF wskazują na następujący mechanizm badanej polimeryzacji:

—Inicjowanie przebiega ilościowo poprzez przyłączenie rodnika C₂H₅-OC(O)-CH(CH₃) powstającego z inicjatora — 2-bromopropionianu etylu — do cząsteczki monomeru, a więc zgodnie z mechanizmem ATRP.

—Rosnące makrocząsteczki ulegają zakończeniu w wyniku zastąpienia atomu bromu w grupie końcowej atomem wodoru. Jest to reakcja terminacji (lub degradacyjnego przeniesienia łańcucha) a nie przeniesienia łańcucha, ponieważ w widmach MALDI TOF nie obserwuje się makrocząsteczek zawierających na początku łańcucha grupy inne niż te, które pochodzą z inicjatora.

Z danych literaturowych wynika, że aminy alifatyczne są znacznie bardziej efektywnymi ligandami układów katalitycznych polimeryzacji ATRP niż aminy aromatyczne, takie jak np. używany przez nas bipyrydyl o wzorze (IV) [16]. Tak więc w kolejnej serii doświadczeń BiPy zastąpiliśmy alifatyczną triaminą — pentametylodietylenotriaminą (PMDETA) o wzorze (V):



W obecności PMDETA polimeryzacja AcAm biegnie znacznie szybciej i do znacznie wyższych stopni przereagowania; tabela 1 zawiera wyniki typowych doświadczeń.

Widma MALDI TOF produktów są tu trudniejsze do interpretacji niż widma polimerów otrzymanych wobec BiPy. Obliczone z warunków początkowych (jako $DP_n = [M]_0/[I]_0$) ciężary cząsteczkowe analizowanych próbek powinny wynosić ok. 6000. W widmie MALDI TOF brak wyraźnego maksimum intensywności sygnałów, ale sygnały te obserwuje się w obszarze znacznie mniejszych ciężarów cząsteczkowych, co wskazuje na przebieganie reakcji przeniesienia łańcucha. W zakresie $M_n > 1500$ występuje potrójna seria sygnałów dotycząca produktów o budowie przedstawionej wzorem (II), kationowanych jonami sodu, potasu i miedzi, natomiast w zakresie mniejszych ciężarów cząsteczkowych na sygnały tych serii nakładają się inne sygnały, których nie udało się jednoznacznie zidentyfikować, a które mogą pochodzić od makrocząsteczek utworzonych w wyniku przeniesienia łańcucha.

Ponieważ stwierdziliśmy, że polimeryzacja AcAm wg mechanizmu ATRP w środowisku wodnym w obec-

T a b e l a 1. Polimeryzacja AcAm inicjowana 2-bromopropionianem etylu wobec układu katalitycznego CuBr/PMDETA (roztwór wodny, temp. 0°C)

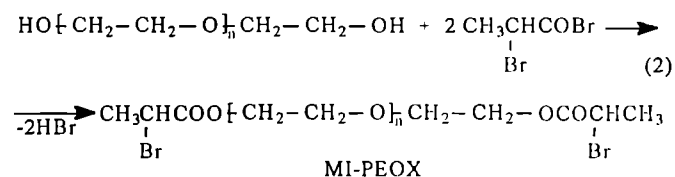
T a b l e 1. Ethyl 2-bromopropionate-initiated polymerization of AcAm with CuBr/PMDETA system as catalyst (aqueous solution, 0°C)

[AcAm] ₀ mol/l	[-CHBr-] ₀ w inicjatorze, mol/l	[CuBr] ₀ mol/l	[PMDETA] ₀ mol/l	Czas, min	Konwersja monomeru, %
3,6	0,042	0,068	0,071	4	37
				6	83
				10	90
				240	98
1,25	0,014	0,015	0,020	1	10
				8	30
				22	60
				60	94
				180	98

ności PMDETA jako ligandu przebiega szybko i do dużych stopni przereagowania monomeru, układ ten wykorzystaliśmy w kolejnej serii doświadczeń, których celem było otrzymanie triblokowego kopolimeru akryloamidu z tlenkiem etylenu.

Polimeryzacja akryloamidu inicjowana makroinicjatorem zawierającym łańcuch poli(tlenku etylenu)

Opisaną w części doświadczalnej syntezę makroinicjatora zawierającego łańcuch poli(tlenku etylenu) i ugrupowania 2-bromopropionianu etylu na obu końcach łańcucha (MI-PEOX) przedstawia równanie (2):

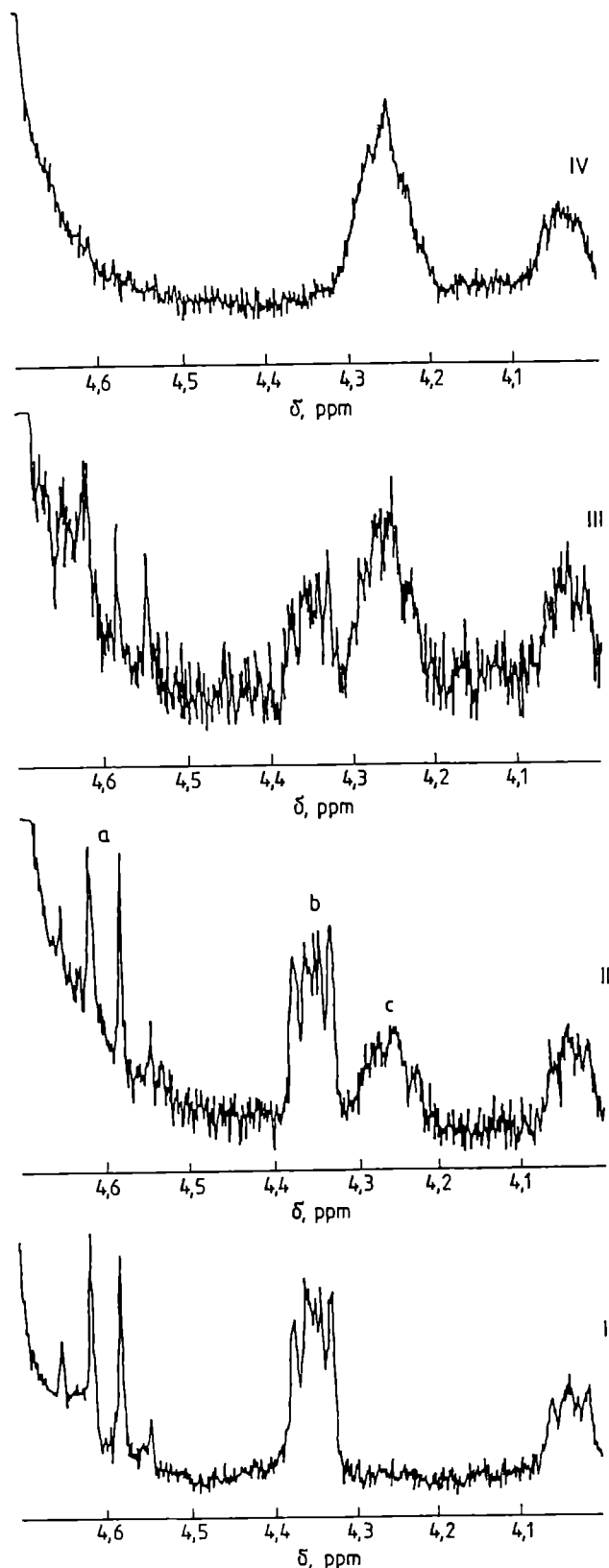


Na podstawie analizy widm MALDI TOF makroinicjatora wykazaliśmy, że w stosowanych warunkach syntezy reakcja ta nie powoduje naruszenia łańcucha poli(tlenku etylenu) i prowadzi do ilościowego zastąpienia w nim końcowych grup hydroksylowych grupami estrowymi.

Pierwszy etap badania polimeryzacji AcAm inicjowanej makroinicjatorem polegał na ocenie wydajności inicjowania na podstawie zmian widm ¹H-NMR mieszaniny reakcyjnej.

Rys. 4 przedstawia widma mieszaniny reakcyjnej w zakresie, w którym występują charakterystyczne sygnały makroinicjatora: kwartet pochodzący od grupy CH₃-CHBr-COO- przy ok. 4,60 ppm i multiplet przy ok. 4,37

ppm odpowiadający grupie $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OCO}-\text{CHBr}-\text{CH}_3$ makroinicjatora. W wyniku inicjowania sygnał grupy CH przesuwają się poza obserwowany zakres widma, pokrywając się z dużo intensywniejszym sygnałem grup łańcucha polimeru, natomiast sygnał grupy CH_2 przesuwają się z 4,37 ppm do ok. 4,27 ppm.



T a b e l a 2. Wydajność inicjowania w polimeryzacji AcAm inicjowanej makroinicjatorem (MI-POE) wobec układu katalitycznego Cu/PMDETA (roztwór wodny, temp. 0°C)

T a b e l e 2. The yield of initiation of MI-POE-initiated polymerization of AcAm with Cu/PMDETA system as catalyst (aqueous solution, 0°C)

Czas, min	Przereagowanie AcAm, % mol	Wydajność inicjowania, % mol
1	8,6	śląd
8	32,1	39
32	42,5	70
120	51,0	100

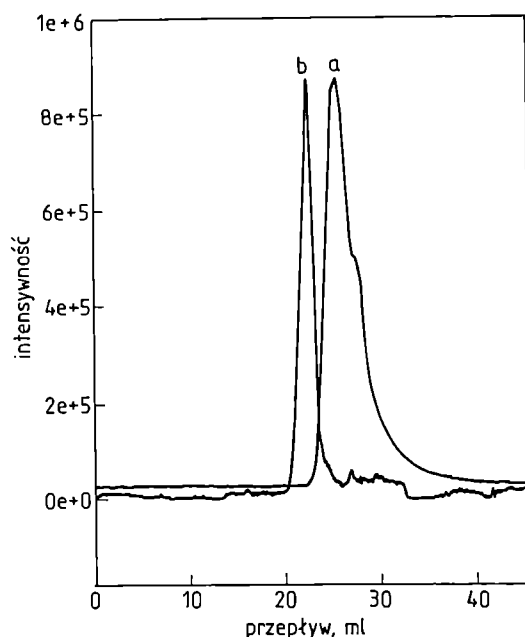
Porównanie intensywności sygnałów przy 4,27 i 4,37 ppm umożliwia wyznaczenie stopnia przereagowania inicjatora w toku polimeryzacji. Wyniki zawiera tabela 2.

Zatem, jakkolwiek inicjowanie nie jest szybkie w porównaniu z propagacją, to jednak przebiega ilościowo i gdy konwersja monomeru wynosi ok. 50%, makroini-



Rys. 4. Widma $^1\text{H-NMR}$ mieszaniny reakcyjnej w polimeryzacji akryloamidu inicjowanej makroinicjatorem MI-PEOX [równanie (2)] wobec układu katalitycznego CuBr/PMDETA. Warunki: $[\text{AcAm}]_0 = 2,0 \text{ mol/l}$, $[\text{CH}_3\text{CHBrCOO-}]_0$ w makroinicjatorze = $0,064 \text{ mol/l}$, $[\text{CuBr}]_0 = 0,02 \text{ mol/l}$, $[\text{PMDETA}]_0 = 0,034 \text{ mol/l}$, temp. 0°C, H_2O . Widma $^1\text{H-NMR}$ rejestrowano w roztworze D_2O ; pokazano jedynie fragment widma, w którym występują charakterystyczne sygnały makroinicjatora. Przypisanie sygnałów: a — kwartet odpowiadający grupie $\text{CH}_3-\text{CHBr}-\text{COO-}$ makroinicjatora, b — multiplet odpowiadający grupie $\text{CH}_3-\text{CHBr}-\text{COO}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ makroinicjatora, c — multiplet odpowiadający grupie $\text{CH}_3-\text{CH}(\text{CH}_2-\text{CHCONH}_2)_n-\text{COO}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ w kopolimerze blokowym. I — czas 1 min, stopień przereagowania AcAm = 8,6%; II — czas 8 min, stopień przereagowania AcAm = 32,1%; III — czas 32 min, stopień przereagowania AcAm = 42,5%; IV — czas 120 min, stopień przereagowania AcAm = 52,0%

Fig 4. $^1\text{H-NMR}$ spectra of acrylamide polymerization mixture initiated with MI-PEOX (eqn. 2) and catalyzed with CuBr/PMDETA system; polymerization conditions: $[\text{AcAm}]_0 = 2.0 \text{ mol/L}$, $[\text{CH}_3\text{CHBrCOO-}]_0$ in macroinitiator = 0.064 ml/L , $[\text{CuBr}]_0 = 0.02 \text{ mol/L}$, $[\text{PMDETA}]_0 = 0.034 \text{ mol/L}$, temp. 0°C, water; $^1\text{H-NMR}$ spectra were recorded in D_2O solution; portions of the spectrum are shown which contain characteristic macroinitiator signals. Signal assignments: a — quartet corresponding to $\text{CH}_3-\text{CHBr}-\text{COO-}$, b — multiplet corresponding to macroinitiator's group $\text{CH}_3-\text{CHBr}-\text{COO}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$, c — multiplet corresponding to group $\text{CH}_3-\text{CH}(\text{CH}_2-\text{CHCONH}_2)_n-\text{COO}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ in block copolymer; I — time, 1 min; degree of AcAm conversion, 8.6%; II — time, 8 min; degree of AcAm conversion, 32.1%; III — time, 32 min; degree of AcAm conversion, 42.5%; IV — time 120 min; degree of AcAm conversion, 52.0%



ciator zostaje całkowicie przekształcony w rosnące łańcuchy.

Podobnie jak w homopolimeryzacji AcAm inicjowanej 2-bromopropionianem etylu, również w kopolimeryzacji inicjowanej makroinicjatorem stopień przereagowania AcAm jest bliski ilościowemu.

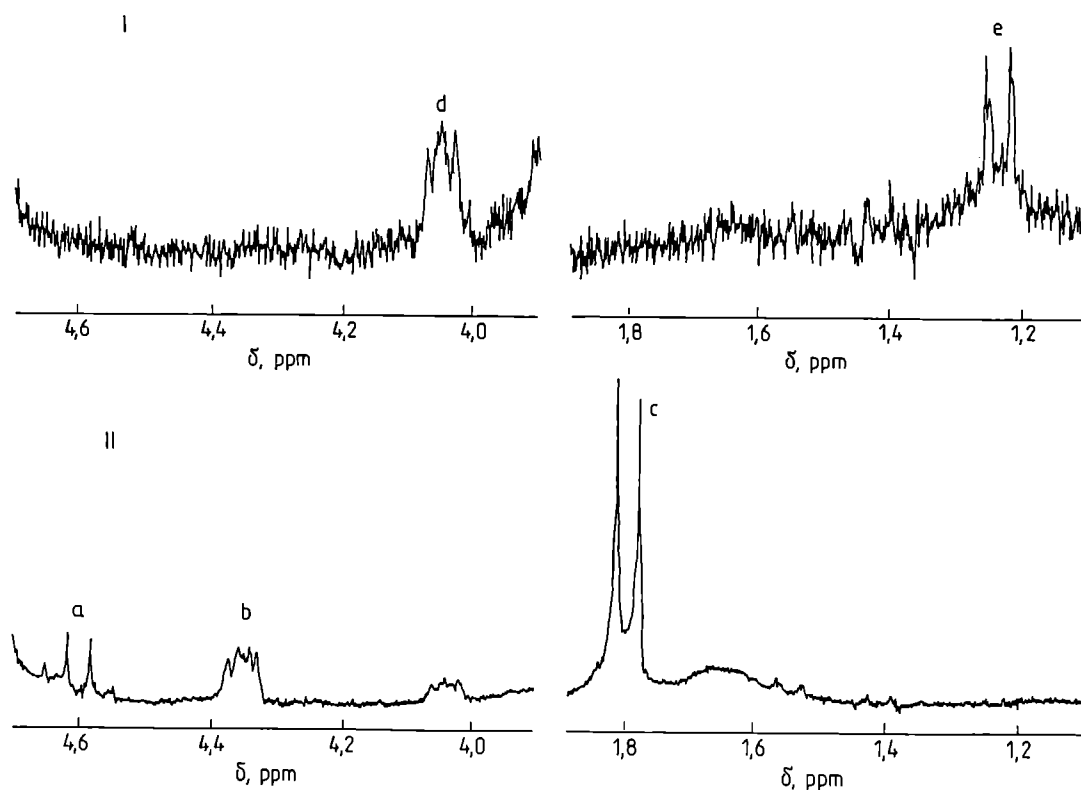
Rys. 5 przedstawia wykonane w roztworach wodnych chromatogramy żelowe wyjściowego makroinicjatora oraz produktu kopolimeryzacji.

Z porównania obu chromatogramów wynika, że sygnał produktu jest, zgodnie z oczekiwaniami, przesunięty w kierunku większych ciężarów cząsteczkowych, a w zakresie sygnału makroinicjatora obserwuje się w



Rys. 5. Chromatogramy żelowe makroinicjatora (a) i kopolimeru blokowego (b) w roztworze wodnym

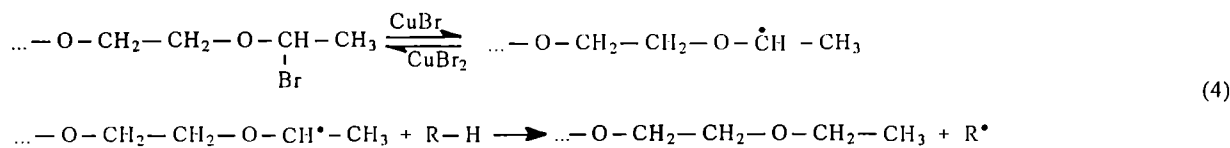
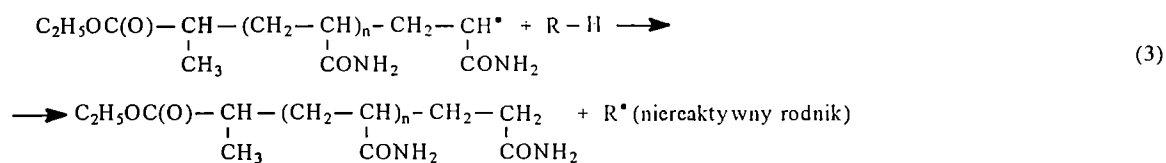
Fig 5. GPC chromatograms of (a) macroinitiator, (b) block copolymer in aqueous solution



Rys. 6. Widma $^1\text{H-NMR}$ nieprzereagowanego makroinicjatora wyekstrahowanego z kopolimeru blokowego (I) i wyjściowego makroinicjatora użytego do reakcji (II). Widma $^1\text{H-NMR}$ rejestrowano w roztworze D_2O . Pokazano jedynie fragment widma, w którym występują charakterystyczne sygnały makroinicjatora. Przypisanie sygnałów: a oraz b — jak na rys. 4, c — dublet odpowiadający grupie $\text{CH}_3\text{-CHBr-COO-CH}_2\text{-CH}_2\text{-}$ makroinicjatora, d — multiplet odpowiadający grupie $\text{CH}_3\text{-CHR-COO-CH}_2\text{-CH}_2\text{-}$ w produkcie wyekstrahowanym, e — dublet odpowiadający grupie $\text{CH}_3\text{-CHR-COO-CH}_2\text{-CH}_2\text{-}$ w produkcie wyekstrahowanym

Fig 6. $^1\text{H-NMR}$ spectra of non-reacted macroinitiator extracted from block copolymerizate (I) and of original macroinitiator (II); spectra were recorded in D_2O solution; portions of the spectrum are shown which contain macroinitiator's characteristic signals; signal assignments: (a) and (b) as in Fig 4; (c) doublet corresponding to macroinitiator group $\text{CH}_3\text{-CHBr-COO-CH}_2\text{-CH}_2\text{-}$, (d) multiplet corresponding to group $\text{CH}_3\text{-CHR-COO-CH}_2\text{-CH}_2\text{-}$ in extract of product, (e) doublet corresponding to group $\text{CH}_3\text{-CHR-COO-CH}_2\text{-CH}_2\text{-}$ in extract of product

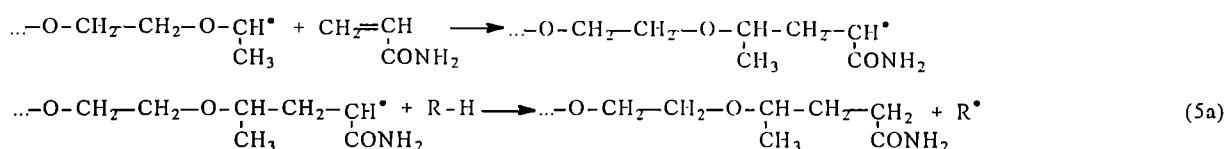
nim dodatkowy niewielki sygnał, który może świadczyć o niecałkowitym przereagowaniu MI-PEOX. Produkt kopolimeryzacji poddano ekstrakcji metanolem; w chromatogramie żelowym po ekstrakcji nie obserwuje się już nieprzereagowanego MI-PEOX. Masa wyekstrahowanego nieprzereagowanego makroinicjatora wynosi ok. 30% wyjściowej masy MI-PEOX użytego do reakcji.



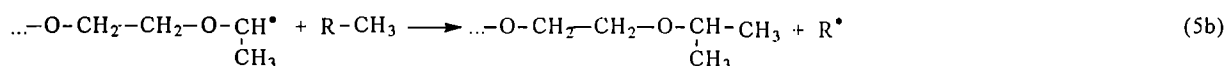
Wynik ten jest w pewnej sprzeczności z tym, na co wskazują widma $^1\text{H-NMR}$ pokazane na rys. 4, z których wynika, że inicjowanie jest ilościowe. Aby wyjaśnić tę sprzeczność, analizowaliśmy produkt wyekstrahowany z kopolimeru blokowego. Odpowiednie fragmenty widm $^1\text{H-NMR}$ ilustruje rys. 6.

podobny proces przebiega już na etapie inicjowania, powodując dezaktywację części makroinicjatora [równanie (4)].

Prowadziłoby to jednak do zastąpienia grupy $\text{CH}_3\text{-CHBr-}$ grupą $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-}$. Z widm $^1\text{H-NMR}$ wynika jednak, że w zdezaktywowanej części inicjatora, wyeks-



lub



Z porównania widm wyjściowego makroinicjatora i wyekstrahowanego produktu wynika, że w tym ostatnim nie występują grupy -CHBr- ponieważ nie obserwuje się kwartetu przy ok. 4,60 ppm oraz multipletu grupy $\text{-CHBr-COO-CH}_2\text{-}$ przy ok. 4,40 ppm. Również w zakresie, w którym w widmach makroinicjatora występuje sygnał grupy $\text{CH}_3\text{-CHBr-}$ (dublet przy ok. 1,85 ppm) obserwuje się wyraźną różnicę: sygnał grupy CH_3 występuje nadal jako dublet, ale odpowiada mu wyraźnie różne przesunięcie chemiczne (ok. 1,25 ppm). Występowanie tego sygnału w postaci dubletu oznacza, że przy sąsiednim atomie węgla występuje tylko jeden proton.

Pokazane na rys. 2 wyniki analizy MALDI TOF produktu homopolimeryzacji AcAm inicjowanej 2-bromopropionianem etylu wskazują, że polimery nie zawierają atomu bromu w grupie końcowej; oznacza to, że oprócz propagacji i odwracalnej dezaktywacji aktywnych centrów, w układzie występuje dodatkowa reakcja nieodwracalnego zakończenia łańcucha materialnego. Na podstawie wartości ciężarów cząsteczkowych makrocząsteczek przypisaliliśmy im budowę przedstawioną wzorem (II). Oznacza to, że reakcja zakończenia prze-

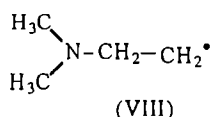
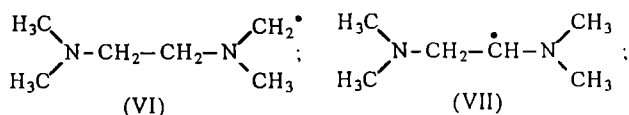
trahowanej z kopolimeru blokowego, w grupie sąsiadującej z grupą $\text{CH}_3\text{-}$ występuje jeden, a nie dwa atomy wodoru, ponieważ odpowiedni sygnał jest dubletem, a nie tripletem. Taka sytuacja wystąpi wówczas, gdy albo dezaktywacja nastąpi po przyłączeniu jednego (lub kilku) merów AcAm [równanie (5a)] lub też na etapie samego makroinicjatora, ale poprzez przyłączenie rodnika nie wodorowego, lecz np. metylowego [równanie (5b)].

Pierwsze z tych wyjaśnień należy raczej wykluczyć, ponieważ w widmach MALDI TOF zdezaktywowanego makroinicjatora nie są obecne sygnały, które można by było przypisać strukturze (5a). Występujące w widmach sygnały mogą natomiast być przypisane strukturze (5b), choć identyfikacja nie jest pewna ponieważ ciężary cząsteczkowe serii makrocząsteczek wyjściowego makroinicjatora różnią się od ciężarów cząsteczkowych serii poli(tlenku etylenu) zakończonego grupami $\text{CH}_3\text{-CH}(\text{CH}_3)\text{-COO-}$ tylko o dwie jednostki masy.

Druga sytuacja może wystąpić tylko wtedy, jeśli w układzie znajduje się związek, który może być donorem zarówno rodników wodorowych, jak i rodników metylowych. Rolę tę może pełnić amina, zastosowana

jako ligand w układzie katalitycznym (u nas CuBr/PMDETA).

W literaturze znajduje się informacja, że aminy o zbliżonej budowie (np. tetrametyloetylenodiamina — TMEDA) mogą być przenośnikami łańcucha w inicjowanej układem redoksy polimeryzacji AcAm w roztworze wodnym [17]. Metodą ESR wykryto obecność następujących rodników powstających z TMEDA:



Przedstawione w obecnej pracy wyniki wskazują, że pomimo częstego stosowania amin alifatycznych, takich jak PMDETA lub jej analogi, jako ligandów układów katalitycznych w polimeryzacji ATRP, przynajmniej w niektórych przypadkach aminy te mogą nie tylko zwiększać aktywność katalizatora, ale mogą również uczestniczyć w niepożądanych reakcjach przeniesienia lub zakończenia łańcucha. Nie dotyczy to wyłącznie polimeryzacji AcAm w środowisku wodnym, ponieważ podobne zjawisko obserwowaliśmy wcześniej w polimeryzacji akrylanów w masie [7, 8].

WNIOSKI

Badając proces polimeryzacji akryloamidu w roztworze wodnym w warunkach polimeryzacji ATRP wykazaliśmy, że jakkolwiek polimeryzacja jest inicjowana w reakcji przyłączenia monomeru do grupy zawierającej aktywny atom bromu, a więc tak jak w typowych procesach biegnących wg tego mechanizmu, to propagacji towarzyszy reakcja zakończenia polegająca na przekształceniu zawierającej atom bromu grupy końcowej zdolnej do odwracalnego odtwarzania propagującego makrorodnika w grupę nie zawierającą atomu bromu. W przypadku zastosowania jako ligandu układu katalitycznego aminy aromatycznej — bipyridylu — prowadzi to do zatrzymania biegnącej powoli polimeryzacji już wobec niewielkiego stopnia przereagowania monomeru. Zastosowanie bardziej aktywnej aminy alifatycznej — pentametylodietylenotriaminy — powoduje, że polimeryzacja biegnie szybko i do dużych stopni przereagowania monomeru, ale towarzyszą jej również uboczne reakcje zakończenia lub przeniesienia.

Ponieważ inicjowanie przebiega wyłącznie poprzez przyłączenie monomeru do grupy zawierającej aktywny atom bromu, możliwe jest otrzymywanie kopolimerów blokowych w wyniku zastosowania odpowiednie-

go makroinicjatora. W obecnej pracy jako makroinicjator zastosowano poli(tlenek etylenu) zawierający na obu końcach łańcucha grupy estrowe $\text{CH}_3\text{-CHBr-COO-}$. W polimeryzacji AcAm inicjowanej takim makroinicjatorem otrzymaliśmy kopolimer typu ABA, gdzie blok B jest poli(tlenkiem etylenu) o ciężarze cząsteczkowym M_n ok. 6000, a bloki A są łańcuchami poliakryloamidu o ciężarze cząsteczkowym również ok. 6000. Proces nie przebiega jednak w sposób w pełni kontrolowany, ponieważ część makroinicjatora (w stosowanych przez nas warunkach ok. 30%) ulega dezaktywacji i nie zostaje wbudowana do kopolimeru blokowego, a reakcji propagacji AcAm towarzyszy reakcja terminacji.

Praca finansowana przez Komitet Badań Naukowych, grant nr 3 T09A 009 13.

LITERATURA

1. "Controlled Radical Polymerization" (red. Matyjaszewski K.), ACS Symposium Series 685, ACS, Washington DC, 1998.
2. Wang J. S., Matyjaszewski K.: *J. Am. Chem. Soc.* 1995, **117**, 5614.
3. Coca S., Matyjaszewski K.: *Macromolecules* 1997, **30**, 2808.
4. Jankowa K., Chen X., Kops J., Batsberg W.: *Macromolecules* 1998, **31**, 538.
5. Kajiwara A., Matyjaszewski K.: *Macromolecules* 1998, **31**, 3489.
6. Sedlák M., Antonietti M., Cölfen H.: *Macromol. Chem. Phys.* 1998, **199**, 247.
7. Bednarek M., Biedroń T., Kubisa P.: *Macromol. Rapid. Commun.* 1999, **20**, 59.
8. Bednarek M., Biedroń T., Kubisa P.: *Macromol. Chem. Phys.* 2000, **201**, 58.
9. Granel G., Dubois P., Jerome R., Teyssie P.: *Macromolecules* 1996, **29**, 8576.
10. Makino T., Tokunaga E., Hogen-Esch T. E.: *ASC Polym. Prepr.* 1998, **39**, nr 1, 288.
11. Gaynor S. G., Qui J., Matyjaszewski K.: *Macromolecules* 1998, **31**, 5951.
12. Teodorescu M., Matyjaszewski K.: *Macromolecules* 1999, **32**, 4826.
13. Huang X., Wirth M. J.: *Macromolecules* 1999, **32**, 1694.
14. Rademacher J. T., Baum M., Pallack M. C., Brittain W. J., Simonsick W. J. Jr.: *Macromolecules* 2000, **33**, 284.
15. "Inorganic Synthesis" (red. Rochow E. G.), McGraw-Hill Book Company Inc., Nowy Jork 1960, tom II, str. 3.
16. Xia J., Matyjaszewski K.: *Macromolecules* 1997, **30**, 7697.
17. Feng X. D., Guo X. Q., Qiu K. Y.: *Makromol. Chem.* 1988, **189**, 77.

Otrzymano 20 IX 1999 r.