ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ. Серия Б, 2020, том 62, № 3, с. 190–202

ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ ПОЛИМЕРЫ

УДК 541.64:547.391

СИНТЕЗ АМФИФИЛЬНЫХ СОПОЛИМЕРОВ АКРИЛОВОЙ КИСЛОТЫ И *Н*-БУТИЛАКРИЛАТА ЗАДАННОЙ МИКРОСТРУКТУРЫ И ИХ СВОЙСТВА

© 2020 г.
Ю. В. Левина[a], А. В. Плуталова[b], С. Д. Зайцев[c], Р. В. Томс[a], Н. С. Серхачева[a], Е. А. Лысенко[b], Е. В. Черникова[b,*]

[a] *МИРЭА–Российский технологический университет, Институт тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова 119571 Москва, пр. Вернадского, 86, Россия*

[b] *Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова. Химический факультет 119991 Москва, Ленинские горы, 1, стр. 3, Россия*

[c] *Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского 603950 Нижний Новгород, пр. Гагарина, 23, Россия*

**e-mail: chernikova_elena@mail.ru*

Поступила в редакцию 18.12.2019 г.
После доработки 18.01.2020 г.
Принята к публикации 03.02.2020 г.

Рассмотрены закономерности синтеза сополимеров *н*-бутилакрилата и акриловой кислоты в 1,4-диоксане методом радикальной полимеризации с обратимой передачей цепи с использованием симметричных тритиокарбонатов. Показано, что в исследованных системах реализуется “живой” механизм полимеризации. Химическая природа агента обратимой передачи цепи обусловливает различную микроструктуру цепи (блок-статистическую или статистическую) синтезируемых сополимеров. Методами дифференциальной сканирующей калориметрии, определения краевых углов смачивания, турбидиметрии, потенциометрического титрования и динамического светорассеяния исследовано влияние микроструктуры цепи на свойства сополимеров, содержащих примерно 90 мол. % звеньев акриловой кислоты. Показано, что все сополимеры в твердой фазе имеют сходные свойства: единственную температуру стеклования, близкую к температуре стеклования поликислоты, хорошую смачиваемость водой. В разбавленных водных растворах свойства сополимеров дифференцируются: макромолекулы статистического сополимера при собственном pH образуют крупные ассоциаты, а блок-статистические сополимеры диспергируются до индивидуальных клубков или мицелл. Все сополимеры – более слабые поликислоты по сравнению с ПАК; при этом для блок-статистических сополимеров характерна компактизация макромолекул при малых степенях ионизации. Проведенные исследования показали, что полимеризация с обратимой передачей цепи является эффективным средством направленного внедрения неполярных звеньев в полиэлектролитную цепочку и может быть использована для тонкой модификации свойств последней.

DOI: 10.31857/S2308113920030109

ВВЕДЕНИЕ

Полиэлектролиты представляют собой большой и значимый класс функциональных полимерных материалов. Благодаря цепному строению и многозарядности полиэлектролиты обладают рядом уникальных свойств: водорастворимостью, способностью взаимодействовать с заряженными частицами и поверхностями, изменять активность биологических объектов и т.д. [1, 2]. В настоящее время полиэлектролиты и их комплексы нашли широкое применение как диспергирующие агенты, стабилизаторы эмульсий и пен, структурообразователи почв и грунтов, коагулянты и флокулянты при очистке сточных вод [2–4].

Внедрение неполярных звеньев в макромолекулы полиэлектролитов делает их амфифильными и позволяет придавать им комплекс новых свойств, например поверхностную активность, способность взаимодействовать с неполярными частицами, изменять реологические свойства водных растворов и ряд других [5]. Появление новых свойств во многом обусловлено изменением конформационного и агрегативного состояния полиэлектролитных цепей, вызванного гидрофобной ассоциацией неполярных звеньев. В свою очередь характер ассоциации гидрофобных звеньев определяется их общим содержанием и микро-

структурой цепи, т.е. последовательностью чередования ионогенных и неполярных звеньев [6].

В общем случае ассоциация неполярных звеньев статистических сополимеров описывается моделью открытой ассоциации [7]. В разбавленных растворах клубки сохраняют индивидуальность и компактизируются за счет внутрицепной ассоциации неполярных звеньев, а в полуразбавленных растворах имеет место межмакромолекулярная ассоциация и образование крупных частиц из многих макромолекул. Для ионогенных амфифильных блок-сополимеров действует модель закрытой ассоциации [8]. В этом случае в растворе образуются мицеллы с гидрофобным ядром и ионогенной короной. Ассоциация гидрофобных звеньев блок-статистических сополимеров протекает в рамках обеих моделей одновременно [9].

Таким образом, контролируемый синтез амфифильных полиэлектролитов с заданным составом и микроструктурой позволяет существенно модифицировать свойства традиционных полиэлектролитов и поэтому является актуальной задачей. Перспективный инструмент ее решения – метод радикальной полимеризации с обратимой передачей цепи (**ОПЦ**). Метод привлекателен своей простотой, толерантностью к химической природе функциональных групп сомономеров, а также возможностью задавать микроструктуру растущей цепи (статистическую, градиентную или блочную).

Ранее нами описан синтез ряда ионогенных амфифильных сополимеров различного состава и микроструктуры из мономеров на основе стирола и акриловой кислоты, 2,2,3,4,4,4-гексафторбутилакрилата и 2,2,3,3,4,4,5,5-октафторпентилакрилата и акриловой кислоты с использованием тритиокарбонатов в качестве ОПЦ-агентов [10–13]. Было показано, что относительная активность мономеров определяется полярностью растворителя, полярностью и природой ОПЦ-агента. Независимо от состава мономерной смеси образуются продукты заданной молекулярной массы с достаточно узким молекулярно-массовым распределением.

В настоящей работе рассмотрены возможности применения метода ОПЦ-полимеризации для синтеза сополимеров разной микроструктуры (статистических и блок-статистических) на основе разнополярных мономеров – акриловой кислоты (**АК**) и *н*-бутилакрилата (**БА**). Выбор данных мономеров обусловлен их доступностью и широким практическим применением соответствующих гомополимеров. В нашем исследовании мы ограничимся случаем преобладания звеньев АК, при этом рассмотрим различные варианты распределения звеньев БА и АК вдоль цепи. В ходе изложения мы последовательно обсудим закономерности синтеза трех типов сополимеров (статистических АК/БА и блок-статистических ПАК–*блок*–П(АК/БА)–*блок*–ПАК, ПБА–*блок*–П(АК/БА)–*блок*–ПБА) близкого состава и сопоставимых ММ и сравним их свойства в твердой фазе в отсутствие воды и в разбавленных водных растворах/дисперсиях. Цель такого подхода – понять, как можно малыми добавками гидрофобных звеньев, варьируя характер их расположения вдоль цепи, изменять конформационное и агрегационное поведение “традиционного” полиэлектролита и комплекс его свойств.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ.

Акриловую кислоту и ДМФА фирмы “Aldrich”, *н*-бутилакрилат и 1,4-диоксан фирмы “Acros” перед использованием перегоняли. ДАК дважды перекристаллизовывали из этанола и сушили в вакууме до постоянного веса. Дибензилтритиокарбонат (**БТК**) синтезировали по известной методике и охарактеризовывали методом ЯМР, как описано ранее [14].

Для синтеза поли(*н*-бутилакрилат)тритиокарбоната (**ПБАТК**) готовили раствор, содержащий 10^{-3} моль/л ДАК и 0.2 моль/л БТК, в свежеперегнанном БА. Аналогично для синтеза полиакриловой кислоты тритиокарбоната (**ПАКТК**) растворяли навески инициатора (10^{-3} моль/л ДАК) и ОПЦ-агента (0.1 моль/л БТК) в смеси свежеперегнанной АК и 1,4-диоксана равных объемов. Реакционные смеси заливали в ампулы объемом 5 мл, ампулы дегазировали на вакуумной установке до остаточного давления 5×10^{-3} мм рт.ст. путем повторения циклов замораживания–размораживания, затем ампулы отпаивали. Полимеризацию проводили при 80°C в течение 24 ч. Затем ампулы вскрывали, реакционную смесь разбавляли бензолом или 1,4-диоксаном и сушили лиофильно. Молекулярно-массовые характеристики синтезированных полимерных ОПЦ-агентов определяли методом ГПХ: для ПБАТК $M_n = 3.2 \times 10^3$, $Đ$ (M_w/M_n) = 1.31; для ПАКТК $M_n = 5.5 \times 10^3$, $Đ = 1.15$.

Для синтеза сополимеров БА и АК готовили реакционные смеси с мольным соотношением мономеров от 0 до 100%. Рассчитанное количество ДАК (10^{-3} моль/л) и ОПЦ-агента (БТК, ПБАТК или ПАКТК, 10^{-2} моль/л) растворяли в смеси мономеров и при необходимости добавляли растворитель (1,4-диоксан или ДМФА). Готовые смеси разливали в ампулы, дегазировали и полимеризовали при 80°C в течение заданного времени. Для определения констант сополимеризации время полимеризации выбирали таким образом, чтобы суммарная конверсия мономеров не превышала 10%. По окончании реакции сополимеры выделяли лиофильно. Конверсию сомоно-

меров определяли гравиметрически. При использовании БТК конверсию рассчитывали как отношение массы полимера к массе мономеров, взятых для сополимеризации. При использовании полимерных ОПЦ-агентов конверсию находили по отношению массы “выросшего” полимера, т.е. массы полимера за вычетом массы полимерного ОПЦ-агента, к массе мономеров.

Для приготовления водных растворов сополимеров навеску образца растворяли в 1,4-диоксане для получения раствора с концентрацией полимера 30 г/л. Затем разбавляли раствор дистиллированной водой примерно в 3 раза, добавляя воду по каплям при непрерывном перемешивании и оставляли перемешиваться в течение 20 ч. После этого полученные растворы помещали в диализные мешки и диализовали против воды в течение 72 ч, меняя воду вначале каждые 6 ч, а затем каждые 12–15 ч. После диализа раствор обратно концентрировали, частично упаривая воду на роторном испарителе. Для определения концентрации полимера отбирали небольшое количество раствора заданного объема, взвешивали, полимер выделяли лиофильным высушиванием и взвешивали.

Молекулярно-массовые характеристики синтезированных сополимеров определяли методом ГПХ в ДМФА с 0.1 мас. % LiBr при 50°C на хроматографе GPC-120 фирмы “PolymerLabs” с двумя колонками PLgel 5 μm MIXED B ($M = (5 \times 10^2)$–(1×10^7)), оборудованным дифференциальным рефрактометром. Для калибровки применяли узкодисперсные стандарты ПММА. Сополимеры, содержащие звенья АК, предварительно метилировали триметилсилилдиазометаном.

Состав сополимеров определяли методом спектроскопии ЯМР ^{1}H на спектрометре “VARIANXR-400” при 400 МГц в ДМСО-d_6, который использовали как внутренний стандарт. Для расчета состава сополимера брали интегральные интенсивности сигналов одного протона карбоксильной группы АК (16.72 м.д.) и трех протонов метильной группы БА (3.0 м.д.). Массовую долю звеньев АК в сополимере также находили методом кондуктометрического титрования с помощью высокочастотного титратора ТВ-6Л1. Приготовленные ацетоно-этанольные (1:1 по объему) растворы сополимеров титровали 0.1 М метанольным раствором КОН при комнатной температуре; скачок титрования оценивали по точке пересечения прямых на зависимости электропроводности от объема титранта.

Потенциометрическое титрование 1%-ных водных растворов сополимеров проводили при комнатной температуре с использованием pH-метра “HANNA instruments”, а турбидиметрическое титрование – с помощью фотометра КФК-3-01-“ЗОМС” при длине волны 579.6 нм. В ячейку сравнения помещали кювету с дистиллированной водой.

Термограммы сополимеров получали на дифференциальном сканирующем калориметре “Netzsch DSC 204” в атмосфере сухого аргона при скорости потока 100 мл/мин в интервале –100 ... +150°C и скорости нагревания 10 град/мин. Для проведения измерений использовали навеску массой 4–6 мг, образец полимера помещали в стандартный алюминиевый тигель с проколотой крышкой. Термограмму регистрировали в третьем цикле нагревание–охлаждение–нагревание. Результаты обрабатывали с помощью программы “Netzsch Proteus”.

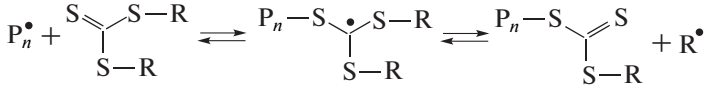
Для определения краевых углов смачивания водные растворы сополимеров (1 мас. %) наносили тонким ровным слоем на фторопластовую или стеклянную подложку. Подложки с нанесенным раствором высушивали с использованием влагометра “Axis AGS-200” до постоянной массы и охлаждали до комнатной температуры. Микрофотографии делали с помощью видеокамеры с микроскопом “Dino-Lite Digital Microscope AM-411T”. Шприцем с тонкой иглой на подложку с полимерным покрытием наносили каплю воды. Полученные снимки обрабатывали с использованием программного обеспечения “DinoCapture 2.0”.

Средний диаметр сополимерных частиц измеряли на лазерном анализаторе “Malvern Zetasizer Nano ZS” в автоматическом режиме под углом 90° при постоянной температуре 25°C, результаты обрабатывали с использованием программного обеспечения производителя.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Сополимеризация акриловой кислоты и н-бутилакрилата в присутствии дибензилтритиокарбоната

Метод ОПЦ-полимеризации ранее показал свою эффективность в контролируемом синтезе ПБА, ПАК и блок-сополимеров на их основе: оказалось, что для их синтеза наиболее удобно использовать симметричные тритиокарбонаты, например БТК [15–20]. В этом случае ОПЦ-процесс протекает по трехстадийному механизму (реакции (1)–(3)) и приводит к образованию макромолекул, содержащих тритиокарбонатный фрагмент внутри цепи.



(1)

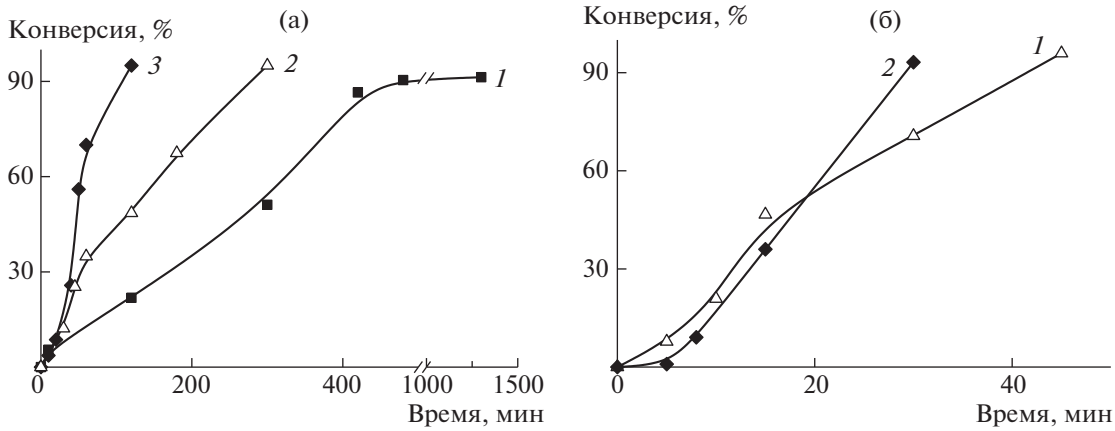
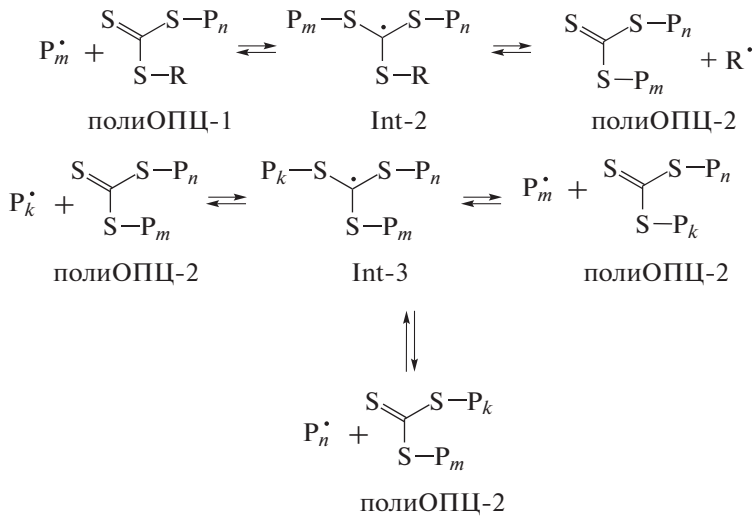


Рис. 1. Зависимость конверсии от времени при сополимеризации АК и БА в разных средах при [ДАК] = 10^{-3}, [БТК] = = 10^{-2} моль/л, 80°С. а: мольное соотношение АК : БА = 68 : 32, АК : растворитель = 1 : 1; *1* – в массе, *2* – 1,4-диоксан, *3* – ДМФА; б: мольное соотношение АК : БА = 90 : 10, АК : растворитель = 1.0 : 1.5; *1* – 1,4-диоксан, *2* – ДМФА.



(2)

(3)

Можно было предполагать, что БТК будет эффективным и в сополимеризации этой мономерной пары. На рис. 1 приведены кинетические кривые сополимеризации АК и БА в разных средах при двух составах мономерной смеси. Видно, что сополимеризация в массе протекает медленнее, чем в растворе. При сополимеризации в растворах кинетика реакции одинакова до конверсии мономеров примерно 30%, после чего сополимеризация в 1,4-диоксане замедляется по сравнению с процессом в ДМФА. Наблюдаемые эффекты могут быть связаны с изменением относительной активности мономеров в исследуемых системах (см. ниже), что характерно для разнополярных мономеров, полимеризующихся в средах разной полярности [21].

Для анализа относительной активности мономеров были проанализированы составы сополимеров, образующихся на начальных конверсиях (менее 10%) в исследуемых системах. Как видно на диаграмме (рис. 2), сополимеры, образующиеся при сополимеризации в массе, обогащены звеньями АК в отличие от сополимеров, синтезированных в растворе 1,4-диоксана или ДМФА, которые обогащены звеньями БА при любом составе мономерной смеси.

Константы сополимеризации рассчитывали графическим методом (Файнманна–Росса) и аналитическим методом (линеаризация методом наименьших квадратов – **МНК**). Из табл. 1 следует, что при сополимеризации в массе АК более активна, чем БА, а в растворе – наоборот. Более того, активности мономеров в 1,4-диоксане и ДМФА оказались близкими. Следовательно, можно ожидать сходство состава сополимеров, синтезированных на разных конверсиях в этих растворителях.

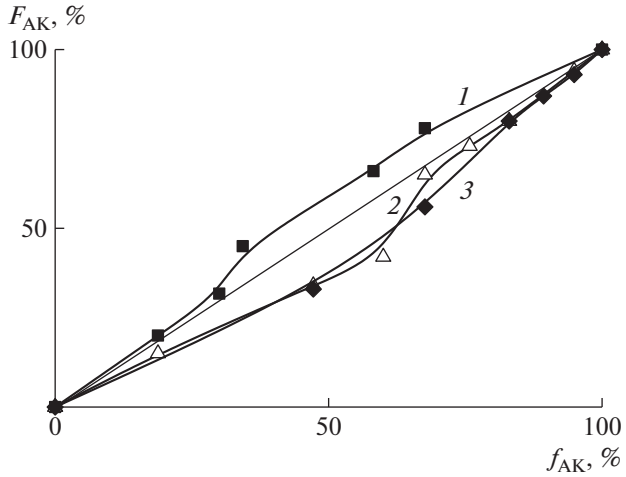


Рис. 2. Диаграмма состава для сополимеров АК и БА в массе (*1*), 1,4-диоксане (*2*) и ДМФА (*3*). [ДАК] = $= 10^{-3}$, $[БТК]_0 = 10^{-3}$ моль/л.

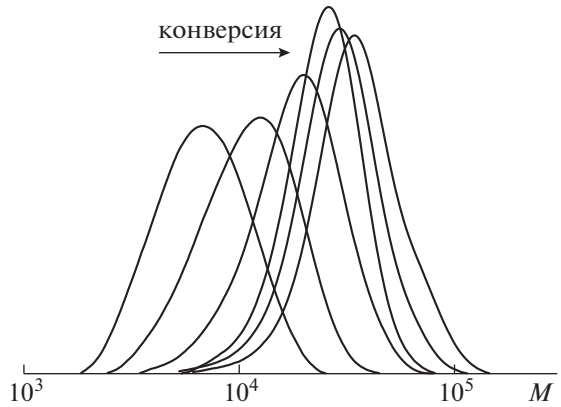


Рис. 3. Нормированные к единичной площади кривые ГПХ сополимеров АК и БА, образующихся при сополимеризации. [ДАК] = 10^{-3}, [БТК] = 10^{-2} моль/л; мольное соотношение АК : БА = 90 : 10, АК : 1,4-диоксан = 1.0 : 1.5; $T = 80°C$.

Таким образом, различие в кинетике сополимеризации, как и ожидалось, обусловлено разной активностью мономеров. При сополимеризации в массе более активным мономером является АК, константа скорости роста которой на порядок ниже, чем у БА [22]. Вероятность ее нахождения на конце растущей цепи при выбранных составах мономерной смеси выше, чем у БА. При сополимеризации в растворе более активным мономером является БА, и как следствие, скорость реакции возрастает. После конверсии 30% скорость сополимеризации в 1,4-диоксане уменьшается по сравнению с ДМФА. Причина этого явления непонятна и требует дальнейших исследований.

Анализ молекулярно-массовых характеристик сополимеров показывает, что природа реакционной среды не влияет на возможность реализации ОПЦ-механизма. Для примера на рис. 3 приведены кривые ГПХ сополимеров, образующихся при сополимеризации в растворе 1,4-диоксана при мольном содержании АК в мономерной смеси 90%. Во всех исследованных системах сополимеры характеризуются унимодальным ММР, и с ростом конверсии кривые последовательно смещаются в область высоких ММ.

Независимо от состава мономерной смеси при постоянной концентрации мономеров и БТК все экспериментальные значения M_n описываются одной прямолинейной зависимостью (рис. 4а) При увеличении концентрации мономера значения M_n сополимеров пропорционально повышаются. Сравнивать полученные экспериментальные значения с теоретическими не представляется возможным, поскольку расчет ММ велся по стандартам ПММА, а значения параметра *a* в уравнении Марка–Куна–Хаувинка в растворе ДМФА для сополимеров АК и БА неизвестны. Тем не менее, линейный рост ММ с увеличением конверсии является одним из базовых доказательств протекания полимеризации по ОПЦ-механизму.

Другой важный критерий реализации ОПЦ-механизма – ширина ММР, количественной мерой которой может быть дисперсия по молекулярной массе *Đ*. На рис. 4б приведены зависимости дисперсии от конверсии для синтезированных сополимеров. Видно, что сополимеры, образующиеся в растворе, характеризуются достаточно узким ММР ($Đ < 1.3$). При сополимеризации в массе значения *Đ* выше, однако все равно они остаются более низкими, чем для сополимеров, полученных в условиях классической радикальной сополимеризации.

Таким образом, мы впервые показали, что амфифильные сополимеры АК и БА с узким ММР и контролируемой ММ можно получить напрямую ОПЦ-сополимеризацией с использованием БТК. Для дальнейших исследований в качестве растворителя выбрали 1,4-диоксан, который является

Таблица 1. Относительные активности мономеров АК и БА при сополимеризации в массе, 1,4-диоксане и ДМФА в присутствии БТК

Среда	МНК	Метод Файнмана–Росса
В массе	$r_{АК} = 1.91 \pm 0.56$	$r_{АК} = 1.88 \pm 0.63$
	$r_{БА} = 1.06 \pm 0.15$	$r_{БА} = 1.05 \pm 0.23$
1,4-диоксан	$r_{АК} = 0.82 \pm 0.05$	$r_{АК} = 0.69 \pm 0.15$
	$r_{БА} = 1.48 \pm 0.36$	$r_{БА} = 1.31 \pm 0.12$
ДМФА	$r_{АК} = 0.79 \pm 0.01$	$r_{АК} = 0.86 \pm 0.08$
	$r_{БА} = 2.0 \pm 0.5$	$r_{БА} = 2.30 \pm 0.24$

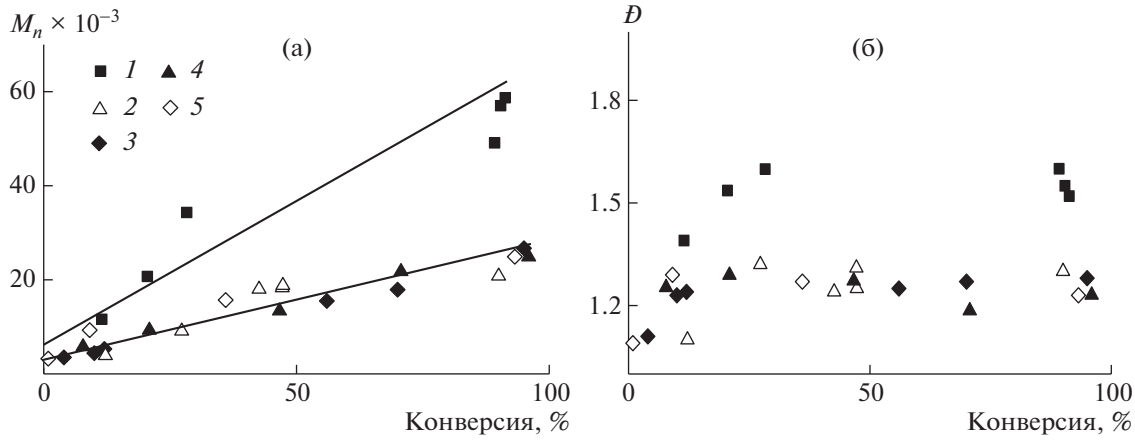


Рис. 4. Зависимости M_n (а) и Đ (б) сополимеров от конверсии мономеров, образующихся при сополимеризации АК и БА при 80°С, [ДАК] = 10^{-3}, [БТК] = 10^{-2} моль/л; мольное соотношение АК : БА = 68 : 32 (*1–3*) и 90 : 10 (*4*, *5*); *1* – в массе, *2*, *4* – 1,4-диоксан, *3*, *5* – ДМФА.

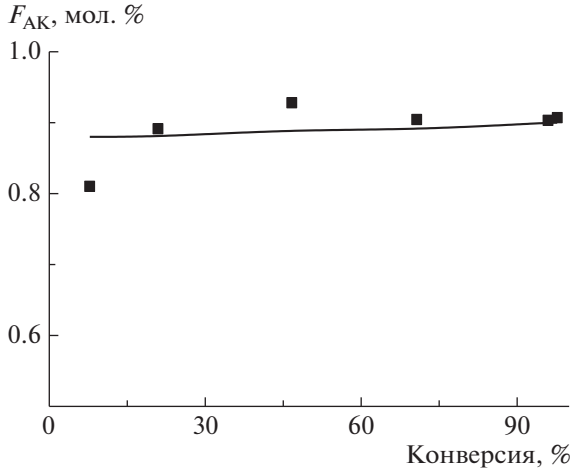


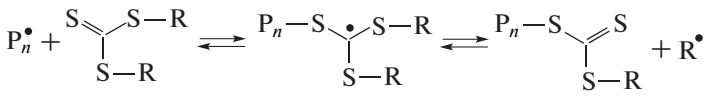
Рис. 5. Зависимость мольной доли звеньев АК в сополимере F_{AK} от конверсии мономеров для сополимеризации АК и БА в присутствии БТК в 1,4-диоксане при 80°С. [ДАК] = 10^{-3}, [БТК] = 10^{-2} моль/л, мольное соотношение АК : БА = 90 : 10, АК : 1,4-диоксан = = 1.0 : 1.5. Пояснения в тексте.

термодинамически хорошим для обоих гомополимеров, и состав мономерной смеси с 90 мол. % АК.

На рис. 5 приведена зависимость состава сополимера, полученного из этой мономерной смеси, от суммарной конверсии мономеров. Видно, что экспериментальные значения мольной доли АК в сополимере (точки) хорошо согласуются с рассчитанными по полученным нами константам сополимеризации (прямая). Стоит отметить, что после конверсии мономера ~20% средний состав сополимера практически не изменяется и близок к составу мономерной смеси. Таким образом, в выбранных условиях образуется статистический сополимер с узким ММР.

Симметричные триблок-статистические сополимеры А-блок-(А/В)-блок-А и В-блок-(А/В)-блок-В

Полимерные ОПЦ-агенты, полученные в присутствии симметричного тритиокарбоната, БТК, содержат тритиокарбонатный фрагмент внутри цепи и имеют строение А–S–C(=S)–S–A, где А – полимерный заместитель. При добавлении такого полимерного ОПЦ-агента в сополимеризацию мономеров А и В, инициированную радикальным инициатором ДАК, образуются радикалы с концевым звеном $A^{\bullet}$ или $B^{\bullet}$ и их присоединение к полимерному ОПЦ-агенту. Взаимодействие полимерного ОПЦ-агента с радикалом $A^{\bullet}$ происходит аналогично реакции (3). При реакции полимерного ОПЦ-агента с радикалом $B^{\bullet}$ образуется интермедиат, направление фрагментации которого определяется природой заместителей А и В. В этом случае для реализации ОПЦ-механизма необходимо, чтобы при фрагментации отщеплялся полимерный заместитель А исходного полимерного ОПЦ-агента и инициировал затем полимеризацию мономера В:



$$A^{\bullet} + B \rightarrow AB^{\bullet}$$

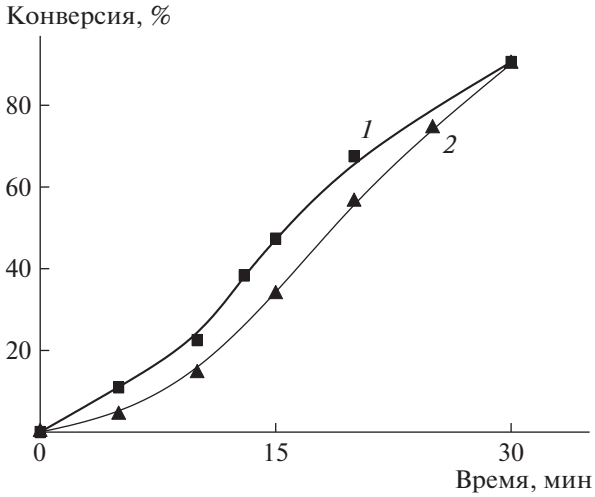


Рис. 6. Зависимость конверсии от времени при сополимеризации АК и БА в диоксане. [ДАК] = 10^{-3}, [ПАКТК] = [ПБАТК] = 10^{-2} моль/л; мольное соотношение АК : БА = 90 : 10 ; ОПЦ-агент: *1* – ПАКТК, *2* – ПБАТК. T = 80°С.

В результате многократных реакций ОПЦ продукт полимеризации при правильном выборе условий реакции [23] будет иметь структуру А-*блок*-(А/В)-*блок*-А или А–(А/В)–S–C(=S)–S–(А/В)–А.

На основании полученных выше данных можно ожидать, что при использовании обоих типов ОПЦ-агентов (ПАКТК и ПБАТК) в сополимеризации АК и БА будут образовываться блок-статистические сополимеры с узким ММР.

Зависимости конверсии от времени для сополимеризации АК и БА с участием ПАКТК и ПБАТК приведены на рис. 6. Видно, что сополимеризация в выбранных условиях протекает с достаточно высокой скоростью и предельные конверсии (~90%) достигаются в течение получаса. Природа полимерного ОПЦ-агента заметно не влияет на кинетику процесса.

Полимерные ОПЦ-агенты оказались эффективными в сополимеризации АК и БА. Как видно на рис. 7, с ростом конверсии мономеров наблюдается полное расходование введенных ОПЦ-агентов (ПАКТК и ПБАТК) и образование полимера с унимодальным ММР. В ходе полимеризации кривая ММР продукта реакции смещается в область более высоких ММ. Среднечисленная молекулярная масса образовавшихся полимеров линейно растет с увеличением конверсии мономеров, а дисперсия сохраняется достаточно низкой (рис. 8). Различия в тангенсах угла наклона зависимостей M_n от конверсии (рис. 8а), по-видимому, обусловлены погрешностью определения ММ исходных полимерных ОПЦ-агентов разной химической природы по стандартам ПММА и, как следствие, погрешностью расчета их концентрации для синтеза сополимеров.

Образование полимеров с узким ММР при использовании полимерного ОПЦ-агента позволяет заключить, что полученные продукты являются блок-сополимерами. Их состав был проанализирован методом кондуктометрического титрования, на основании которого была рассчитана суммарная доля акриловой кислоты в продукте реакции и ее содержание в сополимере, “выросшем” на полимерном ОПЦ-агенте (рис. 9). Очевидно, что на средний состав сополимеров на начальных и средних конверсиях различается за счет вклада полимерных ОПЦ-агентов – ПАКТК и ПБАТК. При этом на глубоких конверсиях средние составы продуктов сополимеризации мономерной смеси одного состава имеют близкие значения.

Однако состав “выросших” сополимеров различается. Видно, что они отличаются не только от теоретически рассчитанного состава (на основе констант сополимеризации, определенных для

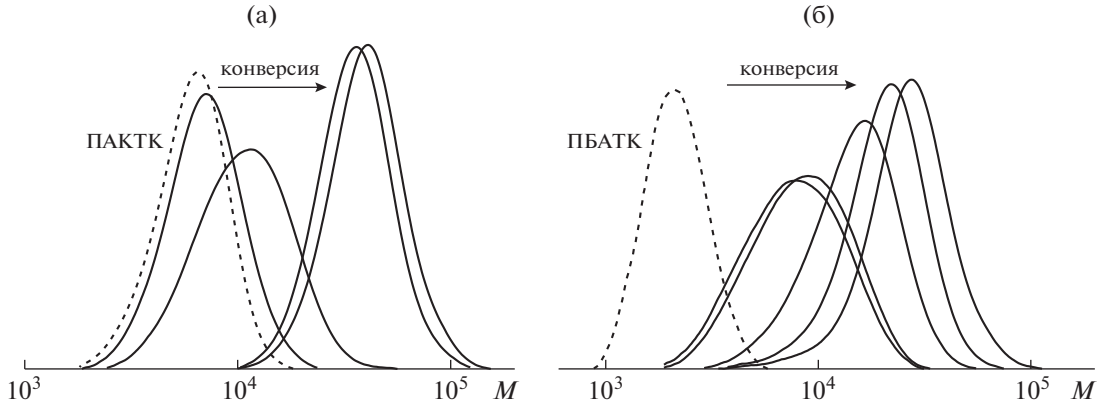


Рис. 7. Кривые ГПХ продуктов сополимеризации АК и БА в 1,4-диоксане. [ДАК] = 10^{-3}, [ПАКТК] = [ПБАТК] = = 10^{-2} моль/л; мольное соотношение АК : БА = 90 : 10; ОПЦ-агент: а – ПАКТК, б – ПБАТК. T = 80°С.

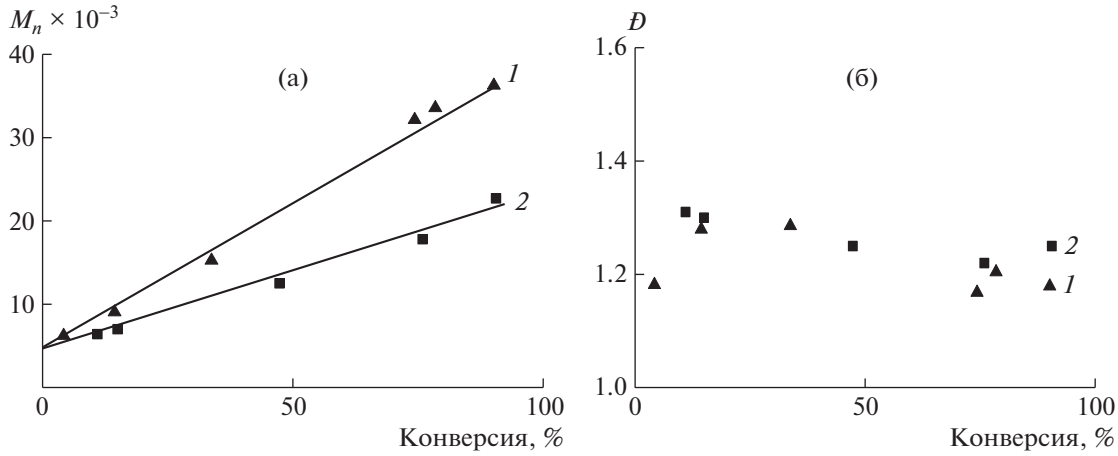


Рис. 8. Зависимости M_n (а) и Đ (б) сополимеров от конверсии мономеров, образующихся при сополимеризации АК и БА в 1,4-диоксане. [ДАК] = 10^{-3}, [ПАКТК] = [ПБАТК] = 10^{-2} моль/л, мольное соотношение АК : БА = 90 : 10, ОПЦ-агент: *1* – ПАКТК, 2 – ПБАТК. T = 80°С.

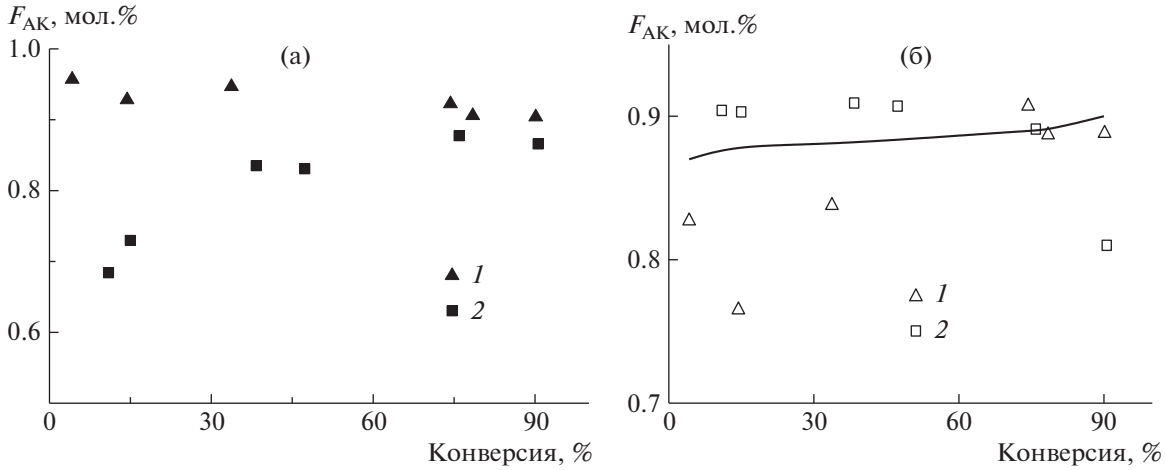


Рис. 9. Зависимости общей мольной доли звеньев АК (а) и мольной доли АК в "выросшем" сополимере (б) от конверсии мономеров для сополимеризации АК и БА под действием ПАКТК (*1*) и ПБАТК (*2*). [ДАК] = 10^{-3} моль/л, [ПАКТК] = [ПБАТК] = 10^{-2} моль/л; мольное соотношение АК : БА = 90 : 10; T = 80°С. Пояснения в тексте.

сополимеров, полученных с участием БТК), но и друг от друга. Аналогичный результат мы наблюдали ранее и в сополимеризации АК и стирола под действием гидрофильного и гидрофобного полимерного ОПЦ-агентов и связывали его с проявлением эффекта избирательной сольватации мономеров [10, 12].

На основании полученных результатов мы можем утверждать, что при использовании полимерных ОПЦ-агентов ПАКТК и ПБАТК мы получили блок-статистические сополимеры с узким ММР и разной микроструктурой цепи.

С учетом исследованных нами кинетических закономерностей мы синтезировали три сополимера с участием БТК, ПАКТК и ПБАТК из мономерной смеси, содержащей 90 мол. % акриловой кислоты. Характеристики продуктов приведены в табл. 2. Видно, что составы "выросших" сополимеров близки; все сополимеры содержат ~90 мол. % АК. Сопоставимы общие составы сополимеров, их средние ММ и дисперсия. Вместе с тем синтезированные сополимеры имеют разную микроструктуру макромолекул: сополимер 1 является статистическим сополимером (320 звеньев), в сополимере 2 статистический сополимер (390 звеньев) с обоих концов химически связан с двумя гидрофильными блоками ПАК длиной ~40 звеньев, а в сополимере 3 статистический сополимер (250 звеньев) химически связан с двумя гидрофобными блоками ПБА длиной ~10 звеньев.

Таблица 2. Состав и молекулярно-массовые характеристики сополимеров АК и БА, синтезированных с разными ОПЦ-агентами

Сополимер	ОПЦ-агент	Содержание АК*, мол. %		$M_n \times 10^{-3}$	Đ	Микроструктура
		общее	"выросшее"			
1	БТК	90.3	90.3	24.9	1.20	$-(АК/БА)_n-$
2	ПАКТК	90.4	88.8	36.3	1.18	ПАК–$(АК/БА)_n$–ПАК
3	ПБАТК	86.6	91.1	22.7	1.23	ПБА–$(АК/БА)_n$–ПБА

*Данные кондуктометрического титрования.

Рассмотрим, как влияет состав и микроструктура цепи на свойства сополимеров в твердом состоянии и в разбавленных водных растворах.

Свойства амфифильных сополимеров в твердой фазе

На рис. 10 представлены термограммы образцов сополимеров 1–3 в твердом состоянии. Появление "ступенек" на кривых зависимости теплового потока от температуры (обозначены стрелками на рис. 10) свидетельствует о расстекловывании сополимеров, температура точки перегиба соответствует температуре стеклования T_c. Для всех трех образцов на термограммах наблюдается только одна ступень с температурой стеклования +116°С (сополимеры 1 и 2) и +118°С (сополимер 3), заметно отличной от температур стеклования индивидуальных гомополимеров: ПБА (T_c ~ –55°С) и ПАК (T_c ~ +106°С) [22].

Практическое совпадение температур стеклования блок-статистических сополимеров и их статистического аналога позволяет приписать наблюдаемый температурный переход расстекловыванию блока $(АК/БА)_n$. Отсутствие на термограммах температур стеклования индивидуальных блоков ПАК (сополимер 2) и ПБА (сополимер 3) можно объяснить их малым весовым вкладом в сополимере (14–15 мас. %). В твердом состоянии эти блоки оказываются "зажаты" в матрице статистического сополимера и не могут перейти в высокоэластичное состояние до расстекловывания более массивного блока $(АК/БА)_n$.

Температура стеклования статистического блока для исследованных сополимеров, рассчитанная по уравнению Флори–Фокса $\frac{1}{T_c} = \frac{\omega_1}{T_{c,1}} + \frac{\omega_2}{T_{c,2}}$ (T_c – температура стеклования сополимера, $T_{c,1}$ и $T_{c,2}$ – температуры стеклования гомополимеров ПАК и ПБА, а ω_1 = 0.82–0.85 и ω_2 = 0.15–0.18 – массовые доли звеньев АК и БА в сополимере), находится в диапазоне 62–68°С. Расчетные значения оказываются существенно ниже, чем полученные в эксперименте. Другими словами, мы наблюдаем антипластифицирующее действие звеньев БА на звенья АК, что выражается в повышении температуры стеклования сополимера приблизительно на 10°С относительно температуры стеклования чистой ПАК. Отметим, что аналогичный эффект мы описали ранее для блок-сополимеров ПАК с ПС и ПАК с ПБА [24]. Так, для блок-сополимера $ПБА_{10200}ПАК_{2900}$ (подстрочные индексы внизу обозначают молекулярную массу соответствующих блоков), температура стеклования блока ПАК повышается до +110°С, а для блок-сополимера $ПС_{6200}ПАК_{11500}$ – до +139°С. Можно предположить, что эффект повышения температуры стеклования статистического блока АК/БА относительно чистой ПАК обусловлен усилением диполь-дипольного взаимодействия звеньев АК при понижении диэлектрической проницаемости среды в присутствии неполярных звеньев БА, вследствие чего кинетическая гибкость полимерной цепи понижается, что и выражается в повышении температуры стеклования.

На рис. 11 представлены фотографии капли воды на поверхности пленок сополимеров, образованных при высушивании их водных растворов (1–2 мас. %) на тефлоновой и стеклянной подложках. Отметим близость или полное совпаде-

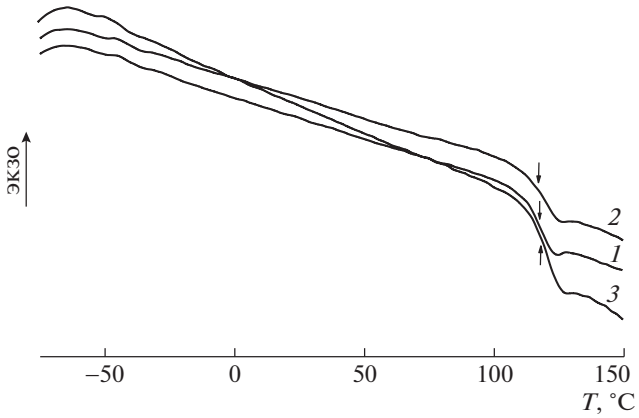


Рис. 10. Термограммы сополимеров 1–3, зарегистрированные при скорости нагревания 10 град/мин. Температура стеклования указана стрелками. Номера кривых соответствуют номерам образцов в табл. 2.

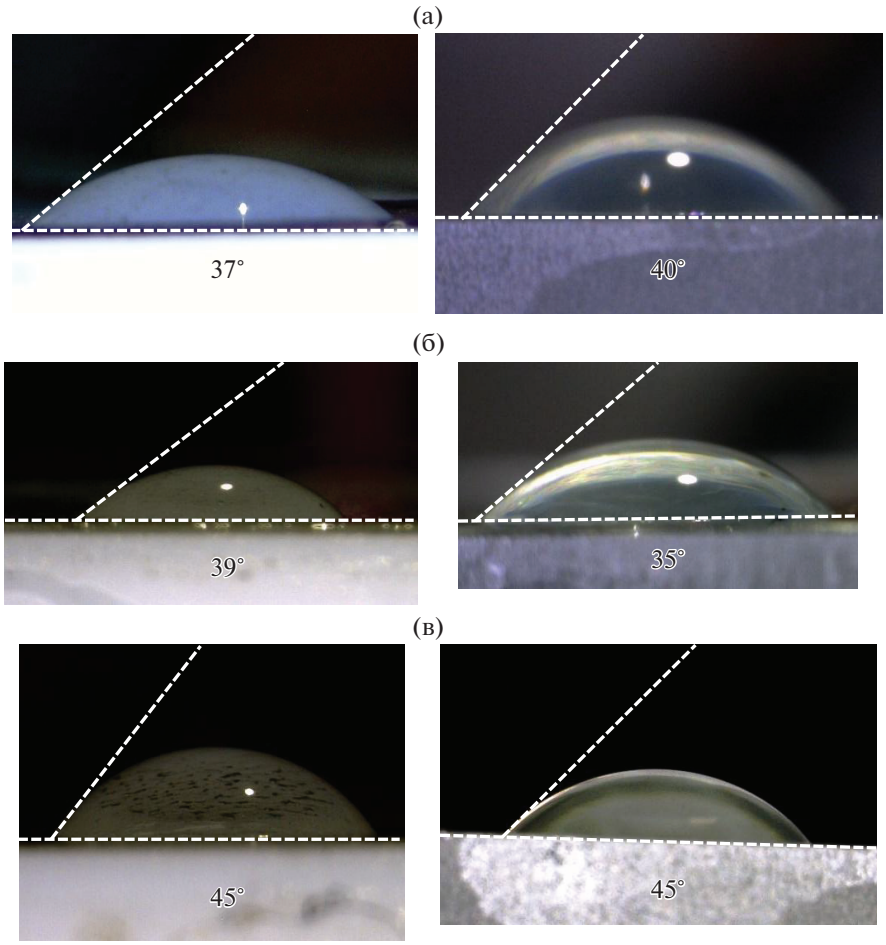


Рис. 11. Фотографии пленок сополимеров 1 (а), 2 (б) и 3 (в) с нанесенной на них каплей воды. Слева – фторопластовая подложка, справа – стеклянная. Значения краевых углов смачивания указаны под фотографиями.

ние значений углов смачивания для обеих подложек, что свидетельствует о хорошей адгезии сополимера к обоим типам материалов и полном покрытии сополимерной пленкой поверхности подложки. На фотографиях видно, что во всех случаях капля воды хорошо растекается по сополимерной пленке, краевые углы смачивания острые, что свидетельствует о гидрофильности пленки. Данный результат ожидаем, учитывая высокое содержание звеньев АК (87–90 мол. %) в сополимерах. Для сополимеров 1 и 2 с одинаковым общим составом краевые углы смачивания практически совпадают и составляют 35°–40°, при этом наличие или отсутствие блока ПАК на смачиваемость пленок не влияет. Для сополимера 3 эти углы больше (45°), что логично связать с увеличением общего содержания неполярных БА-звеньев в сополимере (табл. 2).

Таким образом, проведенное нами тестирование объемных и поверхностных свойств сополимеров показало их сходство со свойствами ПАК. Сополимеры гидрофильны и имеют температуру стеклования, близкую к температуре стеклования чистой ПАК. Вместе с тем, температура стеклования сополимеров выше, а сами они (в отличие от ПАК) самопроизвольно в воде не диспергируются. Иными словами, что даже небольшой процент звеньев БА может заметно менять свойства поликислоты. Логично предположить, что такое влияние будет выражено сильнее в водных средах, где “включаются” гидрофобные взаимодействия неполярных звеньев и электростатические взаимодействия диссоциирующих ионогенных звеньев. Рассмотрим данный случай более подробно.

Свойства сополимеров АК и БА в разбавленных водных растворах

Кривые числового распределения амплитуды интенсивности рассеянного света по диаметру частиц d для сополимеров 1–3 в разбавленных водных растворах при собственном pH имеют единственный максимум. Это свидетельствует о наличии в растворе только одного типа полимерных частиц. Среднечисловой диаметр частиц со-

ставил ~80 нм (сополимер 1), 4 нм (сополимер 2) и 13 нм (сополимер 3).

Об агрегативном состоянии макромолекул в том или ином растворителе можно оценочно судить по величине среднего гидродинамического диаметра частиц D_h, если сравнить его с предполагаемыми размерами гауссового или полностью развернутого макромолекулярного клубка. Размеры развернутого макромолекулярного клубка характеризуются его контурной длиной L, а размеры гауссового клубка – среднеквадратичным расстоянием между концами цепи в невозмущенном состоянии ($\langle h^2\rangle_\Theta^{1/2}$). Контурную длину цепи можно рассчитать как $L = Pl_{зв}$, где где $l_{зв}$ – длина мономерного звена, равная 0.25 нм для виниловых полимеров, P – степень полимеризации. Невозмущенные размеры сополимеров можно приблизительно оценить из эмпирического уравнения, полученного для ПАК: $\langle h^2\rangle_\Theta = 6.7 \times 2P \times l_{св}^2$, где $l_{св}$ – длина связи С–С, равная 0.154 нм [22]. При этом гидродинамический диаметр клубка в невозмущенном состоянии $(D_h)_\Theta$ можно рассчитать как $(D_h)_\Theta = 2\langle h^2\rangle_\Theta^{1/2}/(1.5\sqrt{6})$.

Для сополимера 1 значения L ~ 80 нм, $(D_h)_\Theta$ ~ ~ 5.5 нм. Экспериментально наблюдаемый эффективный гидродинамический диаметр $(D_h)_{эфф}$ ~ ~ 80 нм по порядку величины близок к контурной длине. Однако принятие относительно длинным мало заряженным гибкоцепным полимером стержнеобразной конформации представляется маловероятным. В связи с этим полученное значение эффективного гидродинамического диаметра частиц статистического сополимера АК/БА можно интерпретировать как образование межмакромолекулярных ассоциатов сополимера. Причиной ассоциации являются межцепные гидрофобные взаимодействия неполярных БА-звеньев.

Для сополимера 2 имеем L ~ 117 нм, $(D_h)_\Theta$ ~ 6.6 нм, $(D_h)_{эфф}$ ~ 4 нм. Видно, что размеры полимерных частиц сополимера 2 по порядку величины близки к размерам индивидуальных клубков, т.е. блок-статистический сополимер ПАК–(АК/БА)–ПАК в водных растворах диспергирован до уровня отдельных макромолекул.

Наконец, для сополимера 3 получаем следующие значения: L ~ 70 нм, $(D_h)_\Theta$ ~ 5.1 нм, $(D_h)_{эфф}$ ~ ~ 13 нм. Размеры полимерных частиц в этом случае нельзя отнести ни к индивидуальным клубкам, ни к ассоциатам. Учитывая наличие двух ПБА-блоков и склонность амфифильных блок-сополимеров к мицеллообразованию [8, 25], логично предположить образование мицелл с ПБА-ядром и амфифильной АК/БА-короной.

Такими образом, сополимеры 1–3 близкого состава демонстрируют различное агрегативное поведение при диспергировании в воде: образование индивидуальных клубков ПАК–(АК/БА)–ПАК, мицелл ПБА–(АК/БА)–ПБА или больших межмакромолекулярных ассоциатов (АК/БА). Подобные расхождения обусловлены различием в микроструктуре изучаемых сополимеров. Наличие двух концевых гидрофильных блоков ПАК стабилизирует конформацию клубка и предотвращает межмакромолекулярную ассоциацию, а присутствие двух концевых гидрофобных блоков ПБА "направляет" эту ассоциацию по пути образования полимерных мицелл.

Рассмотрим, как влияют различия в агрегативном состоянии сополимеров на их дисперсионную устойчивость при изменении термодинамического качества растворителя. Термодинамическое качество растворителя по отношению к звеньям АК можно улучшать подщелачиванием, а ухудшать – подкислением раствора. Фазовое поведение растворов сополимеров анализировали методом турбидиметрического титрования 0.1 М водным раствором NaOH или 0.1 М водным раствором HCl. Введение щелочи ионизирует звенья АК, улучшает термодинамическое качество растворителя по отношению к сополимерам и повышает их дисперсионную устойчивость, что выражается в неизменности или уменьшении оптической плотности растворов при повышении pH.

Введение HCl, наоборот, подавляет диссоциацию звеньев АК и ухудшает термодинамическое качество растворителя. На рис. 12 приведены зависимости мутности τ водных растворов сополимеров от объемной доли 0.1 М HCl φ. Видно, что для всех сополимеров мутность среды монотонно нарастает, что свидетельствует о прогрессирующей потере сополимерами дисперсионной устойчивости и выделении полимерных частиц в концентрированную фазу. При этом в широком интервале изменения значений φ мутность изменяется следующим образом: τ (сополимер 1) > τ (сополимер 3) > τ (сополимер 2), которое отражает разницу в средних размерах выделяющихся частиц новой фазы (чем больше размеры, тем больше мутность) и хорошо коррелирует с наблюдаемым различием в гидродинамических размерах частиц сополимеров при собственном pH.

Различия в микроструктуре и агрегативном состоянии сополимеров могут проявиться в различном характере кислотной диссоциации их макромолекул, так как локальное окружение карбоксильных групп и их локальная концентрация в частицах будут различны. На рисунке 13а представлены кривые потенциометрического титрования сополимеров раствором NaOH в координатах pH от степени диссоциации α. Для сравнения представлена также кривая потенциометрического титрования ПАКТК. Полученные зависимости были использованы для оценки эффективных

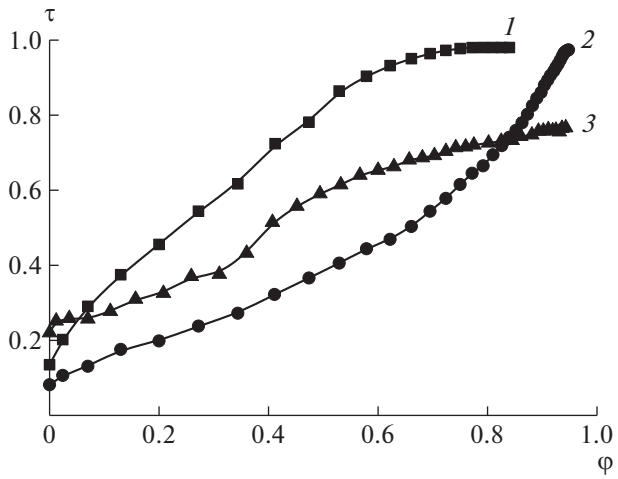


Рис. 12. Зависимость мутности τ водных растворов сополимеров 1–3 от объемной доли 0.1 М водного раствора HCl φ. Номера кривых соответствуют номерам образцов в табл. 2.

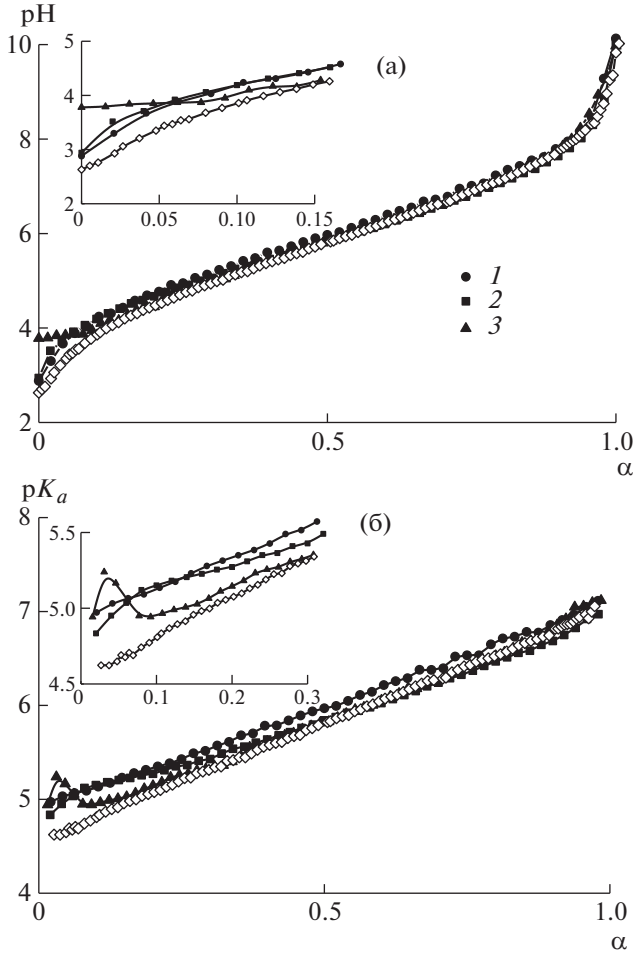


Рис. 13. Кривые титрования водных растворов сополимеров (а) и зависимости pK от степени диссоциации α (б). Номера кривых соответствуют номерам образцов в табл. 2. Светлые точки – ПАКТК. Пояснения в тексте.

констант кислотной диссоциации карбоксильных групп pK_a (рис. 13б).

Видно, что в области $\alpha < 0.3$ зависимости pK_a от α для сополимеров лежат выше соответствующей зависимости для ПАКТК. Для определения характеристической константы pK_0, отвечающей ионизации первого протона, зависимости pK_a от α экстраполировали на нулевую степень ионизации. Значения pK_0 составили 4.9, 4.8 и 4.8 для сополимеров 1, 2 и 3 соответственно, и 4.5 для ПАКТК. Полученный результат свидетельствует о том, что сополимерные кислоты являются более слабыми поликислотами по сравнению с чистой ПАК. Причиной ослабления силы кислот может быть эффект понижения локальной диэлектрической проницаемости полимерных частиц за счет присутствия неполярных звеньев БА.

В отличие от практически линейной зависимости pK_a от α для ПАКТК и сополимера 1, зависимость pK_a от α для сополимера 2 в области $0 < \alpha < 0.2$ возрастает немонотонно. Еще более отчетливо вогнутый характер кривой pK_a от α выражен для сополимера 3 в области $0 < \alpha < 0.1$. Немонотонный характер зависимости pK_a от α хорошо известен для поликислот со вторичной структурой, например, полиметакриловой [26–28] или полиглутаминовой [29, 30] и свидетельствует о протекании конформационного перехода при ионизации поликислоты. Так, для полиметакриловой кислоты это переход из компактной конформации, стабилизированной гидрофобными взаимодействиями метильных групп и водородным связыванием карбоксильных групп, в клубок [26–28].

Логично предположить, что для сополимера 2 мы также имеем дело с конформационным переходом из компактной конформации в клубок при ионизации. Компактизация клубка при низких α может быть обусловлена внутримолекулярными гидрофобными взаимодействиями бутилакрилатных звеньев. Ионизация поликислоты приводит к росту электростатической энергии отталкивания карбоксильных групп, что сопровождается разрушением компактной конформации. В случае сополимера 1 преобладает межцепная ассоциация бутилакрилатных звеньев, поэтому компатизации клубков не происходит.

Для сополимера 3 при низких α имеет место компактизация блоков АК/БА в короне мицеллы как следствие гидрофобной ассоциации звеньев БА. Результатом такой компатизации является образование мицелл с поджатой АК/БА короной. Подобные мицеллы описаны нами ранее в рабо-

те [9], в которой продемонстрировано, что увеличение содержания заряженных звеньев выше определенного порогового значения приводит к “скачкообразному” разворачиванию короны и разрушению ее компактной конформации. Логично предположить, что в нашем случае такой конформационный переход имеет место при ионизации звеньев АК в процессе титрования.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведенные в работе исследования показали, что метод ОПЦ-полимеризации может быть эффективным средством направленного введения гидрофобных звеньев в полиэлектролитную цепочку. Используя низкомолекулярный ОПЦ-агент (БТК) или полимерный ОПЦ-агент (ПАКТК или ПБАТК), можно варьировать процентное содержание гидрофобных звеньев и характер их распределения (статистические или блок-статистические сополимеры с концевыми ионогенными или малополярными блоками заданной длины). Такие сополимеры близкого среднего состава имеют сходные свойства в объеме или на поверхности твердой фазы (температуру стеклования, смачиваемость и т.д.), однако при диспергировании в водных средах их агрегативное поведение и характер диссоциации электролитных звеньев различаются. Предложенный нами синтетический подход позволяет регулировать поведение гидрофобно модифицированных полиэлектролитов в водных средах, что может открыть новые области практического применения для широко известных и массово выпускаемых полиэлектролитов типа ПАК.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 17-03-00131а).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Nagasawa M.* Physical Chemistry of Polyelectrolyte Solutions. Malden: Wiley, 2015.
2. Polyelectrolytes: Thermodynamics and Rheology / Ed. by *P.M. Visakh, O. Bayraktar, G.A. Pico*. Berlin: Springer, 2014.
3. Polyelectrolyte Complexes in the Dispersed and Solid State II: Application Aspects / Ed. by *M. Muller*. Berlin: Springer, 2014.
4. *Zezin A.B., Mikheikin S.V., Rogacheva V.B., Zansokhova M.F., Sybachin A.V., Yaroslavov A.A.* // Adv. Colloid Int. Sci. 2015. V. 226. Pt A. P. 17.
5. *Kotz J., Kosmella S., Beitz T.* // Prog. Polym. Sci. 2001. V. 26. № 8. P. 1199.
6. *Raffa P., Wever D.A.Z., Picchioni F., Broekhuis A.A.* // Chem. Rev. 2015. V. 115. № 16. P. 8504.
7. *Pedley A.M., Higgins J.S., Peiffer D.G., Rennie A.R.* // Macromolecules. 1990. V. 23. № 9. P. 2494.
8. *Borisov O.V., Zhulina E.B., Leermakers F.A.M., Muller A.H.E.* // Adv. Polym. Sci. 2011. V. 241. P. 57.
9. *Lysenko E.A., Kulebyakina A.I., Chelushkin P.S., Rumyantsev A.M., Kramarenko E.Yu., Zezin A.B.* // Langmuir. 2012. V. 28. № 49. P. 17108.
10. *Vishnevetskii D.V., Plutalova A.V., Yulusov V.V., Zotova O.S., Chernikova E.V., Zaitsev S.D.* // Polymer Science B. 2015. V. 57. № 3. P. 197.
11. *Serkhacheva N.S., Smirnov O.I., Tolkachev A.V., Prokopov N.I., Plutalova A.V., Chernikova E.V., Kozhunova E.Yu., Khokhlov A.R.* // RSC Adv. 2017. V. 7. P. 24522.
12. *Chernikova E.V., Zaitsev S.D., Plutalova A.V., Mineeva K.O., Zotova O.S., Vishnevetsky D.V.* // RSC Adv. 2018. V. 8. P. 14300.
13. *Grigoreva A., Polozov E., Zaitsev S.* // Colloid Polym. Sci. 2019. V. 297. № 11–12. P. 1423.
14. *Chernikova E.V., Terpugova P.S., Garina E.S., Golubev V.B.* // Polymer Science A. 2007. V. 49. № 2. P. 108.
15. *Chernikova E., Morozov A., Leonova E., Garina E., Golubev V., Bui Ch., Charleux B.* // Macromolecules. 2004. V. 37. P. 6329.
16. *Chernikova E.V., Terpugova P.S., Trifilov M.Yu., Garina E.S., Golubev V.B., Sivtsov E.V.* // Polymer Science A. 2009. V. 51. № 6. P. 658.
17. *Egorova E.A., Zubov V.P., Bakeeva I.V., Chernikova E.V., Litmanovich E.A.*// Polymer Science A. 2013. V. 55. № 9. P. 519.
18. *Chernikova E.V., Plutalova A.V., Mineeva K.O., Nasimova I.R., Kozhunova E.Yu., Bol’shakova A.V., Tolkachev A.V., Serkhacheva N.S., Zaitsev S.D., Prokopov N.I., Zezin A.B.* // Polymer Science B. 2015. V. 57. № 6. P. 547.
19. *Chernikova E.V., Serkhacheva N.S., Smirnov O.I., Prokopov N.I., Plutalova A.V., Lysenko E.A., Kozhunova E.Yu.* // Polymer Science B. 2016. V. 58. № 6. P. 629.
20. *Serkhacheva N., Prokopov N., Chernikova E., Kozhunova E., Lebedeva O., Borisov O.* // Polym. Int. 2019. V. 68. P. 1303.
21. *Семчиков Ю.Д., Смирнова Л.А.* // Высокомолек. соед. Б. 1999. Т. 41. № 4. С. 734.
22. Polymer Handbook / Ed. by *J. Brandrup, E.H. Immergut, E.A. Grulke*. New York: Wiley, 1999.
23. *Chernikova E.V., Sivtsov E.V.* // Polymer Science B. 2017. V. 59. № 2. P. 93.
24. *Vishnevetski D.V., Lysenko E.A., Plutalova A.V., Chernikova E.V.* // Polymer Science A. 2016. V. 58. № 1. P. 1.
25. *Reiss G.* // Prog. Polym. Sci. 2003. V. 28. № 7. P. 1107.
26. *Бирштейн Т.М., Ануфриева Е.В., Некрасова Т.Н., Птицын О.Б., Шевелева Т.В.* // Высокомолек. соед. А. 1965. Т. 7. № 2. С. 372.
27. *Mandel M., Leyte J.C., Stadhouder M.G.* // J. Phys. Chem., 1967. V. 71. № 3. P. 603.
28. *Ruiz-Perez L., Pryke A., Sommer M., Battaglia G., Soutar I., Swanson L., Geoghegan M.* // Macromolecules. 2008. V. 41. № 6. P. 2203.
29. *Bychkova V.E., Ptisyn O.B., Barskaya T.V.* // Biopolymers. 1971. V.10. № 11. P. 2161.
30. *Godec A., Skerjanc J.* // J. Phys. Chem. B. 2005. V. 109. № 27. P. 13363.