ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ. Серия Б, 2020, том 62, № 6, с. 436-446

_____ ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ _____ ПОЛИМЕРЫ

УДК 541.64:547(538.141+391.1)

СИНТЕЗ АМФИФИЛЬНЫХ СОПОЛИМЕРОВ АКРИЛОВОЙ КИСЛОТЫ И СТИРОЛА ЗАДАННОЙ МИКРОСТРУКТУРЫ И ИХ СВОЙСТВА

© 2020 г. К. О. Минеева^{*a*}, Н. И. Осипова^{*b*}, С. Д. Зайцев^{*c*}, А. В. Плуталова^{*a*}, Е. И. Меденцева^{*a*}, Н. С. Серхачева^{*b*}, Е. А. Лысенко^{*a*}, Е. В. Черникова^{*a*,*}

^а Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова. Химический факультет 119991 Москва, Ленинские горы, 1, стр. 3, Россия ^b МИРЭА—Российский технологический университет, Институт тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова 119571 Москва, пр. Вернадского, 86, 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 06.07.2020 г. После доработки 17.07.2020 г. Принята к публикации 03.08.2020 г.

Рассмотрены закономерности контролируемого синтеза амфифильных сополимеров стирола и акриловой кислоты в растворе 1,4-диоксана под действием дитиобензоата и тритиокарбонатов в качестве агентов обратимой передачи цепи. Исследовано влияние общего состава и микроструктуры цепи на дисперсионную устойчивость и гидродинамические размеры полимерных частиц сополимеров, содержащих от 40 до 90 мол. % звеньев акриловой кислоты. Показано, что в разбавленных водных средах статистические сополимеры диспергируются до индивидуальных компактизированных клубков вследствие внутрицепной гидрофобной ассоциации стирольных звеньев. Присоединение к такому сополимеру двух блоков полиакриловой кислоты улучшает его диспергируемость в воде, а присоединение двух блоков полистирола делает его не растворимым в воде из-за межцепной ассоциации полистирольных звеньев. Синтезированные сополимеры обладают поверхностной активностью, а при нанесении на гидрофильную стеклянную поверхность умеренно гидрофобизируют ее. В целом данный синтетический подход открывает широкие перспективы получения большого ассортимента новых полимерных макромолекул с разными свойствами из одной пары традиционных мономеров.

DOI: 10.31857/S230811392006008X

введение

Амфифильные сополимеры стирола и акриловой кислоты (**AK**) разной микроструктуры представляют интерес как адсорбенты, пенопласты, лакокрасочные материалы, способные к образованию трехмерной сетчатой структуры при высыхании, наноконтейнеры и т.д. Статистические сополимеры стирола и АК традиционно получают радикальной сополимеризацией, а блочные и градиентные — радикальной полимеризацией с обратимой деактивацией цепи или "живой" анионной полимеризацией, используя в ряде случаев в качестве сомономеров эфиры акриловой кислоты [1–11].

Следует отметить, что состав сополимера стирола и АК, образующегося в радикальной полимеризации из мономерной смеси одного состава, но в разных условиях, зависит от ряда факторов: способности растворителя образовывать водородные связи с карбоксильными группами и конкурировать с димеризацией АК, полярности растворителя, гомогенности реакционной среды, концентрации инициатора и агента передачи цепи [12–18]. Так, при сополимеризации в массе $r_{AK} = 0.08-0.15$ и $r_{стирол} = 0.21-0.25$ [1, 11], в растворе полярного растворителя ДМФА $r_{AK} = 0.05-$ 0.08 и $r_{стирол} = 0.85-1.60$ [4–6, 19], в малополярных и неполярных средах (бензоле и 1,4-диоксане) $r_{AK} = 0.13-0.27$ и $r_{стирол} = 0.25-0.72$ [6, 20, 21].

Известны разные причины изменения относительной активности мономеров в полимеризации разнополярных мономеров, которые подробно описаны в обзоре [12, 22]. Влияние полярности растворителя на состав сополимера часто связывают с проявлением эффекта избирательной сольватации, впервые описанного в 1970–1980-х гг. [13, 15]. В этом случае состав сополимеров, образующихся на начальных конверсиях в средах разной полярности, различается, а микроструктура сополимеров одинакового среднего состава, полученных из мономерных смесей разного состава в различных растворителях, одинаковая. Эффект избирательной сольватации основан на том, что молекулы растворителя избирательно взаимодействуют с молекулами одного из мономеров, вытесняя их из области макромолекулярных клубков, содержащих активные центры. Это приводит к изменению локальной концентрации мономеров вблизи активного центра по сравнению с их средней концентрацией в объеме. Однако истинная активность мономеров не зависит от природы растворителя [13].

Эффект избирательной сольватации характерен не только для классической гомогенной радикальной сополимеризации стирола и АК. но и для радикальной сополимеризации с обратимой деактивацией цепи, а также радикальной сополимеризации, вызывающей фазовое разделение [23-27]. Недавно был обнаружен необычный вариант реализации эффекта избирательной сольватации для этой мономерной пары, когда используется "живой" полимер, специфически сорбирующий один из мономеров [23]. Такое явление вначале наблюдали в малополярном 1,4-диоксане в условиях обратимого ингибирования при использовании нитроксильного аддукта полиакриловой кислоты (ПАК), а затем в полярном ДМФА при сополимеризации в присутствии дитиобензоатов и тритиокарбонатов на основе полистирола и ПАК [26, 27]. В первом случае $r_{AK} = 0.94$ и $r_{стирол} = 0.17$, а во вто-ром $- r_{AK} = 0.08$, $r_{стирол} = 3.0-3.5$ для ПАК и $r_{AK} = 3.3$, $r_{стирол} = 0.72$ для ПС.

Ранее мы провели подробное исследование закономерностей сополимеризации стирола и АК в ДМФА в условиях полимеризации с обратимой передачей цепи (ОПЦ) и показали влияние природы ОПЦ-агента и степени полимеризации полимерных ОПЦ-агентов на состав сополимеров [27]. Цель настоящей работы – показать общность наблюдаемых явлений в малополярном растворителе 1,4-диоксане. Мы полагаем, что явление "тонкой" настройки состава сополимера путем использования растворителей разной полярности и ОПЦ-агентов различной природы и ММ может иметь практическое значение для получения сополимеров заданной микроструктуры. На примере этой хорошо известной мономерной пары мы показали влияние строения макромолекулярной цепи на свойства таких сополимеров.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Акриловую кислоту и стирол фирмы "Aldrich", 1,4-диоксан фирмы "Acros" перед использованием перегоняли. ДАК дважды перекристаллизовывали из этанола и сушили в вакууме до постоянной массы. Дибензилтритиокарбонат (**БТК**) и бензилдитиобензоат (**БТБ**) синтезировали по известным методикам и охарактеризовывали методом ЯМР, как описано ранее [28, 29].

Полимерные ОПШ-агенты, содержащие тритиокарбонатную группу, получали по следующей методике. Рассчитанное количество ДАК (10-3 моль/л для полимеризации АК и 10⁻² моль/л для полимеризации стирола), 10⁻¹ моль/л БТК растворяли в свежеперегнанном мономере (стирола или АК). Реакционные смеси переносили в ампулы, подсоединяли к вакуумной установке, дегазировали до остаточного давления 5×10^{-3} мм рт. ст. путем повторения шиклов замораживания-размораживания, затем отпаивали. Полимеризацию проводили при 80°С до предельных конверсий мономера. Ампулы вскрывали, реакционные смеси разбавляли бензолом (в случае стирола) или 1,4диоксаном (в случае АК) и сушили лиофильно. По данным ГПХ, для поли(стирол)тритиокарбоната (ПСТК) $M_n = 1.9 \times 10^3$, D = 1.19, для полиакриловой кислоты тритиокарбоната (ПАКТК) $M_n = 8.9 \times 10^3, D = 1.34.$

Синтез сополимеров стирола и АК осуществляли из мономерных смесей с мольным соотношением мономеров от 0 до 100%. ДАК (10⁻³ моль/л) и ОПЦ-агент (БТК, БТБ, ПСТК или ПАКТК) растворяли в смеси мономеров и 1,4-диоксана. Смеси готовили как описано выше и полимеризовали при 80°С в течение заданного времени. Для оценки констант сополимеризации время полимеризации выбирали таким образом, чтобы суммарная конверсия мономеров не превышала 10%. По окончании реакции сополимеры выделяли лиофильно. Конверсию мономеров определяли гравиметрически; при использовании полимерных ОПЦ-агентов в расчетах учитывали вклад полимерного ОПЦ-агента.

Молекулярно-массовые характеристики сополимеров, полученных с участием тритиокарбонатов, изучали 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 $(M = (5 \times 10^2) - (1 \times 10^7))$, оборудованном дифференциальным рефрактометром. Сополимеры, синтезированные с участием БТБ, анализировали в ТГФ при 40°С на жидкостном хроматографе "Shimadzu" с колонками, наполненными полистирольным гелем с размерами пор 10^5 и 10^4 Å; в качестве детектора использовали дифференциальный рефрактометр. Для калибровки применяли узкодисперсные стандарты ПММА. Сополимеры стирола и АК предварительно метилировали триметилсилилдиазометаном или диазометаном.

Состав сополимеров определяли методом кондуктометрического титрования с помощью высо-

Nº 6

2020

кочастотного 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.

Турбидиметрическое титрование проводили с помощью фотометра "КФК-3-01-ЗОМС". Для проведения измерений навеску сополимера растворяли в 1,4-диоксане, концентрация раствора 0.5 мас. %. Титровали 0.1 н водным раствором HCl при 25°С при длине волны 579.6 нм. В ячейку сравнения помещали кювету с 1,4-диоксаном.

Для приготовления водных дисперсий сополимеров навеску образца растворяли в ДМФА для получения раствора с концентрацией полимера 30 г/л. Затем разбавляли раствор дистиллированной водой в ~ 3 раза, добавляя воду по каплям при непрерывном перемешивании, и оставляли перемешиваться в течение 1 суток. Полученную дисперсию помещали в диализные мешки и диализовали против воды в течение 72 ч, периодически меняя воду. После диализа дисперсию концентрировали, частично упаривая воду на роторном испарителе. Для определения концентрации полимера отбирали небольшое количество дисперсии заданного объема, взвешивали, полимер выделяли лиофильным высушиванием и взвешивали.

Поверхностное натяжение на границе водная фаза—воздух изучали методом отрыва кольца дю Нуи на тензиометре серии K100MK2 фирмы "KRUSS" (Германия).

Для оценки краевых углов смачивания водные дисперсии сополимеров (3 мас. %) наносили тонким ровным слоем на стеклянную подложку. Подложки с нанесенным раствором высушивали с помощью влагометра "Axis AGS-200" до постоянной массы и охлаждали до комнатной температуры. Микрофотографии делали с помощью видеокамеры с микроскопом "Dino-Lite Digital Miсгоscope AM-411T". Используя шприц с тонкой иглой, на подложку с полимерным покрытием наносили каплю воды. Полученные снимки обрабатывали с помощью программного обеспечения "DinoCapture 2.0".

Средний диаметр частиц 0.5 мас. % водных дисперсий сополимеров измеряли на лазерном анализаторе "Malvern Zetasizer NanoZS" в автоматическом режиме под углом 90° при постоянной температуре 25°С, результаты обрабатывали с использованием программного обеспечения производителя.



Рис. 1. Зависимости конверсии (а) и $\ln([M]_0/[M])$ (б) от времени при сополимеризации стирола и AK в 1,4диоксане под действием БТК (*1*, *2*) или БТБ (*3*, *4*) и ДАК. Мольное соотношение AK : 1,4-диоксан = 1 : 3 (*1*, *3*, *4*) и 1 : 6 (*2*); [ДАК] = 10^{-3} моль/л; [БТК]₀ = = [БТБ]₀ = 6×10^{-3} моль/л; *T* = 80° C; $f_{AK} = 0.5$ (*1*. *2*), 0.15 (*3*) и 0.85 (*4*).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Синтез сополимеров стирола и акриловой кислоты

Сополимеризация в присутствии низкомолекулярных ОПЦ-агентов. Сополимеризацию стирола и акриловой кислоты проводили в растворе 1,4диоксана при 80° С при мольном отношении [AK] : : [1,4-диоксан] = 1 : 3 и 1 : 6 в присутствии БТК и БТБ. Скорость сополимеризации с участием БТБ заметно ниже, чем в случае БТК (рис. 1). Аналогичный результат, обусловленный более высокой стабильностью дитиобензоатного интермедиата, мы наблюдали ранее и для полярного растворителя ДМФА [27]. Скорость сополимеризации практически не зависит от молярного отношения мономеров и от их суммарной концентрации. Ранее



Рис. 2. Нормированные к единичной площади кривые ГПХ сополимеров АК и стирола, полученных в присутствии БТК. Мольное соотношение АК : 1,4-диоксан = 1 : 3, [ДАК]₀ = 10^{-3} моль/л, [БТК]₀ = [БТБ]₀ = $= 6 \times 10^{-3}$ моль/л, $T = 80^{\circ}$ С, $f_{AK} = 0.5$.

мы показали, что в полярном растворителе ДМФА повышение содержания АК в мономерной смеси приводит к росту скорости сополимеризации [26]. Напротив, при сополимеризации в 1,4-диоксане в присутствии нитроксильного радикала SG-1 кинетические закономерности близки к обнаруженным в нашей работе [19]. В общем случае скорость сополимеризации R_p зависит от концентрации активных центров и мономеров, а также от средней константы скорости роста $\langle k_p \rangle$ [30]:

$$\langle k_{\rm p} \rangle = \frac{r_{\rm AK} f_{\rm AK}^2 + 2 f_{\rm AK} f_{\rm стирол} + r_{\rm стирол} f_{\rm стирол}^2}{r_{\rm AK} \frac{f_{\rm AK}}{k_{\rm p, стирол}} + r_{\rm стирол} \frac{f_{\rm стирол}}{k_{\rm p, AK}}},$$

где f_{AK} и $f_{cтирол}$ — мольные доли AK и стирола в мономерной смеси, $k_{p, AK}$ и $k_{p, стирол}$ — константы скорости роста гомополимеризации AK и стирола.

Причинами разных кинетических закономерностей в средах разной полярности могут быть изменение константы скорости гомополимеризации акриловой кислоты за счет перехода от димеров карбоновых кислот, существующих в 1,4-диоксане, к Н-комплексам растворителя (ДМФА) и АК, а также перераспределение концентраций мономеров и растворителя, в результате чего локальная концентрация мономеров возле активного центра отличается от средней по объему.

Анализ молекулярно-массовых характеристик сополимеров (рис. 2, 3) показал, что сополимеризация в исследованных системах протекает по ОПЦ-механизму. Действительно, независимо от природы ОПЦ-агента кривые ГПХ сополимеров, полученных на разных конверсиях, смещаются в



Рис. 3. Зависимости M_n (а) и дисперсности \mathcal{D} (б) сополимеров стирола и AK, полученных при 80°С в присутствии БТК (1, 2) и БТБ (3, 4), от конверсии мономеров. Мольное соотношение AK : 1,4-диоксан = = 1 : 3 (1, 3, 4) и 1 : 6 (2); [ДАК]₀ = 10⁻³ моль/л; [БТК]₀ = = [БТБ]₀ = 6 × 10⁻³ моль/л; f_{AK} = 0.5 (1, 2), 0.15 (3), и 0.85 (4).

область более высоких ММ с увеличением конверсии мономеров. Среднечисленная ММ сополимеров М_n линейно растет с увеличением конверсии мономеров и пропорциональна начальной концентрации мономеров, что характерно для ОПЦ-процесса. Сделать вывод о влиянии БТБ на молекулярно-массовые характеристики сополимеров сложно, поскольку для анализа использовали разные элюенты (ТГФ в случае БТБ (рис. 3a, прямая 1) и ДМФА (прямые 2-4) в случае тритиокарбонатов), в которых гидродинамическое поведение полимерных стандартов и сополимеров отличается. ГПХ – это относительный метод, и для сравнительного анализа ММ сополимеров его можно применять, когда коэффициенты уравнения Марка-Куна-Хаувинка для полимерных стандартов и сополимеров очень близ-

2020

Nº 6



Рис. 4. Диаграмма состава сополимеров стирола и АК, полученных при концентрации БТК 6×10^{-3} (*I*), 10^{-2} (*2*) и 10^{-1} моль/л (*3*) и БТБ 6×10^{-3} моль/л (*4*).

кие. Так, константы K и α в уравнении Марка– Куна–Хаувинка в ТГФ составляют 11 × 10⁻³ и 0.725 для ПС, 7.5 × 10⁻³ и 0.72 для ПММА, а в ДМФА – 31.8 × 10⁻³ и 0.603 для ПС, 17 × 10⁻³ и 0.75 для ПММА [31]. Это приводит к тому, что для образцов, полученных при одинаковых концентрациях мономеров и ОПЦ-агентов, но проанализированных в разных растворителях, тангенс угла наклона зависимостей *3* и *4* на рис. За отличается от тангенса прямой *1*.

Дисперсность D сополимеров по MM практически не изменяется в ходе сополимеризации и составляет 1.3–1.4 для образцов, полученных в присутствии БТК, и 1.1–1.25 для образцов, синтезированных с участием БТБ (рис. 36).

В полимеризации с обратимой деактивацией цепи рост цепи происходит ступенчато, и на ранних конверсиях образуются олигомерные продукты. Реакционная способность олигомерных радикалов в полимеризации может отличаться от активности полимерных радикалов [12, 22]. Действительно, как видно на рис. 4, при фиксированном составе мономерной смеси мольная доля АК в сополимере, образующемся при конверсии менее 10%, зависит от концентрации БТК (кривые 1-3). При увеличении концентрации БТК, т.е. уменьшении ММ сополимера, доля АК в сополимере уменьшается; например, для f_{AK} = $= 0.7 F_{AK} = 0.68$ и 0.3 при [БТК]₀ $= 6 \times 10^{-3}$ и 10⁻¹ моль/л соответственно. Константы сополимеризации, рассчитанные из приведенных данных, составляют $r_{AK} = 0.23 \pm 0.05$, $r_{cтирол} = 0.32 \pm 0.03$ при [БТК]₀ = 6×10^{-3} моль/л и $r_{AK} = 0.01 \pm 0.04$, $r_{\rm стирол} = 0.26 \pm 0.01$ при [БТК] $_0 = 10^{-2}$ моль/л. В малополярных растворителях непредельная кислота существует в димеризованной форме за счет во-



Рис. 5. Зависимость мольной доли АК в сополимере от конверсии при сополимеризации эквимолярной смеси стирола и АК. Мольное соотношение АК : 1,4диоксан = 1 : 3 (1, 3) и 1 : 6 (2); [ДАК]₀ = 10^{-3} моль/л; [БТК]₀ = [БТБ]₀ = 6 × 10^{-3} моль/л; f_{AK} = 0.15 (1), 0.5 (2) и 0.85 (3). ОПЦ-агент БТБ (1, 3) и БТК (2). Теоретически рассчитанный состав обозначен линией.

дородной связи карбоксильных групп и обладает более высокой реакционной способностью, чем в растворе полярного растворителя [32]. В результате разница в относительной активности АК и стирола меньше, чем в случае полярного ДМФА, образующего Н-комплекс с АК. Это коррелирует с литературными данными, полученными в классической радикальной сополимеризации стирола и АК и сополимеризации под действием нитроксила [19, 21].

При использовании БТБ тенденции те же, и константы сополимеризации при $[БТБ]_0 = 6 \times 10^{-3}$ моль/л составляют $r_{AK} = 0.22 \pm 0.01$ и $r_{стирол} = 0.56 \pm 0.01$. Однако наблюдается небольшое изменение относительной реакционной способности мономеров при замене БТК на БТБ. Ранее такой же эффект мы наблюдали в полярном растворителе ДМФА [27]. Причина этого явления не ясна и можно предположить, что оно связано с различием в значениях констант скоростей присоединения макрорадикалов с концевым звеном АК и стирола к ОПЦ-агенту (БТБ и БТК) и фрагментации образующихся интермедиатов.

Конверсионное изменение состава сополимеров, полученных в присутствии БТК и БТБ из мономерных смесей разного состава, удовлетворительно согласуется с теоретически рассчитанным на основании определенных значений констант сополимеризации (рис. 5).

Сополимеризация в присутствии полимерных ОПЦ-агентов. Полимерные ОПЦ-агенты ПСТК



Рис. 6. Зависимость конверсии от времени при сополимеризации эквимолярной смеси стирола и АК. Мольное соотношение AK : 1,4-диоксан = 1 : 6, [ДАК] = = 10^{-3} моль/л, [ОПЦ]₀ = 6 × 10^{-3} моль/л, $T = 80^{\circ}$ С, ОПЦ-агент: ПСТК (1) и ПАКТК (2).

и ПАКТК, содержащие внутри цепи тритиокарбонатную группу, имеют ограниченную растворимость в реакционной смеси. В данном случае для экспериментов использовали мольное отношение АК и 1,4-диоксан, равное 1 : 6. Природа полимерного ОПЦ-агента не влияет на скорость сополимеризации стирола и АК (рис. 6).

Полимерные ОПЦ-агенты оказались эффективными в сополимеризации стирола и АК: ММР продуктов сополимеризации унимодальное, с ростом конверсии мономеров кривые ММР последовательно смещаются в область высоких ММ, что характерно для ОПЦ-процессов (рис. 7). При этом *M_n* сополимеров растет линейно при увеличении конверсии мономера, а близкие значения тангенса угла наклона прямых обусловлены использованием одинаковой концентрации ОПЦагентов (рис. 8а). Значения дисперсности сополимеров по молекулярным массам *D* мало изменяются в ходе сополимеризации и составляют 1.2-1.5 (рис. 8б), что существенно ниже, чем в случае классической радикальной полимеризании.

На рис. 9а приведены зависимости мольной доли АК в сополимерах, синтезированных в присутствии ПСТК и ПАКТК, от конверсии мономеров. С ростом конверсии мономеров в первом случае сополимер обогащается звеньями АК, а во втором — стирола. Анализ состава "выросших" сополимеров, т.е. без учета вклада полиОПЦагентов, показал, что полимерные ОПЦ-агенты разной полярности влияют на относительную активность мономеров в сополимеризации (рис. 96). Видно, что мольная доля АК в "выросшем" сополимере выше в случае ПСТК, чем при использо-



Рис. 7. Нормированные к единичной площади кривые ГПХ сополимеров АК и стирола, полученных в присутствии ПАКТК (а) и ПСТК (б) из эквимолярной мономерной смеси. Мольное соотношение АК : : 1,4-диоксан = 1 : 6, [ДАК]₀ = 10^{-3} моль/л, [ПАКТК]₀ = = [ПСТК]₀ = 6×10^{-3} моль/л, T = 80°С. Конверсия мономеров: a - 0 (*I*), 3.6 (*2*), 18.7 (*3*), 23.6 (*4*), 30.7 (*5*) и 47.9% (*6*); 6 - 0 (*I*), 4.5 (*2*), 10.9 (*3*), 20.1 (*4*), 24.5 (*5*), и 51.7% (*6*).

вании ПАКТК. Ранее аналогичный эффект был обнаружен для ОПЦ-сополимеризации этой мономерной пары в ДМФА [27]. Полученные результаты позволяют предположить, что в исследуемой системе реализуется эффект избирательной сольватации мономеров возле активного центра и относительная активность мономеров меняется в зависимости от природы полимерного ОПЦ-агента.

Влияние состава и микроструктуры сополимеров стирола и акриловой кислоты на их физикохимические свойства

Для исследования влияния состава и микроструктуры цепи на физико-химические свойства

2020

№ 6

том 62



Рис. 8. Зависимости M_n (а) и дисперсности D по MM (б) сополимеров от конверсии мономеров для сополимеров, полученных из эквимолярной смеси стирола и AK. Мольное соотношение AK : 1,4-диоксан = 1 : 6, $T = 80^{\circ}$ C, [ДAK] = 10^{-3} моль/л, [ОПЦ] = 6×10^{-3} моль/л, ОПЦ-агент: ПСТК (1) и ПАКТК (2).

сополимеров АК и стирола были синтезированы образцы сополимеров из мономерных смесей с $f_{AK} = 0.5$ и 0.9 в присутствии и в отсутствие ОПЦагентов (БТК, ПАКТК и ПСТК). Степень конверсии в реакции составила 60–72%. Композиционные и молекулярно-массовые характеристики исследованных сополимеров, а также гомополимеров ПАК и ПС приведены в табл. 1.

Так как сополимеры содержат водорастворимые (АК) и водонерастворимые (стирол) звенья, прежде всего выясним влияние состава сополимера и характера распределения звеньев стирола и АК вдоль цепи на термодинамическое сродство макромолекул к воде в отсутствие электролитической диссоциации. Для этого растворы сополимеров в 1,4-диоксане (общий растворитель для



Рис. 9. Зависимости мольной доли АК в сополимере (а) и "выросшем" сополимере (б) от конверсии при сополимеризации эквимолярной смеси мономеров. Мольное соотношение АК : 1,4-диоксан = 1 : 6, [ДАК] = 10^{-3} моль/л, [ОПЦ]₀ = 6 × 10^{-3} моль/л, $T = 80^{\circ}$ С, ОПЦ-агент: ПСТК (1) и ПАКТК (2).

звеньев обоих полимеров) будем титровать 0.1 н водным раствором HCl (HCl полностью подавляет диссоциацию АК) и следить за агрегативной устойчивостью макромолекул по изменению оптической плотности раствора. Кривые турбидиметрического титрования разбавленных (0.5 мас. %) растворов сополимеров 1-4 и гомополимеров ПАК и ПС в 1,4-диоксане 0.1 н водным раствором HCl (осадитель) приведены на рис. 10. Оптическая плотность раствора ПС практически не изменяется до значения объемной доли осадителя w ~ 0.13, а выше резко растет с последующим выходом на насыщение. Увеличение оптической плотности означает потерю агрегативной устойчивости макромолекул и "высаживание" полимера из раствора (кривая 1). Напротив, раствор ПАК остается прозрачным в исследованном диапазоне концентраций осадителя w = 0 - 0.5 (кривая 2). Оптическая плотность растворов сополимера 1, синтезированного с участием БТК, и сополимера 4,



Рис. 10. Зависимость оптической плотности *A* растворов сополимеров АК и стирола в 1,4-диоксане от объемной доли осадителя (0.1 н водный раствор HCl) для $\Pi C(1)$, $\Pi AK(2)$, а также сополимеров 4(3), 1(4), 2(5) и 3(6).

полученного классической радикальной полимеризацией, скачкообразно увеличивается при превышении объемной доли осадителя порогового значения w = 0.23 и 0.21 соответственно (кривые 3 и 4). Отметим близость пороговых значений w и тангенсов угла наклона кривых роста для макромолекул близкого состава, но сильно различающихся по ММ и полидисперсности. Полученный результат означает, что термодинамическое качество смешанного растворителя определяется только составом статистического сополимера, но не зависит от его ММ, ММР, наличия или отсутствия тритиокарбонатной группы.

Кривые турбидиметрического титрования блок-статистических сополимеров 2 и 3, в которых центральный блок — статистический сополимер стирола и АК, а концевые блоки являются фрагментами полиОПЦ-агента – ПС или ПАК, (кривые 5 и 6) имеют примерно те же пороговые значения $w \sim 0.20 - 0.23$, что и сополимеров 4 и 1, но более пологий наклон на этапе роста оптической плотности. Близость пороговых значений и для всех сополимеров близкого общего состава подтверждает сделанный ранее вывод о решающем влиянии состава сополимера на его способность диспергироваться в смешанном растворителе. Вместе с тем, различие в тангенсах угла наклона роста кривых для статистических и блок-статистических сополимеров свидетельствует о том, что микроструктура цепи определяет степень агрегации макромолекул при выбранном составе сополимера. Рассмотрим этот вопрос более подробно на примере водных дисперсий сополимеров.

Термодинамическое качество растворителя по отношению к звеньям АК зависит от степени их диссоциации, т.е. от рН. Гидрофобные взаимодействия стирольных звеньев от рН не зависят. Следовательно, термодинамическое сродство макромолекул сополимера к воде и характер их агрегации можно изменять, изменяя рН раствора. Для исследования агрегации макромолекул сополимеров в зависимости от их состава, микроструктуры и рН нами был использован метод динамического светорассеяния.

Зависимости числового распределения амплитуды интенсивности рассеянного света по гидродинамическим диаметрам частиц для сополимеров 1—3 в разбавленных водных дисперсиях при концентрации полимера 0.5 мас. % характеризуются единственным максимумом интенсивности рассеяния света, что свидетельствует о наличии в растворе одного типа полимерных частиц. Значения эффективных гидродинамических диаметров частиц D_h для сополимеров 1—3 при различных значениях pH суммированы в табл. 2.

$f_{\rm AK}$	Образец	Структура	ОПЦ- агент	$M_n \times 10^{-3}$	Ð	$F_{ m AK o 6 m}$
0.5	Сополимер 1	поли(стирол-со-АК)	БТК	17	1.39	0.46
	Сополимер 2	ПС-блок-поли(стирол-со-АК)-блок-ПС	ПСТК	11.9	1.30	0.40
	Сополимер 3	ПАК-блок-поли(стирол-со-АК)-блок-ПАК	ПАКТК	23.2	1.37	0.60
	Сополимер 4	поли(стирол-со-АК)	—	132.6	1.99	0.40
0.9	Сополимер 5	поли(стирол-со-АК)	БТК	27	1.25	0.78
	Сополимер 6	ПС-блок-поли(стирол-со-АК)-блок-ПС	ПСТК	14.8	1.24	0.58
	Сополимер 7	ПАК-блок-поли(стирол-со-АК)-блок-ПАК	ΠΑΚΤΚ	27	1.16	0.91
0	ПС	ПС	БТК	12.5	1.14	0
100	ПАК	ПАК	БТК	12.2	1.17	100

Таблица 1. Композиционные и молекулярно-массовые характеристики сополимеров стирола и АК, синтезированных в присутствии и в отсутствие ОПЦ-агента

Сополимер	ОПЦ-агент	$F_{ m AK o m b m}$	$F^*_{ m AK \ выросш}$	pН	$(D_h)_{ m эф}$, нм
1	БТК	0.46	_	3.9	Осадок
				7.2	1.5
				11.1	2.5
2	ПСТК	0.40	0.47	4.0	Осадок
				8.2	9200
				11.0	2500
3	ПАКТК	0.60	0.41	3.8	32
				5.2	24
				10.9	59

Таблица 2. Значения эффективных гидродинамических диаметров частиц сополимеров в бессолевых водных дисперсиях (0.5 мас. %) при разных рН

* Мольная доля звеньев АК в блоке статистического сополимера АК и стирола.

Из табл. 2 видно, что агрегативное состояние сополимеров в водных дисперсиях при близких значениях молекулярных масс ($(10 \times 10^3)-(17 \times 10^3)$) и составов ($F_{AK} = 0.41-0.46$) статистических блоков сополимеров существенно различаются в зависимости от их микроструктуры, т.е. последовательности соединения звеньев АК и стирола в макромолекуле. Так, сополимер 3 диспергируется в водных средах в кислых pH, а сополимеры 2 и 1 – нет. В нейтральных и щелочных pH сополимер 1 образует очень компактные частицы с эффективным гидродинамическим диаметром 1.5–2.5 нм, сополимер 2 образует очень крупные агрегаты с $D_h \sim 10^3$ нм, а размеры частиц сополимер 3 принимают промежуточные значения в диапазоне 20–60 нм.

Для качественной оценки агрегативного состояния макромолекул в дисперсиях можно сопоставить размеры полимерных частиц с невозмущенными размерами их макромолекулярных клубков. Невозмущенные размеры сополимеров можно приблизительно оценить из эмпирического уравнения для ПАК ($\langle h^2 \rangle_{\Theta} = 6.7 \cdot 2P l_{cB}^2$) или ПС ($\langle h^2 \rangle_{\Theta} = 9.85 \cdot 2P l_{cB}^2$) [31]. (В приведенном уравнении l_{cB} – длина связи С–С, равная 0.154 нм, P – степень полимеризации, $\langle h^2 \rangle_{\Theta}$ – квадрат среднеквадратичного расстояния между концами цепи невозмущенного клубка.) При этом гидродинамический диаметр клубка в невозмущенном состоянии (D_h) $_{\Theta}$ можно рассчитать как (D_h) $_{\Theta} = 2\langle h^2 \rangle_{\Theta}^{1/2}/(1.5\sqrt{6})$ [31].

Для сополимера 1 получаем $(D_h)_{\Theta} \sim 4.2-5.1$ нм. Вместе с тем экспериментально наблюдаемые значения $(D_h)_{3\Phi}$ для этого сополимера значительно меньше (табл. 2). Полученный результат свидетельствует о том, что макромолекулы сополимера 1 существуют в разбавленных водных растворах в виде индивидуальных компактизованных клубков. Причиной компактизации являются внутрицепные гидрофобные взаимодействия стирольных звеньев. Показательно, что компактизация клубков сохраняется и в щелочных средах, где звенья АК полностью ионизированы. Другими словами, максимальное улучшение термодинамического качества растворителя по звеньям акриловой кислоты не может скомпенсировать плохое термодинамическое качество воды по отношению к звеньям стирола, что и предопределяет компактиую конформацию макромолекул сополимера в целом.

Как видно из значений размеров частиц сополимера 2 при различных pH (табл. 2), этот сополимер с серединным блоком статистического сополимера AK и стирола и двумя концевыми блоками ПС в воде не растворим и не может образовывать полимерные мицеллы с ПС-ядром и лиофилизирующей короной сополимера AK и стирола. Нерастворимость сополимера обусловлена межцепной гидрофобной ассоциацией концевых блоков ПС. Невозможность образовывать мицеллы можно объяснить плохим качеством растворителя по отношению к коронообразующему амфифильному блоку, вследствие чего он не может играть роль лиофилизирующего блока.

Наконец, размеры сополимера 3 в воде имеют порядок несколько десятков нанометров и значительно превышают размеры индивидуальных невозмущенных клубков, для которых оценочные значения $(D_h)_{\Theta}$ составляют ~5.2–6.3 нм. Вместе с тем наблюдаемые гидродинамические размеры меньше контурной длины цепи сополимера L = $Pl_{3B} = 72$ нм (L – контурная длина, l_{3B} – длина мономерного звена, равная 0.25 нм для виниловых полимеров). Поскольку сополимеры AK и стирола (сополимер 1) в нейтральных и щелочных средах диспергируются до индивидуальных клубков, логично предположить, что дополнительное введение двух лиофилизирующих блоков



Рис. 11. Изотермы поверхностного натяжения на границе вода—воздух при комнатной температуре для водных растворов ПАКТК (*1*), а также сополимеров 5 (*2*) и 7 (*3*).

ПАК в макромолекулы сополимера 3 не может привести к их ассоциации. Введение таких блоков повышает диспергируемость макромолекул и делает их растворимыми даже в кислых средах при рН 3.8 (табл. 2). В связи с этим значительное увеличение гидродинамических размеров сополимера 3 по сравнению с размером невозмущенного клубка логично связать с эффектом полиэлектролитного набухания ПАК в бессолевых водных средах.

Таким образом, исследование сополимеров 1-4 свидетельствует об определяющем влиянии гидрофобной ассоциации стирольных звеньев на размеры и агрегативную устойчивость макромолекул в разбавленных водных и водно-органических средах. Возникает вопрос о минимально-необходимом количестве стирольных звеньев в блоке сополимера АК и стирола для проявления такой ассоциации. Для ответа на этот вопрос мы исследовали растворимость и гидродинамические размеры сополимеров 5-7 в полярном органическом растворителе (ДМФА) и воде. Данные сополимеры синтезировали с использованием тех же ОПЦ-агентов, что и сополимеры 1-3, но из мономерной смеси стирол : AK = 10 : 90 мол. %. Таким образом, сополимеры 5-7 содержат вдвое меньше стирольных звеньев в статистическом блоке, чем сополимеры 1–3, но при этом обладают близкими значениями ММ, ММР и аналогичной микроструктурой (табл. 1).

Анализ растворимости сополимеров показал, что сополимеры 5–7 растворимы в воде, а сополимер 6 – нет. Эффективные гидродинамические характеристики сополимеров 5 и 7 были определены в воде при собственном pH растворов сополимеров (~4), а гидродинамические характеристики сополимера 6 – в разбавленном растворе в ДМФА. Во всех случаях на кривых зависимости числового распределения амплитуды интенсивности рассеянного света по гидродинамическим диаметрам частиц наблюдался единственный максимум интенсивности рассеяния света, что свидетельствует о наличии в растворе одного типа полимерных частиц.

Для сополимера 5 экспериментально определенный эффективный гидродинамический диаметр $(D_h)_{3\phi}$ оказался равным 2.9 нм, а теоретически оцененный гидродинамический диаметр невозмущенного клубка этого сополимера $(D_h)_{\Theta}$ лежит в диапазоне 5.7–6.9 нм. Для сополимера 7 аналогичные параметры приняли следующие значения: $(D_h)_{3\phi} = 2.4$ нм, а $(D_h)_{\Theta} \sim 5.9-7.2$ нм. Таким образом, для обоих сополимеров наблюдается диспергирование сополимеров до индивидуальных компактизованных клубков. Причиной компактизации клубков являются гидрофобные внутрицепные взаимодействия стирольных звеньев.

Сополимер 6 аналогично сополимеру 2 оказался не растворимым в воде, причиной чего могут быть межцепные гидрофобные взаимодействия концевых блоков ПС. При отсутствии таких взаимодействий, например, в ДМФА, сополимер 6 диспергируется с образованием индивидуальных клубков с $(D_h)_{3\phi} = 6.4$ нм, при этом $(D_h)_{\Theta} \sim 4.1-5.0$ нм. Большее значение $(D_h)_{3\phi}$ по сравнению с $(D_h)_{\Theta}$ вполне объяснимо с учетом возможного набухания клубка в растворителе, термодинамически хорошем для обоих типов звеньев [31].

В целом можно констатировать, что увеличение доли звеньев АК в блоке сополимера АК и стирола от ~40 до ~80 мол. % при переходе от сополимеров 1-3 к сополимерам 5-7 не приводит к изменению гидродинамического и агрегативного поведения сополимеров, которое в обоих случаях определяется внутри- и межцепной ассоциацией гидрофобных стирольных звеньев. Другими словами, введение даже небольшой доли стирольных звеньев в лиофильную макромолекулу (ПАК) может существенно гидрофобизировать ее, сохраняя или незначительно меняя ряд важнейших свойств исходной макромолекулы. Например, при исследовании изотерм поверхностного натяжения исходной ПАКТК и сополимеров 5 и 7 с максимально большим общим содержанием звеньев АК (78-91 мол. %), можно заметить, что введение стирольных звеньев в макромолекулу ПАК усиливает ее поверхностно-активные свойства (рис. 11).

Как и исходная ПАК, сополимеры 5 и 7 обладают хорошей адгезией к гидрофильным поверхностям (например, стеклянным), что позволяет готовить из водных дисперсий указанных сополимеров пленки для покрытия этих поверхностей. Кроме того, наружная поверхность самих пленок может оказаться существенно гидрофобизованной. В качестве иллюстрации рассмотрим поведение капли воды на поверхности пленок из сополимеров 5 и 7 на стеклянной подложке. В обоих случаях капля не растекается, а краевые углы смачивания довольно значительны: 74° для сополимера 5 и 66° для сополимера 7. Если нанести каплю воды на стеклянную подложку, то она мгновенно растекается, и определить краевой угол не представляется возможным. Полученный результат свидетельствует о гидрофобизации стеклянной поверхности при обработке ее водными дисперсиями сополимеров. В этом случае свойства ПАК и ее сополимеров со стиролом заметно отличаются.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведенные в работе исследования показали, что метод ОПЦ-полимеризации может быть эффективным средством получения композиционно однородных статистических сополимеров АК и стирола различного состава, а также блокстатистических сополимеров, в которых статистический блок АК и стирола окружен двумя блоками ПС или ПАК. Поведение таких сополимеров в водно-органических и водных средах определяется внутри- и межцепной ассоциацией стирольных звеньев, а размеры полимерных частиц определяются микроструктурой цепи, т.е. последовательностью соединения стирольных звеньев и звеньев акриловой кислоты в макромолекуле. Таким образом, варьируя состав и микроструктуру цепи посредством ОПЦ-синтеза, а также степень сродства различных звеньев к растворителю путем изменения pH, мы можем изменять характер внутри- и межмакромолекулярных взаимодействий, получая из одной пары традиционных мономеров широкий спектр функциональных стимулочувствительных полимерных материалов с разными физико-химическими свойствами.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 19-33-90096 и 19-03-00843).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. *Chapin E.C., Ham G.E., Mills C.* // J. Polym. Sci. 1949. V. 4. № 5. P. 597.
- Spychaj T., Hamielec A.E. // J. Appl. Polym. Sci. 1991. V. 42. P. 2111.
- Caneba G.T., Zhao Y., Dar Y. // J. Appl. Polym. Sci. 2003. V. 89. P. 426.
- Рябов А.В., Семчиков Ю.Д., Славницкая Н.Н. // Высокомолек. соед. А. 1970. Т. 12. № 3. С. 553.
- Wang S., Poehlein G.W. // J. Appl. Polym. Sci. 1993. V. 49. № 6. P. 991.
- 6. *Toppet S., Slinck M., Smets G.* // J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed. 1975. V. 13. № 8. P. 1879.

- Bendejacq D., Ponsinet V., Joanicot M., Loo Y.-L., Register R.A. // Macromolecules. 2002. V. 35. № 17. P. 6645.
- Wu J., Eisenberg A. // J. Am. Chem. Soc. 2006. V. 128. P. 2880.
- 9. Lessard B., Marić M. // Polym. Int. 2008. V. 57. P. 1141.
- Wang G.-X., Lu M., Yang C.-A., Hou Z.-H., Gao Y., Liu L.-C., Zhong M., Wu H. // Iran Polym. J. 2014. V. 23. P. 819.
- 11. Harrisson S., Ercole F., Muir B.W. // Polym. Chem. 2010. V. 1. P. 326.
- 12. Madruga E.L. // Prog. Polym. Sci. 2002. V. 27. P. 1879.
- 13. Plochocka K., Harwood H.J.// Am. Chem. Soc., Div. Polym. Chem., Polym. Prepr. 1978. V. 19. № 1. P. 240.
- Saini G., Leoni A., Franco S.// Makromol. Chem. 1971. B. 144. S. 235.
- 15. Plochocka K.J.// Macromol. Sci. C. 1980. V. 20. P. 67.
- Semchikov Yu.D., Smirnova L.A., Knyazeva T.Ye., Bulgakova S.A., Sherstyanykh V.I. // Eur. Polym. J. 1990. V. 26. № 8. P. 883.
- Semchikov Yu.D. // Makromol. Chem., Macromol. Symp. 1996. V. 111. P. 317.
- Семчиков Ю.Д., Смирнова Л.А. // Высокомолек. соед. Б. 1999. Т. 41. № 4. С. 734.
- Lessard B., Schmidt S.C., Marić M.// Macromolecules. 2008. V. 41. P. 3446.
- 20. Couvreur L., Charleux B., Guerret O., Magnet S. // Macromol. Chem. Phys. 2003. V. 204. P. 2055.
- 21. Kerber R. // Makromol. Chem. 1966. V. 96. P. 30.
- Fierens S.K., Van Steenberge P.H.M., Reyniers M.-F., D'hooge D.R., Marin G.B. // React. Chem. Eng. 2018.
 V. 3. P. 128.
- 23. Borisova O.V., Zaremski M.Yu., Borisov O.V., Billon L. // Polymer Science B. 2013. V. 55. № 11–12. P. 573.
- 24. Lefay C., Charleux B., Save M., Chassenieux Ch., Guerret O., Magnet S. // Polymer. 2006. V. 47. P. 1935.
- 25. *Zhao Y., Dar Y.L., Caneba G.T.* // Ind. Eng. Chem. Res. 2008. V. 47. P. 3568.
- 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.
- 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.
- Chernikova E.V., Tarasenko A.V., Garina E.S., Golubev V.B. // Polymer Science A. 2006. V. 48. № 10. P. 1046.
- Chernikova E.V., Terpugova P.S., Garina E.S., Golubev V.B. // Polymer Science A. 2007. V. 49. № 2. P. 108.
- 30. Handbook of radical polymerization / Ed. by *K. Maty-jaszewski*, *T.P. Davis*. Hoboken Wiley-Interscience, 2002.
- 31. Polymer Handbook / Ed. by J. Brandrup, E.H. Immergut, E.A. Grulke. New York: Wiley, 1999.
- Кабанов В.А., Зубов В.П., Семчиков Ю.Д. // Комплексно-радикальная полимеризация. М.: Химия, 1987.