

ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ ПОЛИМЕРЫ

УДК 541.64:547(391.1+538.141)

БЛОК-СТАТИСТИЧЕСКИЕ СОПОЛИМЕРЫ СТИРОЛА И АКРИЛОВОЙ КИСЛОТЫ: СИНТЕЗ И СВОЙСТВА

© 2021 г. К. О. Минеева^а, Е. И. Меденцева^а, А. В. Плуталова^а,
Н. С. Сергачева^б, А. В. Большакова^а, Е. А. Лысенко^а, Е. В. Черникова^{а,*}

^а Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова. Химический факультет
119991 Москва, Ленинские горы, 1, стр. 3, Россия

^б МИРЭА–Российский технологический университет,
Институт тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова
119571 Москва, пр. Вернадского, 86, Россия

*e-mail: chernikova_elena@mail.ru

Поступила в редакцию 01.08.2021 г.

После доработки 11.08.2021 г.

Принята к публикации 25.09.2021 г.

Изучены закономерности образования триблок-статистических сополимеров на основе стирола и акриловой кислоты под действием сополимеров стирола и акриловой кислоты разного состава, содержащих тритиокарбонатную группу в ДМФА и 1,4-диоксане. Показано, что состав сополимерных агентов обратимой передачи цепи влияет на микроструктуру цепи центрального блока образующегося сополимера. Методами АСМ, турбидиметрического титрования и определения краевых углов смачивания изучены структура и физико-химические свойства синтезированных блок-статистических сополимеров. Показано, что свойства блок-сополимеров (агрегативная устойчивость при ухудшении термодинамического качества растворителя, краевой угол смачивания полимерной пленки водой) определяются химическим составом центрального блока, длина которого существенно превышает длину концевых блоков. Вместе с тем при определенном различии в составе сополимеров центрального и концевых блоков возможна их микрофазовая сегрегация в растворе и на поверхности раздела фаз.

DOI: 10.31857/S2308113921060188

ВВЕДЕНИЕ

Получение полимеров с заданным комплексом свойств – одна из актуальных задач современной полимерной химии. Особый интерес представляет синтез сополимеров различного строения, поскольку известно, что химический состав и распределение звеньев напрямую влияют на физико-химические и физико-механические показатели полимерных соединений. По этой причине одним из основных направлений исследований является поиск возможностей управления микроструктурой цепи в процессе синтеза сополимеров [1–14].

Для контролируемого синтеза полимеров успешно применяются “живая” ионная, а также контролируемая радикальная (со)полимеризация [15–18]. Использование данных методов, а также их сочетаний, позволяет получать сополимеры с различным строением, длиной цепи и составом, обладающие при этом узким молекулярно-массовым распределением [16–18].

Амфифильные сополимеры, состоящие из звеньев разнополярных мономеров, привлекают

повышенное внимание ввиду их потенциального применения в многочисленных областях науки и промышленности. Для синтеза таких сополимеров наиболее привлекательным среди методов управляемого синтеза является контролируемая радикальная полимеризация с обратимой передачей цепи (ОПЦ) по механизму присоединения-фрагментации, поскольку она толерантна к функциональным группам мономеров [10, 18, 19].

К настоящему времени стало известно, что управление микроструктурой цепи в условиях сополимеризации с обратимой передачей цепи возможно за счет изменения состава мономерной смеси, природы растворителя, концентрации и полярности агента передачи цепи [20–24]. Было показано, что полярность агента обратимой передачи цепи оказывает значительное влияние на относительные активности стирола и акриловой кислоты при их сополимеризации ввиду реализации эффекта избирательной сольватации. Данный эффект был обнаружен при использовании полимерных агентов передачи цепи на основе гомополимеров стирола и акриловой кислоты (АК).

Таблица 1. Условия синтеза и характеристики полимерных ОПЦ-агентов поли(стирол-*co*-АК)-SC(=S)-поли(стирол-*co*-АК) ([БТК] = 1 × 10⁻¹ моль/л)

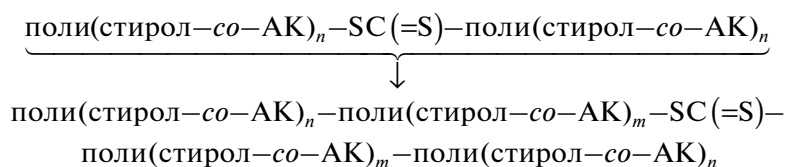
ПолиОПЦ-агент	[АК] : [стирол], мол. %	[ДАК], моль/л	$M_n \times 10^{-3}$	\bar{D}	F_{AK} , мол. %
А	90 : 10	1 × 10 ⁻³	7.1	1.22	84.0
В	50 : 50	6 × 10 ⁻³	7.8	1.25	44.7
С	10 : 90	1 × 10 ⁻²	8.1	1.24	24.9

Однако вопрос о его “дальнодействии” в ходе сополимеризации остается открытым.

По этой причине актуальным является исследование закономерностей контролируемой радикальной сополимеризации с обратимой передачей цепи стирола и акриловой кислоты в присутствии агентов передачи цепи, представляющих

собой сополимеры стирола и акриловой кислоты разного состава.

В этом случае при реализации ОПЦ-процесса [19] следует ожидать образования триблок-статистических сополимеров с различным составом и строением каждого блока.



Такие блок-сополимеры представляют собой уникальные макромолекулы, в которых возможно сочетание трех типов распределения звеньев: блочного, статистического и градиентного. Отсюда возникает вопрос: в какой степени физико-химические свойства синтезированных блок-сополимеров определяются их средним составом, а в какой – характером чередования звеньев вдоль цепи макромолекулы? В нашей статье впервые предпринято исследование данного вопроса путем сопоставления физико-химических свойств блок-сополимеров с их составом и синтетически задаваемой последовательностью распределения звеньев АК и стирола.

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. Дибензилтретиокарбонат (БТК, C₆H₅CH₂-SC(=S)S-CH₂C₆H₅) получали по известной методике и охарактеризовывали методом ЯМР, как описано ранее [25].

Полимерные ОПЦ-агенты, которые далее обозначены как А, В, С, содержащие третиокарбонатную группу, синтезировали сополимеризацией стирола и акриловой кислоты с различным соотношением мономеров в исходной смеси по следующей методике. Готовили реакционные смеси, содержащие рассчитанные количества

свежеперегнанных мономеров, БТК и ДАК (табл. 1), переносили в ампулы, подсоединяли к вакуумной установке, дегазировали до остаточного давления 5 × 10⁻³ мм рт. ст. путем повторения циклов замораживания–размораживания, затем ампулы отпаивали. Полимеризацию проводили при 80°C до предельных конверсий мономеров (~90–95%). Ампулы вскрывали, реакционные смеси разбавляли 1,4-диоксаном и сушили лиофильно. Молекулярно-массовые характеристики и состав полимерных ОПЦ-агентов определяли методами ГПХ и ИК-спектроскопии соответственно.

Для синтеза сополимеров к рассчитанной навеске полиОПЦ-агента, растворенной в ДМФА или 1,4-диоксане, медленно по каплям добавляли требуемые количества свежеперегнанных стирола и акриловой кислоты, затем вводили ДАК (табл. 2). Готовые смеси полимеризовали при 80°C в течение заданного времени, сополимеры выделяли как описано выше. Конверсию мономеров определяли гравиметрически, в расчетах учитывали вклад полимерного ОПЦ-агента.

Молекулярные массы сополимеров характеризовали 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 В (M = (5 × 10²)–(1 × 10⁷)), оборудованным дифференциальным рефрактометром. Для калибровки применяли узкодисперсные стандар-

Таблица 2. Состав реакционных смесей для синтеза сополимеров стирола и акриловой кислоты в присутствии сополимерных полиОПЦ-агентов

ПолиОПЦ-агент	[ПолиОПЦ] × 10 ³ , моль/л	[ДАК] × 10 ³ , моль/л	[Растворитель] : [АК]	[АК] : [стирол], мол. %
А	6.0	2.0	3.00	10 : 90
	6.0	2.0	3.00	50 : 50
	6.0	1.0	1.57	90 : 10
В	6.0	2.0	3.00	10 : 90
	6.0	2.0	3.00	50 : 50
	6.0	1.0	1.57	90 : 10
С	6.0	2.0	3.00	10 : 90
	6.0	2.0	3.00	50 : 50
	6.0	1.0	1.57	90 : 10

ты ПММА. Сополимеры предварительно метилировали триметилсилилдиазометаном.

Состав сополимеров находили методом спектроскопии ИК-НПВО. Порошок сополимера раздавливали на алмазном окне приставки НПВО, следя за тем, чтобы образец полностью покрывал поверхность окна. Затем с помощью ИК-фурье-спектрометра “PerkinElmer Spectrum Two” регистрировали ИК-спектр образца (4 скана) в диапазоне 4000–400 см⁻¹ с разрешением 1 см⁻¹. Результаты обрабатывали при помощи программного обеспечения Spectrum. В качестве характеристических полос использовали полосы функциональных групп при 1702 см⁻¹ (для акриловой кислоты) и при 698 см⁻¹ (для стирола). Состав сополимера определяли по калибровочной кривой (рис. 1), которую получали при анализе ИК-спектров смесей гомополимеров известных составов.

Для турбидиметрического титрования готовили растворы сополимеров в ДМФА с концентрацией 0.5 мас. %. Полученные растворы титровали 0.1 Н водным раствором соляной кислоты при комнатной температуре и длине волны 579.6 нм на фотометре КФК-3-01-“ЗОМЗ”. После добавления каждой порции HCl растворы перемешивали в течение 2 мин. Кювету сравнения заполняли ДМФА.

Топографию поверхности тонких пленок, полученных при быстром испарении 0.5 мас. % растворов сополимеров в ДМФА на предварительно подготовленной подложке – предметном стекле для микроскопии, исследовали на атомно-силовом микроскопе “NanoScope IIIa” (“Digital Instruments”, США) на воздухе в полуконтактном режиме с помощью “E” сканера ультраострыми кремниевыми кантилеверами “MikroMasch” (Зеленоград) NSC14 с резонансной частотой 160 кГц.

Данные обрабатывали с помощью программы Gwyddion 2.58 [26].

Для определения краевых углов смачивания растворы сополимеров в ДМФА (3 мас. %) нанесли тонким ровным слоем на стеклянную подложку и высушивали с помощью влагометра “Axis AGS-200” до постоянной массы, затем охлаждали до комнатной температуры. Микрофотографии снимали видеокамерой с микроскопом “Dino-Lite Digital Microscope 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”.

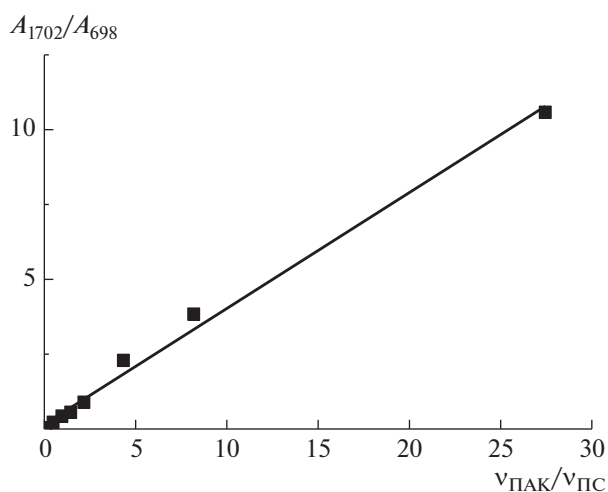


Рис. 1. Калибровочная зависимость отношения интенсивности полос поглощения при 1702 и 698 см⁻¹ от мольного отношения гомополимеров ПАК и полистирола в смеси. Цветные рисунки можно посмотреть в электронной версии.

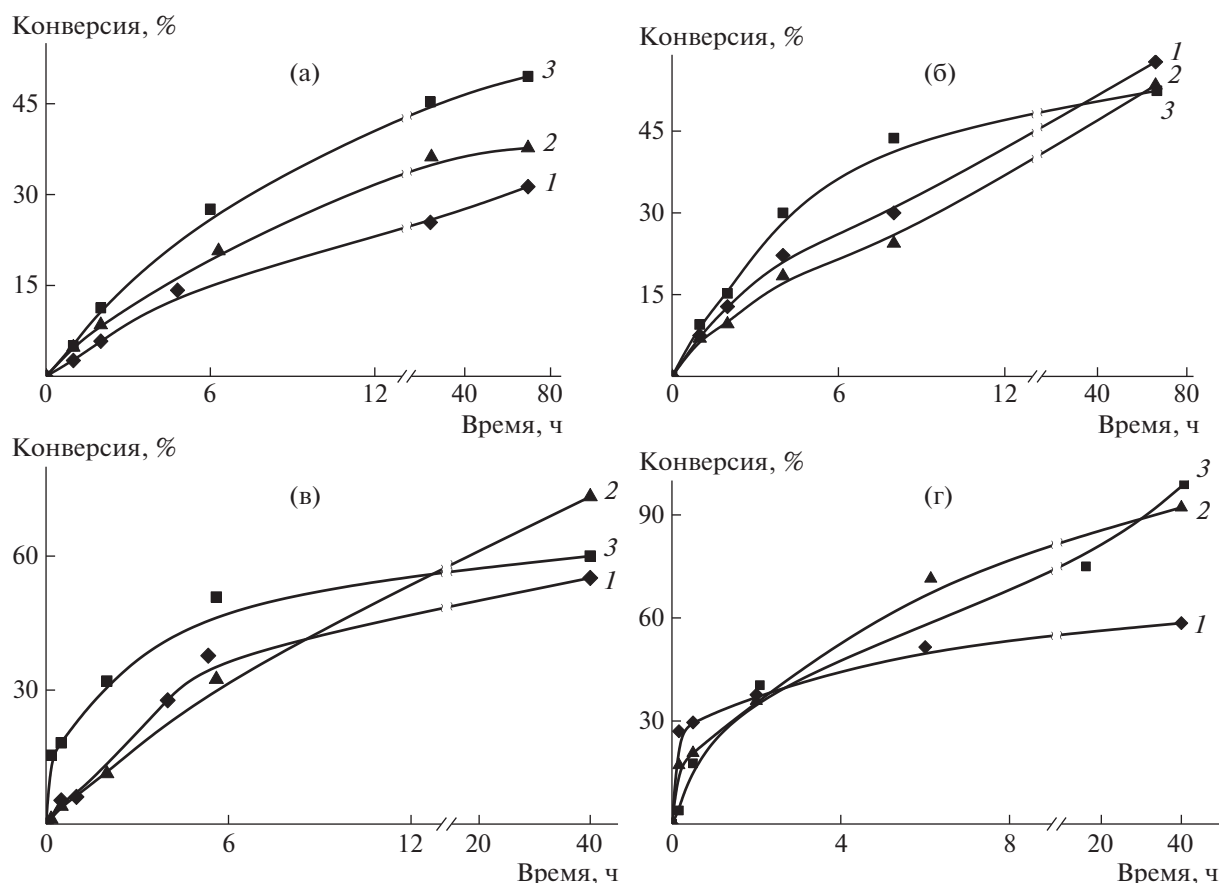


Рис. 2. Зависимости конверсии от времени для сополимеров, полученных из реакционных смесей в ДМФА (а–в) и 1,4-диоксане (г) с мольным отношением стирол : АК = 90 : 10 (а), 50 : 50 (б) и 10 : 90 (в, г) под действием полиОПЦ-агентов А (1), В (2) и С (3). Здесь и на рис. 3 и 4 $T = 80^{\circ}\text{C}$; $[\text{ДАК}] = 10^{-3}$ моль/л, $[\text{А}] = [\text{В}] = [\text{С}] = 6 \times 10^{-3}$ моль/л; мольное соотношение $[\text{АК}] : [\text{ДМФА}] = 1 : 3$ (а, б) и $1 : 1.6$ (в, г).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Синтез блок-статистических сополимеров стирола и акриловой кислоты под действием сополимеров – агентов обратимой передачи цепи

На рис. 2 приведены зависимости конверсии от времени для сополимеризации стирола и АК под действием полиОПЦ-агентов А, В и С при разном составе мономерной смеси в ДМФА и 1,4-диоксане. Видно, что вначале сополимеризация протекает с высокой скоростью и постепенно “затухает” через 6–8 ч, что отвечает 10 периодам полураспада инициатора. Предельная конверсия мономеров увеличивается при повышении содержания АК в мономерной смеси. В полярном ДМФА для систем с избытком стирола в мономерной смеси (рис. 2а) скорость сополимеризации изменяется в ряду полиОПЦ-агентов $\text{А} < \text{В} < \text{С}$. Изменение скорости сополимеризации для смесей одного состава, но под действием полиОПЦ-агентов разного состава позволяет предположить, что в этом случае проявляется эффект избирательной сольватации, т.е. перераспределение

концентраций мономеров и растворителя вблизи активного центра, обнаруженный нами при сополимеризации под действием гомополимерных тритиокарбонатов [21]. ПолиОПЦ-агент С обогащен звеньями стирола и “притягивает” АК к активному центру аналогично полистирольному ОПЦ-агенту [21]. Напротив, полиОПЦ-агент А обогащен звеньями АК и аналогично ОПЦ-агенту на основе полиакриловой кислоты “вытесняет” свой мономер от активного центра.

При повышении содержания акриловой кислоты в мономерной смеси скорость сополимеризации под действием полиОПЦ-агентов разного состава продолжает различаться (рис. 2б, 2в). Аналогичный результат наблюдается при замене полярного растворителя на малополярный (рис. 2г). При этом гидрофобность полиОПЦ-агента по-разному влияет на кинетические закономерности в ДМФА и 1,4-диоксане (рис. 2в и 2г).

Таким образом, данные кинетики сополимеризации позволяют предположить, что состав полиОПЦ-агента влияет на распределение локаль-

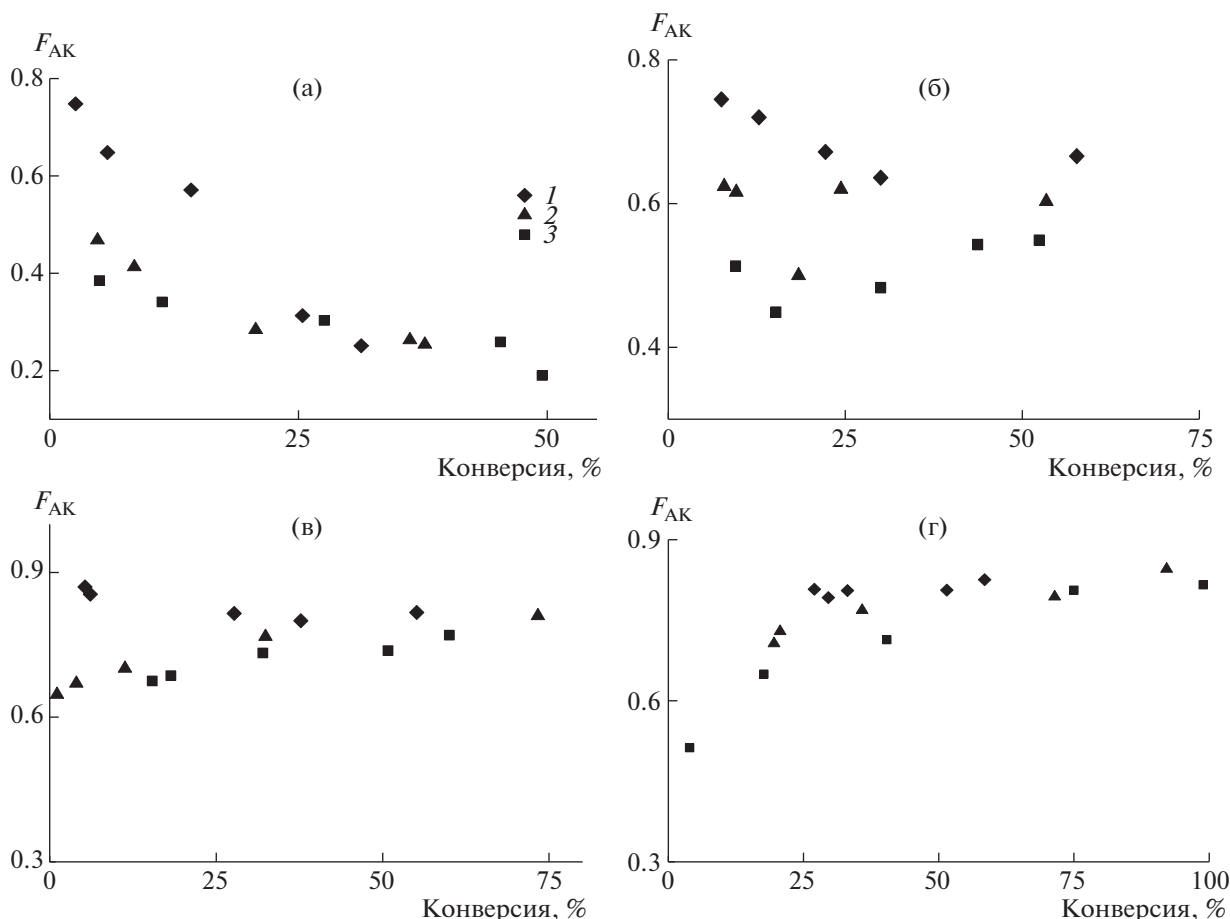


Рис. 3. Зависимости общей мольной доли звеньев АК от конверсии для сополимеров, полученных из реакционных смесей в ДМФА (а–в) и 1,4-диоксане (г) с мольным отношением стирол : АК = 90 : 10 (а), 50 : 50 (б) и 10 : 90 (в, г) под действием полиОПЦ-агентов А (1), В (2) и С (3).

ных концентраций стирола и АК возле активного центра независимо от полярности растворителя. Если это предположение справедливо, то составы сополимеров, образующихся под действием полимерных ОПЦ-агентов разной природы, будут различаться.

Зависимости общей мольной доли АК в синтезированных сополимерах от конверсии мономеров приведены на рис. 3. Видно, что мольная доля АК в сополимерах, образующихся на начальных и средних конверсиях, различается для продуктов, полученных из мономерной смеси одинакового состава с использованием разных полиОПЦ-агентов. Иными словами, состав исходного полиОПЦ-агента оказывает влияние на средний состав сополимеров. Это влияние нивелируется после конверсии ~30%, и средние составы сополимеров выравниваются. Чем выше доля АК в мономерной смеси, тем выше ее доля в сополимере. Более информативным является состав “выросшего” сополимера, т.е. за вычетом вклада полиОПЦ-агента в состав сополимера. Зависимо-

сти мольной доли АК в “выросшем” сополимере от конверсии мономеров приведены на рис. 4. Для всех исследуемых систем начальное содержание АК в “выросшем” сополимере превышает мольную долю АК в исходной мономерной смеси. Эта тенденция тем сильнее, чем выше в мономерной смеси доля стирола и чем выше доля стирола в исходном полиОПЦ-агенте. Стоит отметить, что состав сополимеров, “выросших” из одинаковой мономерной смеси в присутствии разных полиОПЦ-агентов, различается. Таким образом, высказанное выше предположение о проявлении эффекта избирательной сольватации нашло подтверждение в различном составе “выросших” сополимеров. При этом следует отметить, что данный эффект уменьшается с ростом конверсии мономера и тем быстрее, чем выше доля АК в мономерной смеси. Чтобы высказать соображения о микроструктуре цепи, необходимо изучить молекулярно-массовые характеристики сополимеров и доказать, что сополимеризация стирола и АК под действием синтезированных

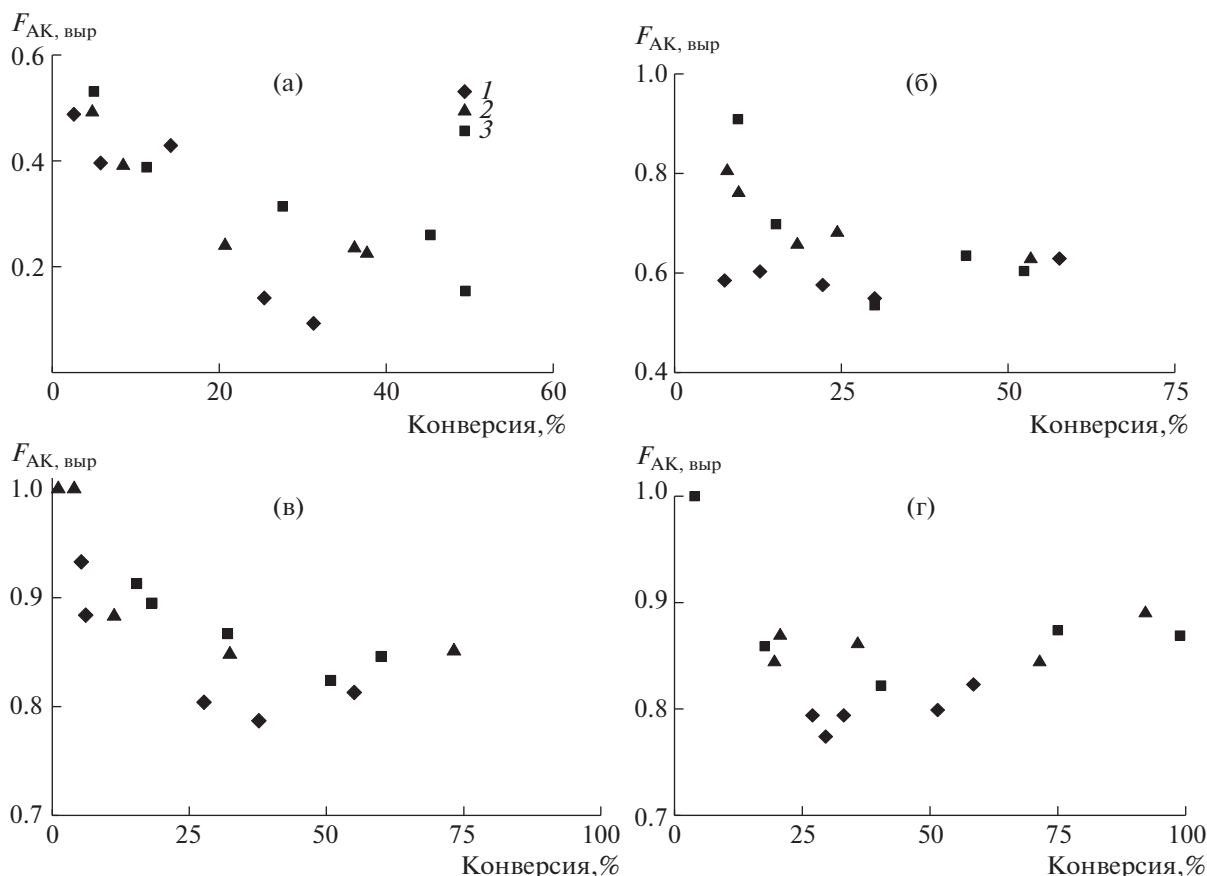


Рис. 4. Зависимость мольной доли звеньев АК в “выросшем” сополимере от конверсии для сополимеров, полученных из реакционных смесей в ДМФА (а–в) и 1,4-диоксане (г) с мольным отношением стирол : АК = 90 : 10 (а), 50 : 50 (б) и 10 : 90 (в, г) под действием полиОПЦ-агентов А (1), В (2) и С (3).

полиОПЦ-агентов протекает по ОПЦ-механизму.

На рис. 5 для примера приведены нормированные к единичной площади кривые ГПХ сополимеров образующихся в ДМФА из мономерной смеси стирол : АК = 90 : 10 мол. % под действием полиОПЦ-агентов А, В и С. Все продукты сополимеризации характеризуются унимодальным ММР, а исходный полиОПЦ-агент быстро расходуется в сополимеризации. Оказалось, что с повышением содержания АК в мономерной смеси эффективность ОПЦ-агента немного понижается; это проявляется в уменьшении скорости его расхода с конверсией мономера. Подобные закономерности присущи всем системам независимо от состава исходного полиОПЦ-агента.

Зависимости M_n и \mathcal{D} от конверсии мономеров приведены на рис. 6. Для всех изученных систем ММ линейно растет с увеличением конверсии мономеров. Различия в наклоне и значении ММ сополимеров, полученных из мономерной смеси разного состава, может быть вызвано следующими факторами: разной концентрацией мономеров (в зависимости от соотношения АК и раство-

рителя) и разным составом сополимеров (ММ рассчитывали по стандартам ПММА).

Дисперсность сополимеров по ММ или не изменяется в ходе процесса для систем с избытком стирола в мономерной смеси, или проходит через максимум. Сополимеры, выделенные на предельных конверсиях, характеризуются относительно узким ММР ($\mathcal{D} = 1.3–1.5$).

На основании полученных результатов можно сделать вывод о том, что сополимеризация стирола и АК под действием полиОПЦ-агентов происходит по ОПЦ-механизму. Ранее было показано, что при сополимеризации этих мономеров под действием симметричных тритиокарбонатов рост макромолекулы происходит с двух сторон путем внедрения мономера между концевым мономерным звеном и атомом серы тритиокарбонатной группы [20]. Это означает, что в исследуемых системах образуются триблок-сополимеры, в которых концевыми блоками являются фрагменты исходного сополимера – полиОПЦ-агента, а центральным – статистический сополимер “выросшего” сополимера. Следовательно, варьируя строение полиОПЦ-агента и состав мономерной

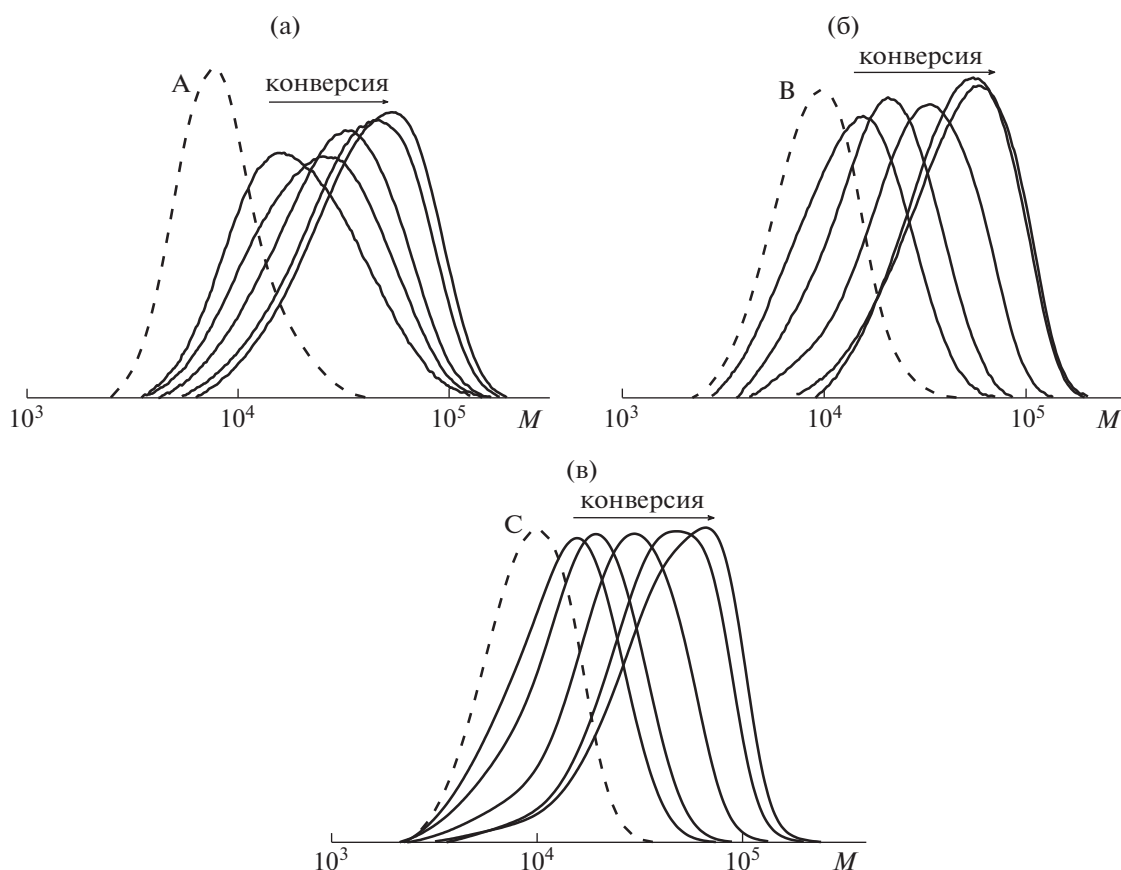


Рис. 5. Нормированные к единичной площади кривые ГПХ сополимеров, полученных в ДМФА из реакционных смесей с мольным отношением стирол : АК = 90 : 10 под действием полиОПЦ-агентов А (а), В (б) и С (в). $T = 80^\circ\text{C}$, $[\text{ДАК}] = 10^{-3}$ моль/л, $[\text{A}] = [\text{B}] = [\text{C}] = 6 \times 10^{-3}$ моль/л, мольное соотношение $[\text{АК}] : [\text{ДМФА}] = 1 : 3$ (а, б) и $1 : 1.6$ (в).

смеси, при проведении сополимеризации стирола и АК в полярном растворителе ДМФА можно получить широкий спектр триблок-сополимеров, состоящих из блоков сополимеров разного строения.

Сравнение результатов синтеза систем в растворителях различной полярности позволяет сделать общий вывод о том, что состав сополимерных агентов передачи цепи оказывает непосредственное влияние на состав и строение образующихся сополимеров. Это наделяет ОПЦ-сополимеризацию новыми возможностями для управления микроструктурой цепи.

Влияние химического состава центрального и ОПЦ блоков на физико-химические свойства синтезированных сополимеров

Обычно химическая природа концевых групп (фрагментов молекулы низкомолекулярного инициатора) не влияет на комплекс физико-химических свойств синтезируемых высокомолекулярных полимеров. Совсем другая ситуация наблюдается при использовании полимерного

ОПЦ-агента. В данном случае вместо концевой группы мы имеем олигомерные фрагменты другого химического состава, присоединенных к концам синтезируемой макромолекулы (средняя длина концевой ОПЦ-фрагмента порядка 40 звеньев, длина центрального блока превышает длину ОПЦ-фрагмента в 3–15 раз). Следовательно, возникает вопрос о влиянии химической природы и длины концевой ОПЦ-фрагмента на комплекс свойств полученного полимера, изучение данного вопроса составило одно из направлений настоящей работы.

Описанная выше методика позволяет синтезировать триблок-сополимеры с узким ММР, в которых центральный (“выросший”) и концевые блоки представляют собой сополимеры различного состава из одного набора мономерных звеньев. Независимое варьирование составов центрального блока и ОПЦ-фрагмента (концевых блоков) позволяет выявить роль химической природы ОПЦ-фрагмента в проявлении физико-химических свойств синтезированных сополимеров.

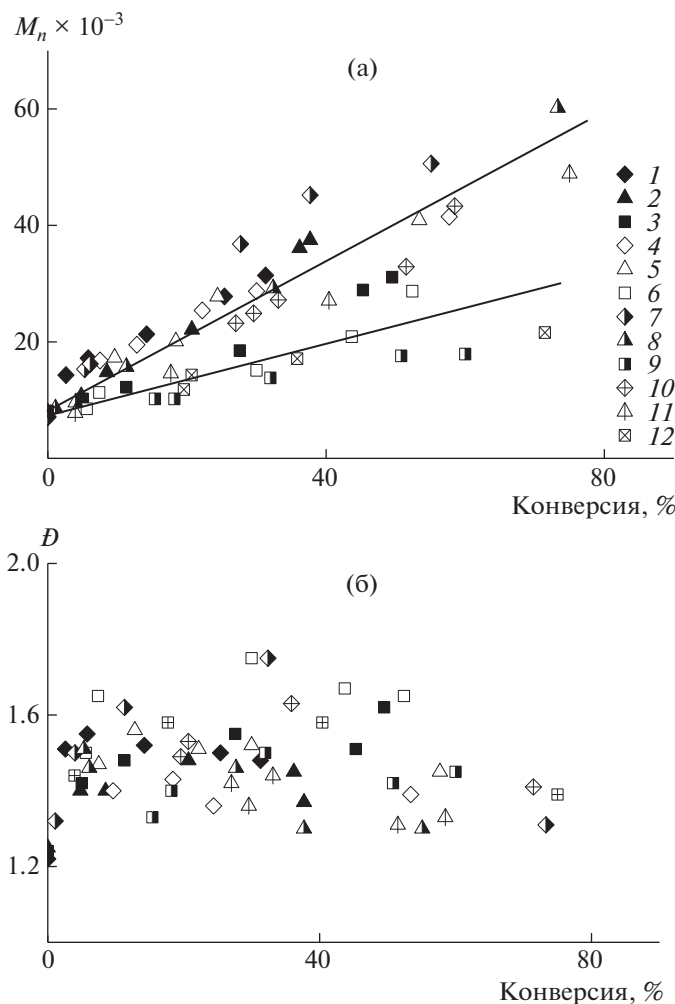


Рис. 6. Зависимости M_n (а) и дисперсности D (б) от конверсии мономеров для сополимеров, полученных из реакционных смесей в ДМФА (1–9) и 1,4-диоксане (10–12) с мольным отношением стирол : АК = 90 : 10 (1–3), 50 : 50 (4–6) и 10 : 90 (7–12) под действием полиОПЦ-агентов А (1, 4, 7, 10), В (2, 5, 8, 11) и С (3, 6, 9, 12). $T = 80^\circ\text{C}$, $[\text{ДАК}] = 10^{-3}$ моль/л, $[\text{A}] = [\text{B}] = [\text{C}] = 6 \times 10^{-3}$ моль/л, мольное соотношение $[\text{АК}] : [\text{растворитель}] = 1 : 3$ (1–6) и $1 : 1.6$ (7–12); растворитель ДМФА (1–9) и 1,4-диоксан (10–12).

Для физико-химических исследований были использованы блок-сополимеры серии А (избыток гидрофильных звеньев АК в концевых бло-

ках, ~84 мол. %) и сополимеры серии С (избыток гидрофобных звеньев стирола в концевых блоках, ~75 мол. %), синтезированные на предельных конверсиях (рис. 2), характеристики которых приведены в табл. 3. Для каждой серии состав центрального блока варьировался в широких пределах от 9 до 85 мол. % звеньев АК. В качестве изучаемых физико-химических свойств были выбраны агрегативная устойчивость сополимеров в неселективном растворителе (ДМФА) при добавлении в раствор осадителя стирольных звеньев (0.1 Н водный раствор HCl) и смачиваемость водой полимерных пленок, полученных на межфазной границе стекло–воздух.

Таблица 3. Характеристики триблок-сополимеров стирола и акриловой кислоты общей структуры поли(стирол–*co*–АК)–блок–поли(стирол–*co*–АК)–блок–поли(стирол–*co*–АК)

ПолиОПЦ	$F_{\text{АК}}$, мол. %	Образец	$M_n \times 10^{-3}$	$F_{\text{АК}}^{\text{общ}}$, мол. %	$F_{\text{АК}}^{\text{выр}}$, мол. %
А	84.0	А1	31.4	25.1	9.3
	84.0	А2	41.5	66.6	62.9
	84.0	А3	50.6	81.7	81.3
С	24.9	С1	49.5	19.0	15.4
	24.9	С2	28.7	54.9	60.4
	24.9	С3	17.9	77.0	84.6

На рис. 7 представлены кривые турбидиметрического титрования растворов сополимеров в ДМФА осадителем в виде зависимости мутности системы τ ($\tau = (I_0 - I)/I_0$, где I_0 – интенсивность

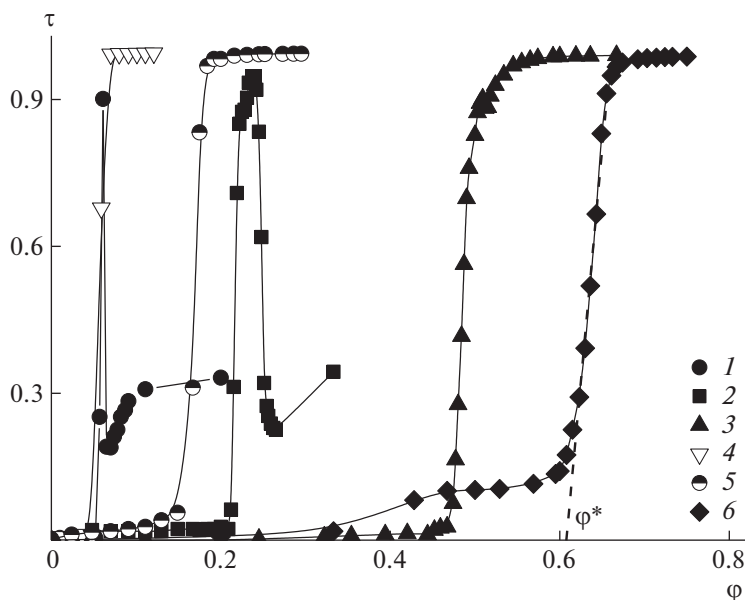


Рис. 7. Зависимость мутности τ растворов сополимеров АК и стирола в ДМФА от объемной доли осадителя (0.1 н водный раствор HCl) для A1 (1), A2 (2), A3 (3), C1 (4), C2 (5) и C3 (6).

падающего света, I — интенсивность света, прошедшего через раствор) от объемной доли осадителя ϕ . Видно, что для всех исследованных сополимеров при превышении объемной доли осадителя некоторого порогового значения ϕ^* (значение ϕ^* определяли экстраполяцией участка резкого возрастания мутности до пересечения с осью абсцисс, как показано на рис. 7 для C3) происходит резкий рост мутности системы. Это обусловлено ухудшением термодинамического качества растворителя по отношению к стирольным звеньям, вследствие чего сополимер выделяется в отдельную фазу. Из рис. 7 следует, что значения ϕ^* сополимеров разного состава могут существенно отличаться. Например, для A1 и C1 (содержание звеньев АК в центральном блоке 9–15 мол. %) $\phi^* \sim 0.05$, а для A3 и C3 (содержание звеньев АК в центральном блоке 81–85 мол. %) $\phi^* > 0.45$. Зависимость величины ϕ^* от мольной доли звеньев АК в центральном блоке сополимера ($F_{\text{АК}}^{\text{БЦР}}$) представлена на рис. 8. Отметим, что состав центрального блока близок к среднему составу сополимера и отличается от него не более, чем на 0.4–7.6%, за исключением A1, где это различие достигает почти 16%. Из рис. 8 можно заключить, что способность блок-сополимеров сохранять агрегативную устойчивость в растворе при введении осадителя определяется прежде всего составом центрального блока. Она монотонно возрастает с увеличением содержания АК в центральном блоке и практически не зависит от состава концевых блоков (исходного полиОПЦ-агента). Например, сополимеры A1 и C1, имеющие близкий состав центрального блока, характеризуются близкими зна-

чениями ϕ^* , несмотря на сильное различие составов их концевых блоков. То же можно констатировать и для пар A2 и C2, A3 и C3. Хотя химический состав концевого блока практически не влияет величину ϕ^* , характер агрегации макромолекул сополимера после высаживания ($\phi \geq \phi^*$) может существенно зависеть от его природы. Рассмотрим этот вопрос более подробно. Как видно на рис. 7, для образца A1 зависимость мутности от объемной доли осадителя проходит через максимум и стабилизируется на относительно небольшой величине $\tau \sim 0.3$. Подобное поведение свидетельствует об ограниченной агрегации, обусловленной в случае амфифильных блок-сополимеров формированием полимерных мицелл [27]. Такие мицеллы образованы множеством макромолекул и состоят из “нерастворимого” ядра и лиофилизующей короны [28, 29]. Для A1 ядро должно состоять из звеньев центрального блока (90.7 мол. % стирола), не растворимого при $\phi \geq 0.05$, а лиофилизующая корона — звеньями концевых блоков (84 мол. % АК), сохраняющими растворимость при низких значениях ϕ (растворимость концевого блока A1 должна быть не ниже растворимости близкого к нему по составу сополимера A3, т.е. не ниже $\phi \sim 0.5$). Способность сополимера A1 к микрофазовому разделению блоков при испарении растворителя можно также наблюдать визуально методом АСМ (рис. 9). Для A1 разница в составах центрального и концевых блоков довольно значительна — 9 и 84 мол. % АК и равна ~ 75 мол. % звеньев АК. Рассмотрим, что произойдет при выравнивании состава блоков. Для образца A2 эта разница существенно меньше — порядка

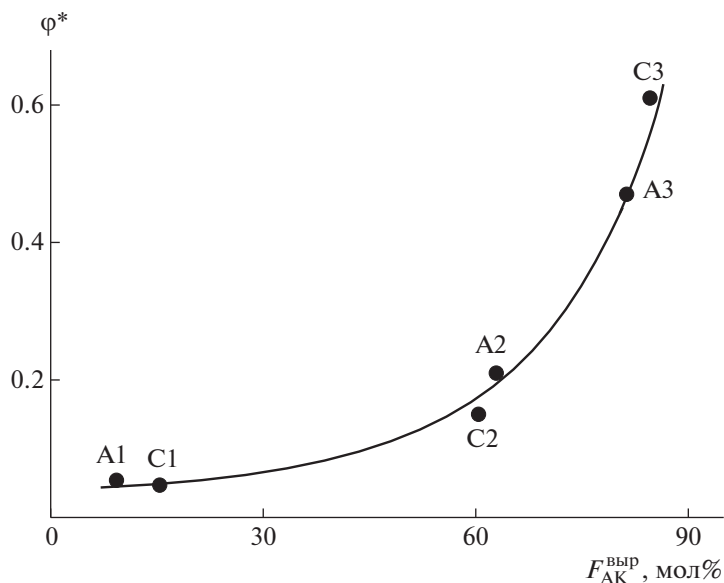


Рис. 8. Зависимость величины ϕ^* от мольной доли звеньев АК в центральном блоке сополимера (F_{AK}^{BYP}).

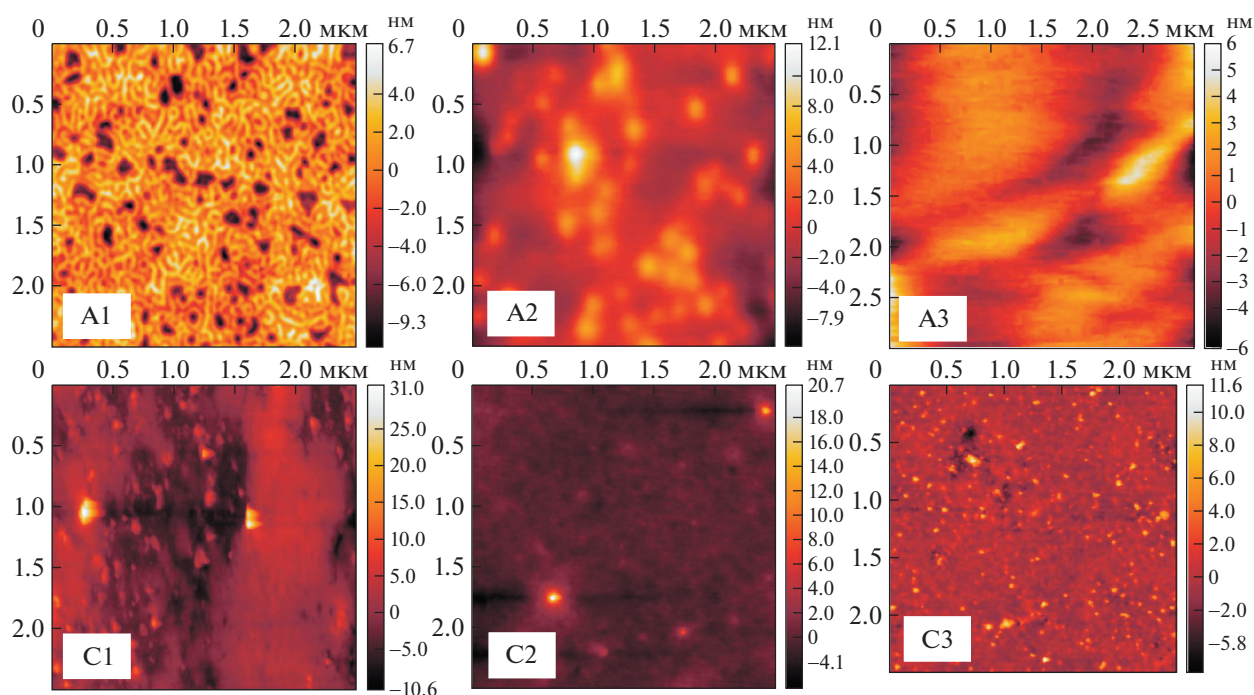


Рис. 9. Изображения, полученные методом АСМ для тонких пленок, сформированных из разбавленных растворов блок-сополимеров в ДМФА.

20 мол. % (84 мол. % АК в концевых и 63 мол. % АК в центральном блоке). Для этого сополимера мы также наблюдаем образование мицелл в растворе ДМФА при $\phi \geq 0.2$ (рис. 7, кривая 2). Однако в менее “селективных” условиях, при испарении ДМФА на межфазной поверхности стекло–воздух, образования сегрегированных структур не наблюдается (рис. 9). Наконец, для образца А3

с практически одинаковым средним составом обоих блоков (84 мол. % АК в концевых и 81 мол. % АК в центральном блоке), нет ни мицеллообразования в растворе (рис. 7, кривая 3), ни сегрегации блоков на поверхности раздела фаз (рис. 9).

Рассмотрим теперь блок-сополимеры серии С, у которых концевые блоки достаточно гидрофоб-

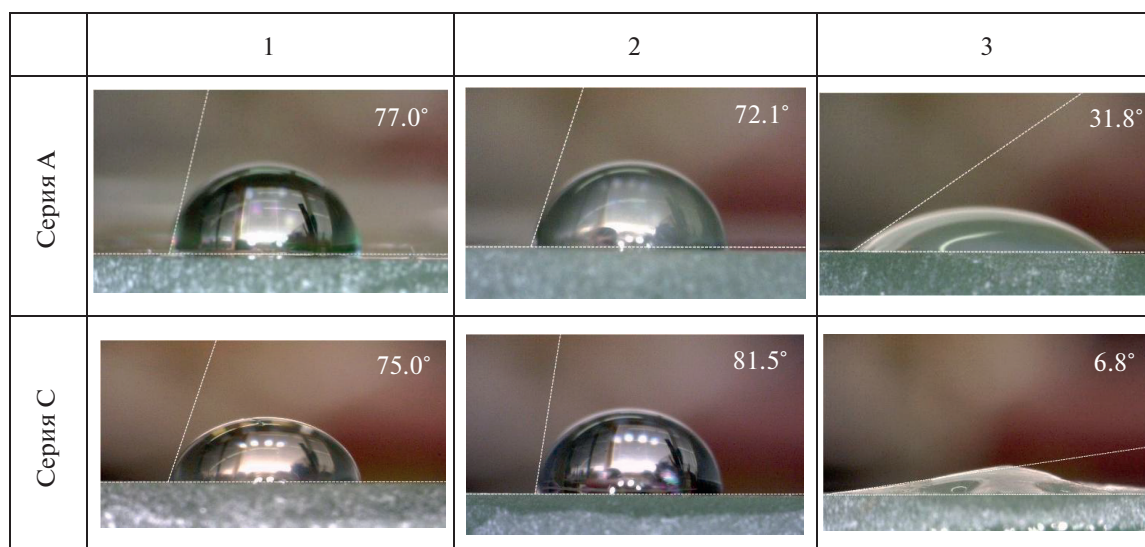


Рис. 10. Фотографии капли воды на поверхности пленок сополимеров стирола и акриловой кислоты. Пояснения в тексте.

ны (75 мол. % стирольных звеньев). У С1 составы центрального и концевых блоков довольно близки: 25 и 15 мол. % АК соответственно. Для этого сополимера не наблюдается ни мицеллообразования (рис. 7, кривая 4), ни формирования видимых сегрегированных структур на поверхности межфазового раздела (рис. 9). Несмотря на увеличивающуюся разницу в составах концевых и центрального блоков при переходе от С1 к С2 и далее к С3, агрегативное поведение С2 и С3 не отличается от такового для С1 (рис. 7, кривые 5 и 6; рис. 9). Подобное поведение свидетельствует об отсутствии межмакромолекулярной сегрегации блоков этих сополимеров в селективном растворителе и на поверхности раздела фаз.

На первый взгляд, отсутствие видимой сегрегации блоков для сополимеров С2 (25 мол. % АК в концевых и 60 мол. % АК в центральном блоке) и С3 (25 мол. % АК в концевых и 85 мол. % АК в центральном блоке) кажется нелогичным, учитывая результаты сополимеров серии А. Мы предполагаем, что для сополимера С3 и, возможно, С2, сегрегация есть, но из-за другой архитектуры указанных сополимеров, эта сегрегация носит не межмакромолекулярный, а внутримолекулярный характер. В данном случае сегрегация коротких гидрофобных блоков протекает внутри клубка из центрального гидрофильного блока, и применяемые нами методами исследований не фиксируется. Возможно, небольшой скачок мутности в растворе сополимера С3 вблизи $\phi \sim 0.4$ (рис. 7, кривая 6) является следствием такой внутримолекулярной сегрегации, однако окончательное ре-

шение этого вопроса требует дополнительных исследований.

Изученные нами блок-сополимеры демонстрируют хорошую адгезию к гидрофильной поверхности (стеклу). Учитывая амфифильный характер синтезированных сополимеров, возникает вопрос о возможности их использования для гидрофобизации гидрофильной поверхности. Мы исследовали поведение капли воды на поверхности пленок блок-сополимеров на стеклянной подложке (рис. 10). Для исследованных блок-сополимеров характерен большой разброс краевых углов смачивания от 7° до 81° , а свойства поверхности сополимерных пленок меняются от существенно гидрофильных до существенно гидрофобных. На рис. 11 представлена зависимость величины краевого угла смачивания θ от мольной доли звеньев АК в центральном блоке сополимера ($F_{\text{АК}}^{\text{выр}}$). Видно, что величина краевого угла смачивания определяется составом центрального блока, при этом увеличение содержания АК в центральном блоке сопровождается уменьшением значения θ и прогрессирующей гидрофилизацией поверхности пленки. Из сравнения рис. 8 и 11 видна хорошая корреляция в изменении ϕ^* и θ как функции $F_{\text{АК}}^{\text{выр}}$: резкий нелинейный рост ϕ^* и резкое нелинейное уменьшение значения β наблюдаются в области изменения составов $F_{\text{АК}}^{\text{выр}} \geq 0.6$. Такое резкое усиление гидрофильных свойств при содержании ионогенных звеньев больше 60 мол. % является характерным свойством ионогенных амфифильных блок-сополимеров [30].

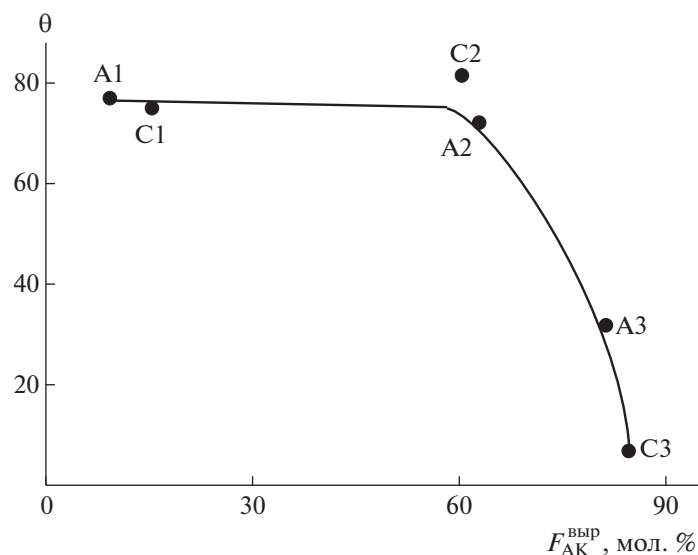


Рис. 11. Зависимость краевого угла смачивания от мольной доли звеньев АК в центральном блоке сополимера.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведенные в работе исследования показали, что сополимерные ОПЦ-агенты, первоначально синтезированные с использованием БТК, являются эффективными участниками контролируемой радикальной сополимеризации. Образующиеся при этом продукты представляют собой триблок-сополимеры из центрального блока вновь синтезированной макромолекулы, по обоим концам которой ковалентно связываются фрагменты исходного сополимерного ОПЦ-агента. Если степень полимеризации центрального блока много больше степени полимеризации концевых блоков, то средний состав и базисные физико-химические свойства синтезированных сополимеров будут задаваться составом центрального блока и легко прогнозируемы. Вместе с тем наличие концевых коротких блоков отличного химического состава, не меняя основных свойств синтезируемого сополимера, может придавать ему дополнительные свойства, например, способность с микрофазовому разделению в селективных средах и на границе раздела фаз. Также очевидно, что подобные концевые блоки могут быть использованы для повышения совместности синтезированных сополимеров с другими полимерами и низкомолекулярными наполнителями, что может послужить основой для создания композиционных полимерных материалов с повышенным сродством между химически различными компонентами.

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Lutz J.-F., Ouchi M., Liu D.R., Sawamoto M. // *Science* 2013. V. 341. P. 1238149.
2. Badi N., Lutz J.-F. // *Chem. Soc. Rev.* 2009. V. 38. P. 3383.
3. Ouchi M., Badi N., Lutz J.-F., Sawamoto M. // *Nature Chem.* 2011. V. 3. P. 917.
4. Lutz J.-F. // *Polym. Chem.* 2010. V. 1. P. 55.
5. Shim S.-H., Ham M., Huh J., Kwon Y.-K., Kwark Y.-J. // *Polym. Chem.* 2013. V. 4. P. 5449.
6. Brummelhuis N., Weck M. // *ACS Symp. Ser.* 2015. V. 1187. P. 269.
7. Emaldi I., Hamzehlou S., Erkizia E., Sanchez Dorado J., Etxeberria A., Leiza J. // *Polym. Chem.* 2019. V. 10. № 8. P. 1000.
8. Zhang Z., Zeng T.-Y., Xia L., Hong C.-Y., Wu D.-C., You Y.-Z. // *Nature Commun.* 2018. V. 9. P. 2577
9. De Neve J., Haven J.J., Maes L., Junkers T. // *Polym. Chem.* 2018. V. 9. P. 4692.
10. Semsarilar M., Abetz V. // *Macromol. Chem. Phys.* 2021. V. 222. 2000311.
11. Miyajima M., Satoh K., Horibe T., Ishihara K., Kamigaito M. // *J. Am. Chem. Soc.* 2020. V. 142. № 44. P. 18955.
12. Bera D., Sedlacek O., Jager E., Pavlova E., Vergaelen M., Hoogenboom R. // *Polym. Chem.* 2019. V. 10. P. 5116.
13. Mochizuki S., Ogiwara N., Takayanagi M., Nagaoka M., Kitagawa S., Uemura T. // *Nature Commun.* 2018. V. 9. P. 329.
14. Natalello A., Hall J.N., Eccles E.A.L., Kimani S.M., Hutchings L.R. // *Macromol. Rapid. Commun.* 2011. V. 32. P. 233.
15. Hadjichristidis N., Pispas S., Floudas G. *Block Copolymers: Synthesis Strategies, Physical Properties, and Applications.* Hoboken: Wiley, 2003.

16. Handbook of Radical Polymerization / Ed. by K. Matyjaszewski, T.P. Davis, Hoboken: Wiley-Interscience, 2002.
17. Controlled and Living Polymerizations: from Mechanisms to Applications / Ed. by K. Matyjaszewski, A.H.E. Muller. Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co., 2009.
18. Handbook of RAFT Polymerization / Ed. by C. Barner-Kowollik. Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co., 2008.
19. Chernikova E.V., Sivtsov E.V. // Polymer Science B. 2017. V. 59. № 2. P. 117.
20. 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.
21. 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.
22. Mineeva K.O., Osipova N.I., Zaitsev S.D., Plutalova A.V., Medentseva E.I., Serkhacheva N.S., Lysenko E.A., Chernikova E.V. // Polymer Science B. 2020. V. 62. № 6. P. 630.
23. Moskowitz J.D., Wiggins J.S. // Polymer. 2016. V. 84. P. 311.
24. Toms R.V., Balashov M.S., Gerval'd A.Yu., Prokopov N.I., Plutalova A.V., Berkovich A.K., Chernikova E.V. // Polymer Science B. 2020. V. 62. № 6. P. 660.
25. Chernikova E.V., Terpugova P.S., Garina E.S., Golubev V.B. // Polymer Science A. 2007. V. 49. № 2. P. 108.
26. Nečas D., Klapetek P. // Central Eur. J. Phys. 2012. V. 10. P. 181–188.
27. Reiss G. // Prog. Polym. Sci. 2003. V. 28. № 7. P. 1107.
28. Developments in Block Copolymer Science and Technology / Ed. by I.W. Hamley. Hoboken: Wiley, 2004.
29. Mai Y., Eisenberg A. // Chem. Soc. Rev. 2012. V. 41. № 18. P. 5969.
30. 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.