

УДК 541.64:535.37

**СИНТЕЗ ТРЕХБЛОЧНЫХ СОПОЛИМЕРОВ
С ЛЮМИНЕСЦИРУЮЩИМИ МЕТКАМИ**

***Краковяк М. Г., Миловская Е. Б., Рудковская Г. Д.,
Замойская Л. В., Луцник В. Б., Ананьева Т. Д.***

Для изучения структурных превращений в трехблочных сополимерах на мономакромолекулярном уровне методом поляризованной люминесценции осуществлен синтез блок-сополимеров типа А–В–А и В–А–В (А–ПС, В–ПММА или ПМАК) с люминесцирующими метками антраценовой структуры, ковалентно-присоединенными к заданным блокам сополимеров. Блок-сополимеры получены в процессе низкотемпературной радикальной полимеризации с использованием инициирующей системы ПС-А1 – перекись бензоила или по методу, основанному на применении перекиси карботорет-бутилпероксисукцинила («триперекиси»). Для введения люминесцирующих меток в определенные блоки сополимеров использованы способы, основанные на сополимеризации с участием антраценодержащих мономеров (антрилметиловых эфиров метакриловых кислот) или на реакциях функциональных групп полимеров и антраценодержащих реагентов (9-антрилдиазометана, 9-хлорметилантрацена). Полученные указанными способами «меченные» блок-сополимеры являются удобными модельными объектами для исследования многокомпонентных полимерных систем оптическими методами.

Возрастающий интерес к практическому использованию сложных полимерных систем, и в том числе блок-сополимеров, стимулировал их интенсивное исследование. Существенно важным является изучение процессов структурообразования в блок-сополимерах на мономакромолекулярном уровне (т. е. в очень разбавленных растворах при концентрациях 0,1–0,005 вес. %), так как именно эти процессы могут в значительной степени определять специфику надмолекулярного структурообразования, возникающего при увеличении концентрации растворов.

Весьма перспективен в этом плане метод поляризованной люминесценции [1], позволяющий получать информацию о происходящих структурных явлениях раздельно для каждого из компонентов сложной полимерной системы. Реализация возможностей метода для покомпонентного изучения блок-сополимеров связана с необходимостью синтеза сополимеров, содержащих люминесцирующую метку в заданном блоке. Цель настоящей работы – получение трехблочных сополимеров строения А–В–А и В–А–В, где А – блоки полистирола, В – блоки ПММА или полиметакриловой кислоты (ПМАК) с люминесцирующими метками антраценовой структуры, присоединенными к определенным блокам сополимеров и обладающими удобным для измерения поляризованной люминесценции комплексом оптических свойств [1].

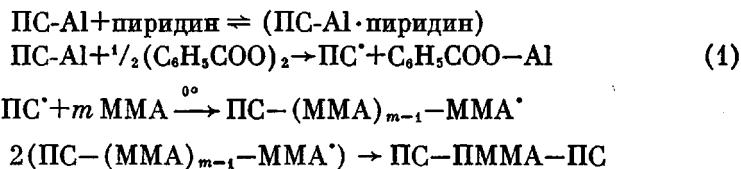
Блок-сополимеры указанных типов были синтезированы методами радикальной полимеризации: а) низкотемпературной, с использованием инициирующей системы полистирилалюминий (ПС-А1) – перекись бензоила (ПБ); б) с использованием полиперекисных инициаторов. Указанные процессы отличаются механизмами инициирования и обрыва цепи и

хорошо дополняют друг друга, так как позволяют получать блок-сополимеры, различающиеся расположением блоков в макромолекуле сополимера.

Возможности использования инициирующей системы ПС-Al—ПБ для синтеза блок-сополимера основаны на том, что уже в области низких температур -20 — $+20^\circ$ между компонентами системы происходит быстрая и необратимая гомолитическая реакция, которая сопровождается образованием свободных полистирильных радикалов. Проведение этой реакции в среде мономера вызывает его полимеризацию, итогом которой является образование блок-сополимера.

Как было установлено, использование двухкомпонентной инициирующей системы ПС-Al—ПБ приводит к сравнительно быстрому исчерпанию процесса, и эффективная полимеризация имеет место лишь при дополнительном введении электронодонора — пиридина. Функция последнего состоит в замедлении скорости взаимодействия между компонентами инициатора, что позволяет регулировать скорость образования свободных полистирильных радикалов [2].

Известно, что при радикальной полимеризации механизм обрыва цепи обусловлен природой мономера и температурой. В том случае, когда мономером является метилметакрилат (ММА), в условиях низкотемпературного процесса предпочтительно реализуется рекомбинационный механизм обрыва цепи [3]. Таким образом, в соответствии с химическими процессами, протекающими при данном способе синтеза блок-сополимера (схема (1)), образующийся блок-сополимер должен обладать структурой типа А—В—А. Справедливость подобного предположения подтверждена анализом блок-сополимеров с помощью гель-проникающей и пиролитической хроматографии. Из полученных хроматографическими методами данных следует, что блок-сополимер типа А—В—А является основной фракцией и составляет не менее 80% от общего количества сополимеров [4] *.



Типовые условия получения блок-сополимеров А—В—А по указанному методу и их характеристики приведены в табл. 1.

При получении блок-сополимеров по второму способу в качестве инициатора радикальной полимеризации была использована так называемая «триперекись» — перекись o,o' -карбогидробутилпероксисукцинила [7, 8] (схема (2), вещество I), содержащая различающиеся по стабильности перекисные группы (перацильные и перафирные). При нагревании триперекиси до 70 — 75° ее перацильные связи подвергаются гомолитическому разрыву. В присутствии мономера, при полимеризации которого превалирует рекомбинационный механизм обрыва цепи (например, стирола), этот процесс приводит к образованию полимера, состоящего в основном из макромолекул с двумя концевыми перафирными группами (IV). Следует отметить, что с глубиной превращения число активных концевых групп на макромолекулу увеличивается, превышая 2. Это может, по-видимому, являться следствием образования разветвленных полимерных цепей. Условия синтеза «активного» ПС приведены в табл. 2. При 95 — 100° расщепляются перафирные связи активных концевых групп макромолекул (IV), образовавшихся на первой стадии синтеза. Возникающие при этом макрорадикалы способны взаимодействовать с соответствующим мономером

* Помимо трехблочника полимер содержит блок-сополимер АВ-типа. Образование последнего является следствием реакции диспропорционирования между растущими макрорадикалами и (или) реакции передачи цепи на алюминийорганический компонент катализатора.

Таблица 1

Полимеризация MMA на системе алюминийорганическое соединение - ПС и характеристики блок-сополимеров ПС - ПММА - ПС
(0°, растворитель - толуол, мольное соотношение антраценсодержащее соединение * : MMA = 1 : 1000)

Сополимер, №	[MMA], моль/л	AC	Алюминий-органическое соединение		[ПБ] · 10 ² , моль/л	[Ру] [Al] ↓	Время полимеризации, сутки	Конверсия (по MMA), %	Характеристика полимеров		
			р ПС-радикала	с · 10 ² , моль/л					содержание звеньев стирола в блок-сополимере ** мол. %	$\overline{M}_{n} \cdot 10^{-3}$	ПММА ***
ПС-А1											
1	6,5	—	30	2,0	3,0	1	0,3	17	16	37	—
2	6,5	—	30	2,0	3,0	50	5	28	4	150	—
3	6,0	—	300	0,5	4,0	1	4	23	22	270	—
4	4,0	—	450	0,3	4,0	20	7	25	20	450	—
5	4,0	—	800	0,24	5,0	50	7	17	28	570	—
6	3,0	Va	30	4,6	4,6	1	3	36	13	46	0,7
7	6,0	Va	300	0,5	4,0	1	4	20	22	270	1,1
8	6,0	VI	300	0,5	4,0	1	4	21	—	—	не
											>0,006
AlEt₃											
9	9,5	—	—	—	1	1	—	2	22	—	—
10	9,0	Va	—	—	1	1	—	2	19	—	—
										110	—
										81	1,0

* Антраценсодержащие соединения (AC) : 9-антилметилметакрилат (Va) или 9-акрилметилацетат (VI).

** ИК-спектроскопия [5].

*** MM блок-сополимеров рассчитана, исходя из структуры типа А—В—А, MM ПС → ПС-А1 и содержания звеньев стирола в сополимере.

**** \overline{M}_n для ПММА рассчитана по формуле: $[\eta] = 3,4 \cdot 10^{-5} M^{0,83}$; хлороформ; 25° [6].

Таблица 2

Получение и характеристики образцов ПС с концевыми перезифирными группами (схема (2), IV)

(При полимеризации концентрация триперекиси 3 вес.%; концентрация стирола в бензole 60 об.%; 75°)

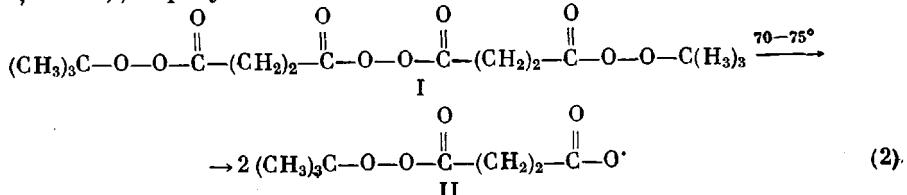
Сополимер, №	Условия синтеза			Конверсия по стиролу, %	MM *	Характеристики образцов	
	мономер для присоединения люминесцирующей метки	содержание МАК или сополимера V _B , моли на 1000 молей стирола	время полимеризации, часы			содержание люминесцирующих меток на 1000 звеньев стирола **	число перезифирных групп на макромолекулу ПС ***
1	МАК	1,4	18	60	42 000	2,3	2,4
2	—	—	26	80	37 000	—	2,4
3	V _B	4,3	26	85	36 000	0,5	2,9
4	—	—	24	65	35 000	—	2,7

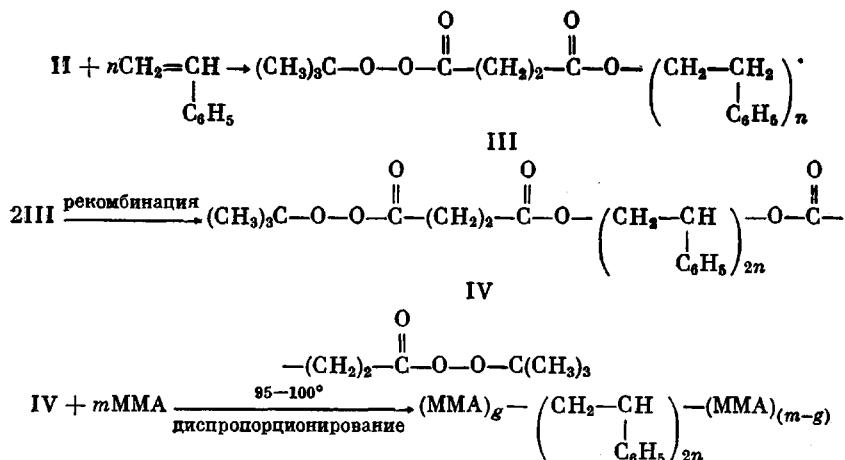
* Рассчитано по формуле: $[\eta] = 1,72 \cdot 10^{-4} M^{0,75}$, бензол, 20° [9].

** Для образца сополимера ПС-1 после его обработки 9-антилдиазометаном (VII, схема 3).

*** Содержание перезифирных групп в ПС определено по методу [10].

(MMA, MAK), образуя блок-сополимеры типа В—А—В (схема (2)).

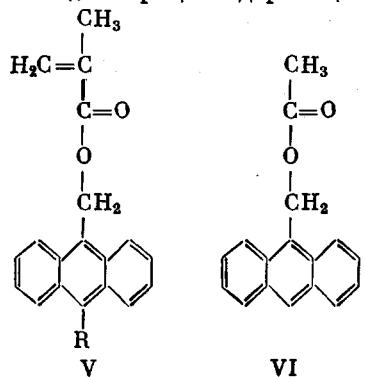




Полученные таким способом блок-сополимеры являются неоднородными как по составу, так и по молекулярным массам, что связано со способом их синтеза, реализуемого в условиях сравнительно высоких температур (табл. 3).

Ковалентное присоединение люминесцирующей метки антраценовой структуры к заданным компонентам синтезируемых блок-сополимеров осуществляли различными способами.

Способ 1. В процессе роста полимерных цепей, т. е. при сополимеризации с участием $\sim 0,1$ мол. % антраценсодержащего мономера



где $\text{R} = ^3\text{H}(\text{Va})$ и $\text{CH}_3(\text{Vb})$.

Так, для введения люминесцирующей метки в блоки ПММА блок-сополимера ПС — ПММА — ПС использовали 9-антрилметилметакрилат (Va) [11] (табл. 1, сополимеры 6 и 7). Для оценки возможности синтеза блок-сополимера ПС — ПММА — ПС (звездочка означает блок-компонент сополимера с люминесцирующей меткой) с помощью Va при использовании низкотемпературной инициирующей системы ПС-Al — ПБ необходимо было выяснить, не претерпевает ли антрилметилкарбоксилатная группа мономера Va химических превращений под действием металлоорганического соединения ПС-Al, являющегося кислотой Льюиса, и не оказывает ли она влияния на процесс полимеризации.

Сопоставление кинетических характеристик гомополимеризации ММА при использовании инициирующей системы $\text{AlEt}_3 - \text{ПБ}$ в отсутствие и в присутствии Va показало, что они практически одинаковы. Оптические характеристики (положение и форма характеристических полос в спектрах поглощения и люминесценции, времена жизни в возбужденном состоянии) антраценовых групп люминесцирующих меток, присоединяющихся при этих условиях к макромолекулам ПММА, совпадают с соответствующими характеристиками как для сополимеров MMA с Va, получен-

Таблица 3
Получение и характеристики блок-сополимеров ПММА – ПС – ПМАК и ПС – ПМАК с люминесцирующими метками в блоках различного строения

Гомогиленд, %	Гомогиленд ИГ с катализатором (IV); соединение IV; соединение IIГ : ОС-Бензоль, 2 г/60 г	количество мономера в процентах, %	модельное соотношение ИГ : ОС-Бензоль мономеров	условия синтеза блок-сополимеров	Характеристика образцов блок-сополимеров						
					MM	MM	окончательное расположение люминесцирующих меток в блок-сополимере **	**	**	**	
1	1	60 (бензол)	MMA 1 : 2	–	–	23	110	30	28,3	150	250
2	2	Бензоль »	Va 1 : 1	Va	1,0	3,5	110	30	34,2	140	110
3	2	То же »	MAK 1 : 1	MAK	3,3	16	140	16	14,5	320	190
4	2	»	MAK 1 : 5	MAK	2,0	16	110	50	9,65	360	180
5	3	50(ТИФ) »	MAK 1 : 5	–	–	18	75	10	53,2	75	–
6	4	50(ТИФ) »	MAK 1 : 5	–	–	4,5	100	15	29,4	140	–

* Рассчитано по данным элементного анализа.

** Люминесцирующие метки к блок-сополимерам 3,4,6 присоединены при их обработке 9-антранилазонистатом, схема (3).

ных в условиях обычной свободнорадикальной полимеризации, так и для модельных низкомолекулярных соединений (например, для VI).

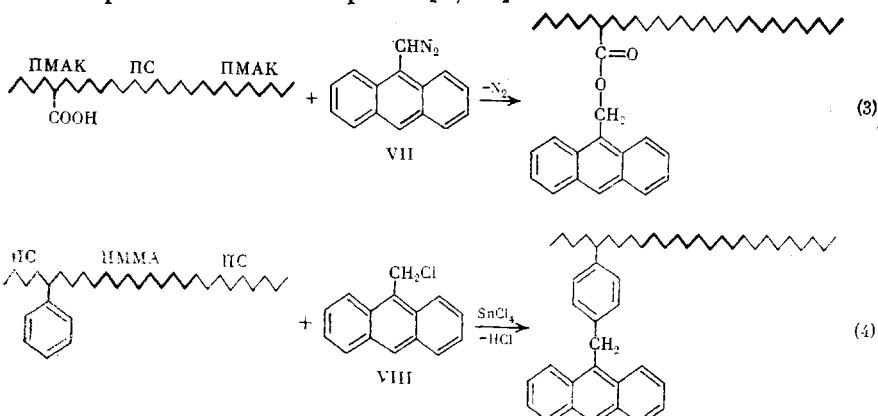
Стирильные производные алюминия являются более слабыми кислотами Льюиса, чем алкильные [2], что еще более снижает вероятность побочных реакций при синтезе блок-сополимеров. Действительно, антраценсодержащие соединения Va или моделирующий его 9-антилметилацетат (VI) в исследованных условиях не влияли на скорость полимеризации MMA под действием системы ПС-Al – ПБ (табл. 1, сополимеры 3, 7, 8). Кроме того, блок-сополимер, полученный в присутствии VI (8) в отличие от блок-сополимера 7 практически не содержал антраценовых групп. Таким образом, присоединение антраценсодержащих люминесцирующих меток при образовании сополимера ПС–ПММА – ПС в выбранных условиях не сопровождалось протеканием нежелательных побочных процессов.

Попытка использовать такой же метод (с помощью мономера Va) для получения сополимера ПММА – ПС – ПММА оказалась мало эффективной, что связано, по-видимому, с протеканием в исследованных условиях синтеза гомолитических реакций между макрорадикалом и антраценовым ядром (табл. 3, сополимер 2).

Аналогичные трудности имеют место и при сополимеризации стирола с Va [12]. Поэтому для получения ПММА – ПС – ПММА использовали другой мономер – 10-метил-9-антилметилметакрилат (Vb) (табл. 2, сополимер 3), в котором экранирующее действие метильной группы в значительной степени снижает вероятность побочных гомолитических реакций между растущим макрорадикалом ПС и активным десятым положением антраценового ядра [12].

Для получения блок-сополимеров ПММА – ПС – ПММА с люминесцирующей меткой, расположенной в заданном блоке и имеющей строение, соответствующее мономеру Va, использовали способ 3.

Способ 2. Присоединение люминесцирующей метки к полимерным цепям уже сформированных блок-сополимеров при реакциях с участием макромолекул и антраценсодержащих реагентов (реакция между карбоксильными группами ПМАК-блока в сополимере ПМАК – ПС – ПМАК и 9-антилдиазометаном (схема (3), VII), реакция Фриделя-Крафтса между фенильными ядрами блоков ПС и 9-хлорметилантраценом (схема (4), VIII) *. Подобные методы присоединения люминесцирующей метки к гомополимерам описаны нами ранее [1, 13].



* Введение люминесцирующей метки в блок ПС в процессе получения ПС-Al путем сополимеризации с антраценсодержащими мономерами не может быть реализовано, так как последние оказывают ингибирующее действие на полимеризацию стирола, и процесс не доходит до конца [12]. В свою очередь использование реакционной смеси, содержащей стирол, в дальнейшем синтезе естественно привело бы к получению статистического, а не блок-сополимера (или к неразделимой смеси).

Следует отметить, что при использовании реакции Фриделя-Крафтса (схема (4)) для присоединения люминесцирующей метки к ПС-компонентам блок-сополимеров наряду с основной реакцией протекают и побочные процессы, приводящие к образованию соединений полиариленметиленовой структуры, что затрудняет применение метода поляризованной люминесценции [13].

Способ 3. В некоторых случаях при получении блок-сополимеров с люминесцирующей меткой на основе инициирования с помощью триперекиси (схема (2)) были использованы комбинированные методы. Например, при сополимеризации осуществлялось введение в соответствующий блок меточных количеств звеньев непредельных карбоновых кислот (МАК, АК) с последующим их превращением при действии VII в люминесцирующие метки антрилметилкарбоксилатной структуры (по схеме, аналогичной схеме (3)). Применение подобных комбинированных методов позволило оценить возможное влияние антраценсодержащих мономеров (или антраценовых групп в составе полимера) на процесс блок-сополимеризации и получить блок-сополимеры ПММА – ПС – ПММА с люминесцирующей меткой типа Va в блоках ПС или ПММА (табл. 2, сполимер 1; табл. 3, сполимер 3, 4).

Таким образом, разработанные нами методы позволяют синтезировать трехблочные сополимеры типов А–В–А и В–А–В с люминесцирующими метками антраценовой структуры, присоединенными к заданным блокам сополимеров. Предварительные исследования, проведенные в ИВС АН СССР Абуфриевой с сотр. показали, что синтезированные с помощью описанных методов образцы «меченых» блок-сополимеров являются удобными объектами для изучения макромолекул блок-сополимеров в растворе методом поляризованной люминесценции.

Синтез блок-сополимеров под влиянием инициирующей системы ПС-АІ – ПБ проведен в условиях, исключающих попадание влаги и воздуха. Подготовка мономеров и растворителя описана в работе [2]. Компонент инициирующей системы ПС-АІ получали при термической полимеризации стирола, проводимой в присутствии AlEt_3 как агента передачи цепи при 120° в течение 8 суток, растворитель – толуол. Изменение мольного соотношения стирол: AlEt_3 в интервале 6–850 позволяет получать ПС-АІ с длиной цепи ПС \bar{P} от 30 до 800 и числом замещенных этильных групп, близким к ~3 до 1 соответственно. Характеристики ММ и ММР полистирольных цепей получены с использованием ГПХ на разложенных протонным растворителем образцах ПС-АІ [14]. Полимеризацию ММА под действием ПС-АІ – ПБ проводили в дилатометре с градуированной шейкой до 20–25%-ной конверсии; процесс прерывали, разлагая реакционную смесь метанолом, подкисленным HCl . Выход блок-сополимера оценивали по контракции и сухому остатку. В последнем случае учитывали количество ПС (из ПС-АІ), взятого в реакцию.

Для получения сополимера ПС – ПММА – ПС с люминесцирующей меткой в ПММА-блоке к ММА добавляли 9-антрилметилметакрилат (Va) [11], мольное соотношение $V_a : \text{MMA} = 1 : 1000$.

Синтез блок-сополимеров с помощью триперекисного инициатора (схема (2)) осуществляли в две стадии. На первой стадии (получение полимерного инициатора, т. е. ПС с концевыми перэфирами группами, IV) бензольный раствор стирола (концентрация 60 об. %), содержащий триперекись I (3 весь %), нагревали в атмосфере аргона в запаянных ампулах при 75° (табл. 2). Для получения образцов ПС с концевыми перэфирами группами IV, содержащих люминесцирующую метку, в реакционную среду перед полимеризацией вводили меточные количества 10-метил-9-антрилметилметакрилата (Vb) [12] или МАК (для последующего превращения звеньев МАК в полимере в звенья 9-антрилметилкарбоксилатного строения, т. е. в люминесцирующие метки, схема (3)). Полученный ПС трижды переосаждали из бензола в метанол, определяли содержание активного кислорода в образце [10] и измеряли $[\eta]$. На основании измеренных характеристик рассчитывали ММ и число концевых перэфирами групп на макромолекулу (табл. 2).

На второй стадии (получение блок-сополимеров) ПС (IV) растворяли в определенных соотношениях в другом мономере (ММА, МАК) или его смеси с соответствующим растворителем (табл. 3). Для получения блок-сополимеров с люминесцирующей меткой в блоке ПММА к реакционной смеси добавляли антраценсодержащий мономер (V) или МАК. Синтез блок-сополимеров осуществляли при нагревании реакционной среды, как правило, при 100 – 110° в атмосфере инертного газа (схема 2, табл. 3).

Отделение блок-сополимеров от гомополимеров проводили методом селективной экстракции, удаляя гомо-ПС последовательной обработкой полимерной смеси диэтиловым эфиром [2] и циклогексаном [15]. От гомо-ПММА блок-сополимеры освобождали экстракцией ацетонитрилом [15]. Чистоту выделенного блок-сополимера проверяли с помощью тонкослойной хроматографии.

Состав блок-сополимеров определяли методом ИК-спектроскопии [5] (табл. 1) или рассчитывали по данным элементного анализа (табл. 3).

Присоединение люминесцирующих меток к заданным блок-компонентам сополимеров осуществляли при добавлении антраценсодержащих мономеров (антралиметиловых эфиров непредельных карбоновых кислот, V) к основному мономеру на соответствующей стадии синтеза блок-сополимера или при взаимодействии карбоксильных групп сополимера с 9-антрилдиазометаном (VII) (табл. 1-3). Во втором случае блок-сополимеры, содержащие меточечные количества звеньев МАК, обрабатывали в толуольном растворе избыточным количеством VII при комнатной температуре. Для присоединения люминесцирующих меток к ПМАК-компонентам блок-сополимеров ПМАК - ПС - ПМАК реакцию проводили в 0,5%-ном растворе сополимера в смеси метанол - диоксан (3 : 7) в течение 2 час., используя рассчитанное количество VII (в описанных условиях с сополимером взаимодействует 30-40% VII).

Блок-сополимеры от неприсоединенных антраценсодержащих соединений очищали многократным переосаждением. Контроль чистоты и определение содержания люминесцирующих меток в сополимерах проводили способами [1, 12].

Институт высокомолекулярных
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
18 X 1978

ЛИТЕРАТУРА

1. Е. В. Ануфриева, Ю. Я. Готлиб, М. Г. Krakovjak, С. С. Скороходов, Высокомолек. соед., A14, 1430, 1972.
2. Л. В. Замойская, Э. С. Ганкина, Е. Б. Миловская, Там же, A 18, 1635, 1976.
3. Х. С. Багдасарьян, Теория радикальной полимеризации, «Наука», 1966, стр. 98.
4. Л. В. Замойская, Е. Б. Миловская, Высокомолек. соед., A21, 1974, 1979.
5. ИК-спектры поглощения полимеров и вспомогательных веществ, под ред. В. М. Чулановского, «Химия», 1969, стр. 22.
6. S. Chinai, J. Matlack, A. Resnik, R. Samuels, J. Polymer Sci., 17, 391, 1955.
7. В. И. Галибей, С. А. Толыгина, С. С. Иванчев, Ж. органич. химии, 4, 1585, 1970.
8. А. А. Демин, Г. Д. Рудковская, Л. В. Дмитренко, Л. А. Овсянникова, Т. А. Соколова, Г. В. Самсонов, И. Н. Никонова, Высокомолек. соед., A16, 2706, 1974.
9. C. Bamford, A. Jenkins, R. Wayne, Trans. Faraday Soc., 56, 932, 1960.
10. Анализ полимеризационных пластмасс, под ред. В. Д. Безуглого, «Химия», 1967, стр. 292.
11. М. Г. Krakovjak, Е. В. Ануфриева, С. С. Скороходов, Высокомолек. соед., A14, 1127, 1972.
12. М. Г. Krakovjak, Е. В. Ануфриева, Т. Д. Ананьева, В. Б. Лущик, Н. С. Шелехов, С. С. Скороходов, Высокомолек. соед., A17, 1983, 1975.
13. М. Г. Krakovjak, Е. В. Ануфриева, Т. Д. Ананьева, Р. А. Громова, В. Б. Лущик, С. С. Скороходов, Высокомолек. соед., A18, 1494, 1976.
14. Л. В. Замойская, Э. С. Ганкина, Е. Е. Кевер, Е. Б. Миловская, Высокомолек. соед., A21, № 12, 1979.
15. J. Urwin, J. Stearne, Makromolek. Chem., 78, 197, 1964.

SYNTHESIS OF TRIBLOCK COPOLYMERS WITH LUMINESCENT MARKS

Krakovjak M.G., Milovskaya E.B., Rudkovskaya G.D.,
Zamojskaya L.V., Lutshik V.L., Anan'eva G.D.

Summary

For the study of the structural transformations in triblock copolymers by the polarized luminescence method block copolymers A-B-A and B-A-B (A is PS, B is PMMA or PMA) with luminescent marks of the anthracene structure have been synthesized by the low-temperature radical polymerization with PS/Al/benzoyl peroxide or carbotert-butyl peroxy succinyl peroxide initiators. The luminescent marks are introduced into definite blocks of copolymers by the copolymerization with anthracene-containing monomers or by the reactions of functional groups of polymers with anthracene-containing reagents. The marked block copolymers obtained are convenient model compounds for the study of multicomponent polymer systems by optical methods.