

УДК 541.64:542.938:547(538.141+39)

СИНТЕЗ И ГИДРОЛИЗ УЗКОДИСПЕРСНЫХ ДИБЛОК-СОПОЛИМЕРОВ НА ОСНОВЕ СТИРОЛА И *трем*-БУТИЛМЕТАКРИЛАТА

© 1993 г. Е. Ю. Меленевская, В. Н. Згонник, Е. Г. Леонтьева, Е. Е. Кевер, И. В. Терентьев,
Л. А. Шибаев

Институт высокомолекулярных соединений Российской академии наук
199004 Санкт-Петербург, Большой пр., 31

Поступила в редакцию 10.07.92 г.

Блок-сополимеры полистирол-поли-*трем*-бутилметакрилат синтезированы по методу "живущих" цепей последовательным введением мономеров в контролируемых условиях. Для понижения реакционной способности полистириллития по отношению к карбонильной группе метилметакрилата использовали 1,1-дифенилэтилен. Блок-сополимеры и полистиролы-предшественники охарактеризованы методом высокоэффективной эксклюзационной жидкостной хроматографии и ТСХ. Блок-сополимеры соответствуют ожидаемому составу и обладают узким ММР. Найдены оптимальные условия для количественного гидролиза сложноэфирной группы в поли-*трем*-бутилметакрилатном блоке с превращением его в полиметакриловую кислоту.

Блок-сополимеры на основе неполярных и полярных мономеров (акрилатов, метакрилатов) с узким ММР являются интересными объектами для изучения закономерностей образования и поведения суперрешеток. Кроме того, осуществление гидролиза сложноэфирной группы полиакрилатного блока позволяет перейти к блок-сополимерам с гидрофильной группой, иономерам, поверхностно-активным веществам.

Цель настоящей работы – синтез узкодисперсных дублок-сополимеров стирола и *трем*-бутилметакрилата (БМА) и количественное превращение полиэфирного блока в полиметакриловую кислоту. Предпринята попытка разработать такие условия синтеза дублок-сополимера, которые позволили бы свести содержание гомополимеров в блок-сополимере к минимуму, контролируя все стадии синтеза путем анализа продуктов реакции методом высокоэффективной эксклюзационной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для синтеза блок-сополимеров использовали цельнопаянные вакуумные системы (10^{-6} мм рт. ст.), обычные для анионной полимеризации. Полистирольный блок синтезировали под действием втор-бутиллития в бензоле [1], после чего была отобрана проба для анализа ПС-блока. БМА выбрали в качестве полярного мономера в связи с тем, что он по сравнению с другими метакрилатами и тем более акрилатами в наилучшей степени позволяет осуществить полимеризацию по методу "живущих" цепей [2]. БМА синтезировали из хлорангидрида метакриловой кислоты, подвергнутой вакуумной разгонке, и *трем*-бутилового спирта в присутствии пиридина.

Мономер выделяли из реакционной смеси экстракцией петролейным эфиром с последующей отгонкой растворителя и фракционированием продуктов реакции в вакууме. Основная фракция, по данным жидкостной хроматографии, содержала 94 % БМА и 6 % компонентов, входящих в состав петролейного эфира. Далее для удаления из мономера возможных следов исходных компонентов реакции и влаги БМА несколько суток перемешивали с предварительно прокаленным гидридом кальция с неоднократным дегазированием в цельнопаянной вакуумной системе. Подготовленный таким образом мономер в этой же системе дозировали в мерные ампулы, которые хранили при -15°C . Непосредственно перед синтезом БМА подвергали форполимеризации с трифенилметилмагнийхлоридом в ТГФ.

Для минимизации вторичных реакций концевого звена полистириллития (ПСЛ) при взаимодействии с полярным мономером, его нуклеофильность понижали за счет реакции с 1,5-молярным избытком 1, 1-дифенилэтапена (ДФЭ). ДФЭ ("Fluka"), который очищали от возможных примесей бензофенона, трижды последовательно перегоняя с одного натриевого зеркала на другое до появления устойчивой темнокрасной окраски, затем дозировали по мерным ампулам с олигостириллитием. ДФЭ вводили в реакционную колбу в виде раствора в ТГФ, после чего в колбу, содержащую ПСЛ в бензоле, переконденсировали ТГФ в количестве, обеспечивающем соотношение бензол : ТГФ = 1 : 4 по объему и выдерживали смесь в течение 1 ч при $-40 \dots -50^{\circ}\text{C}$. За это время осуществляли форполимеризацию БМА под действием трифенилметилмагнийхлорида в системе, отделенной от реакционной колбы с "живущим" ПСЛ с концевым звеном ДФЭ (ПСДФЭЛ) разби-

ваемой перегородкой. Отконденсированный от форполимера и охлажденный до -50°C раствор БМА в ТГФ при интенсивном перемешивании быстро вводили в раствор ПСДФЭЛ, разбив разделяющую перегородку. Концентрация полярного мономера в начальной стадии не превышала 0.5 моль/л, а концентрацию "живущего" ПСДФЭЛ варьировали в интервале $0.2 - 2 \times 10^{-3}$ моль/л. После введения БМА, что сопровождалось мгновенным обесцвечиванием раствора ПСДФЭЛ, реакционную смесь выдерживали при -60°C 30 - 60 мин, а затем дезактивировали при этой же температуре раствором *трет*-бутилового спирта в толуоле, соединяющегося с колбой через перегородку. Повышение температуры реакционной среды до начала дезактивации приводило к уширению ММР блок-сополимера. Блок-сополимер высаждали в гексан и сушили в вакууме до постоянной массы.

Анализ ММР исходных ПС и оценку ММ блок-сополимеров проводили методом ВЭЖХ на хроматографе ХЖ-1309 с усовершенствованной жидкостной системой. Высокоэффективная фторпластовая микроколонка (15000 теоретических тарелок), заполненная специальной смесью силикагелей "Нуклеосил" ("Macherey-Nage") с линейной ММ-зависимостью откалибрована полистирольными стандартами ("Waters"). Для оценки степени гидролиза блок-сополимера использовали методы масс-спектрометрического термического анализа (МТА), ИК- и УМР-спектроскопию.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

По приведенной выше методике синтеза были получены диблок-сополимеры ПС-ДФЭ-ПБМА различного состава и молекулярной массы. Из результатов анализа ММ блок-сополимера (табл. 1) следует, что образцы являются узкодисперсными, в связи с чем могли быть использованы в качестве реферных в хроматографии, однако содержат гомополистирол (не более 10%). Наличие гомополистирола обусловлено возможным присутствием примесей как в растворе ДФЭ, так и в БМА. Следует отметить, что повышение концентрации трифенилмагнийхлорида и времени форполимеризации БМА приводило к снижению количества гомополистирола. В целом благодаря форполимеризации полярного мономера удалось уменьшить содержание гомополистирола до нескольких процентов (табл. 1) по сравнению с результатами работы [3], где оно составляло 15 - 40%.

Блок-сополимеры были использованы для экспериментальной проверки теоретически разработанного метода хроматографических "невидимок" [4] для анализа двублочных сополимеров в критических условиях как в тонкослойной [5, 6], так и в колоночной [7, 8] хроматографии.

Попытка использования для гидролиза ПБМА-блока НВг (18 ч) и NaOH (60 ч) при 60°C не привели к количественному превращению полиэфира в полиметакриловую кислоту, что следует из УМР-спектров (рис. 1а), а также из отсутствия набухания и растворимости в метаноле и воде. Методика, использованная Мак-Гратом [9] для гидролиза блок-сополимеров с небольшим содержанием ПБМА, также не привела в случае наших образцов к желаемому результату (рис. 1б). Наиболее эффективным оказалось использование избытка *n*-толуолсульфокислоты по отношению к *трет*-бутильным группам в блок-сополимере в смешанном растворителе уксусная кислота - ДМФА при 90°C , аналогично работе [10]. Для

Таблица 1. Молекулярно-массовые характеристики блок-сополимеров ПС-ДФЭ-ПБМА и ПС-предшественников*

Опыт, №	Полимер	Расчетная $M \times 10^{-3}$	$M_p^{**} \times 10^{-3}$	M_w / M_n	по данным ВЭЖХ		Содержание ПС в блок-сополимере, %	$M^{***} \times 10^{-3}$	Содержание гомо-ПС, %
					по данным ТСХ [5]				
1	ПС	80	80	1.02	-	-	-	-	-
2	ПС-ДФЭ-ПБМА	95	150		-	-	96	10	
3	ПС	60	64	1.02	-	-	-	-	-
4	ПС-ДФЭ-ПБМА	130	185(230)		30	127	8		
5	ПС	5	5	1.03	-	-	-	-	-
6	ПС-ДФЭ-ПБМА	65	95(125)		4	-	-	0.5	
7	ПС	13	13.5	1.03	-	-	-	-	-
8	ПС-ДФЭ-ПБМА	27	-	-	-	23	0.5		
9	"	75	60(79)		18	56	-		
10	ПБМА	20	23	1.05					
11	"	80	80	1.05					
12	"	200	200	1.10					

* $M_p = (M_n \times M_w)^{0.5}$ – пиковое значение.

** Определено по калибровке ПС; значение в скобках – по калибровке ПБМА.

*** Определено по трем хроматограммам в режиме эксклюзионной ТСХ.

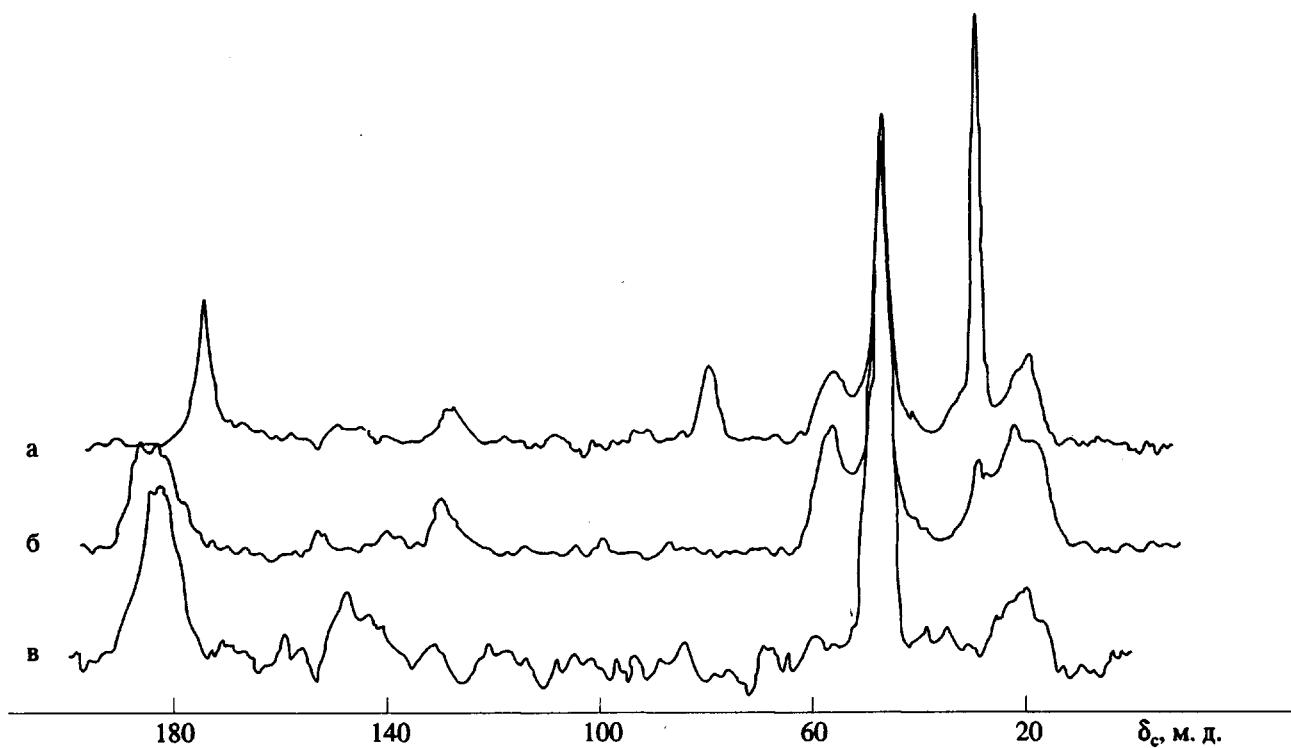


Рис. 1. УМР-спектры блок-сополимера ПС-ДФЭ-ПБМА (ПМАК). а, б – блок-сополимер б после гидролиза НВЧ в течение 18 ч (а) и после гидролиза *n*-толуолсульфокислотой по методике [9] в течение 24 ч (б); в – блок-сополимер 9 после гидролиза в присутствии избытка *n*-толуолсульфокислоты в течение 56 ч. Номера блок-сополимеров соответствуют номерам опытов в табл. 1.

обеспечения гомогенности в работе [10] вводили метанол; мы для этой цели использовали ДМФА. Гомогенность среды является необходимым условием эффективности процесса. Для количественного превращения полиэфирного блока требовалось 55 - 80 ч нагревания при интенсивном перемешивании. В этом случае, как следует из УМР-спектров, сигналы, отвечающие углероду в группе $-\text{C}(\text{CH}_3)_3$, отсутствуют (рис. 1в), но присутствуют в частично гидролизованных образцах блок-сополимеров (28.18 м. д. – рис. 1а, 27.77 м. д. – рис. 1б). Данные МТА для блок-сополимеров, подвергнутых гидролизу, также свидетельствуют о полном “снятии” *трет*-бутильных групп в случае проведения гидролиза по последней методике за время более 50 ч (рис. 2). ИК-спектры пленок гидролизованных блок-сополимеров также под-

тверждают наличие $>\text{C=O}$ карбоксилатных групп в блок-сополимере (полосы поглощения 1700 и 1735 cm^{-1}), а также, возможно, и ангидридных групп (1735 cm^{-1}), причем последние, как и димеры кислот (2650 и 3100 cm^{-1}) [11], разрушаются в случае образования натриевой соли при реакции блок-сополимеров со щелочью (рис. 3).

В связи с трудностью выделения гидролизованных блок-сополимеров переосаждением, об-

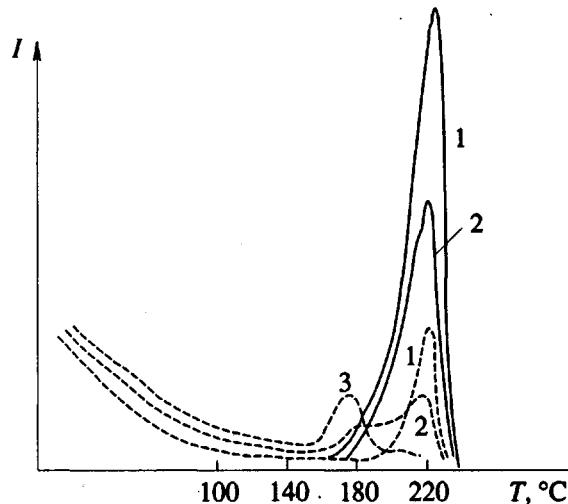


Рис. 2. Кривые МТА образцов блок-сополимера ПС-ДФЭ-ПБМА (ПМАК) до гидролиза (1), частично гидролизованного (2) и полностью гидролизованного (3).

разцы подвергнуты диализу через целлофановую мембрану. Блок-сополимеры, содержащие до 10 % ПС по составу, растворимы в воде и метаноле; при 20%-ном содержании ПС растворимость их заметно ухудшается.

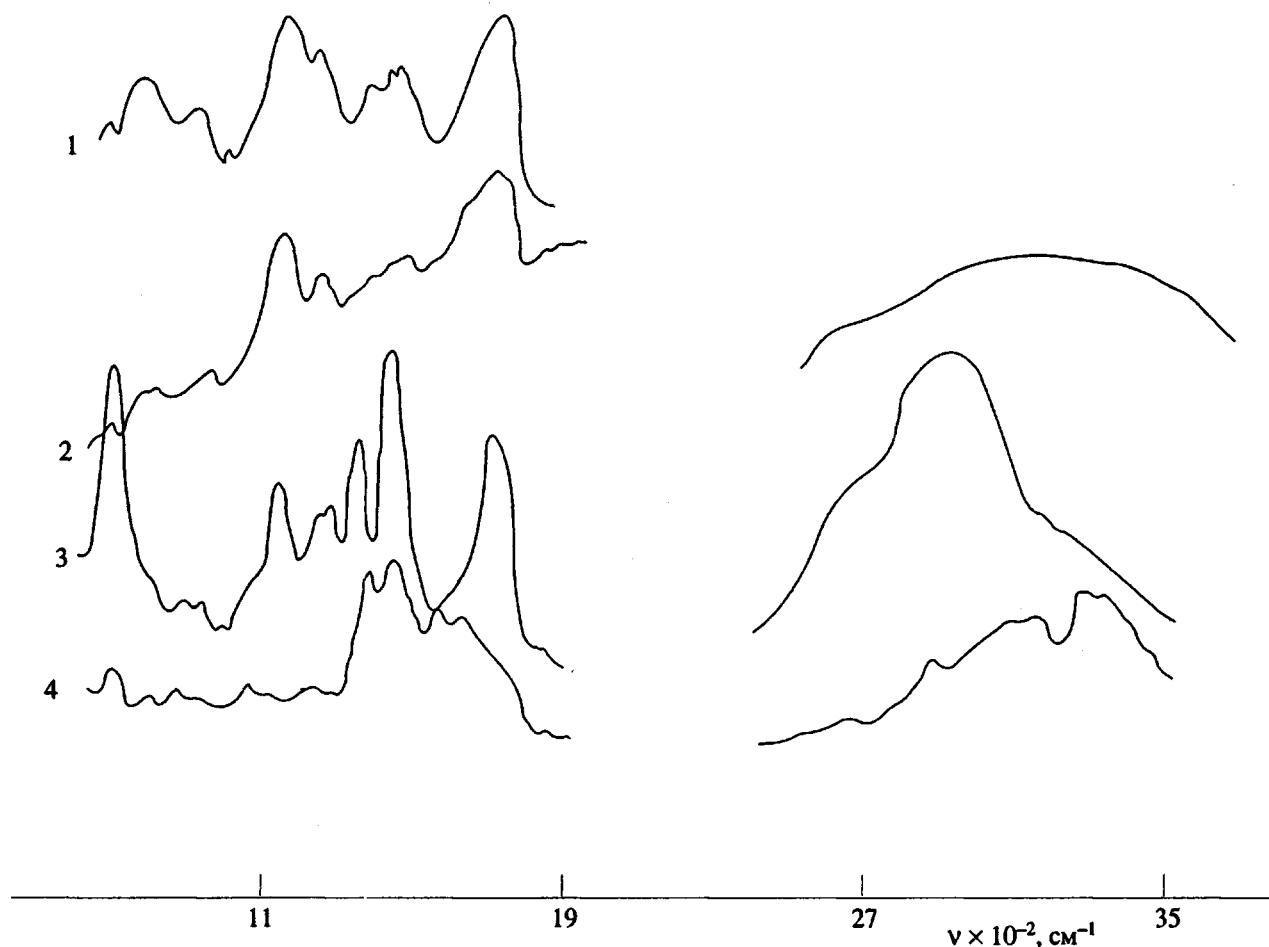


Рис. 3. ИК-спектры блок-сополимера ПС-ДФЭ-ПБМА (ПМАК). 1, 2 – блок-сополимер 6 до (1) и после полного гидролиза (2); 3 – блок-сополимер 8 после полного гидролиза; 4 – блок-сополимер 9 после полного гидролиза и после обработки натриевой щелочью. Номера блок-сополимеров соответствуют номерам опытов в табл. 1.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Еремина М.А., Эренбург Е.Г., Згонник В.Н., Меленевская Е.Ю., Левенгаген Е.Н., Пальчик Р.И. // Высокомолек. соед. А. 1985. Т. 27. № 6. С. 1308.
2. Müller A.H.E. // Recent Advances in Anionic Polymerization. New York: Elsevier, 1987. P. 205.
3. Glöckner G., Müller A.H.E. // J. Appl. Polym. Sci. 1989. V. 38. N. 9. P. 1761.
4. Горбунов А.А., Скворцов А.М. // Высокомолек. соед. А. 1988. Т. 30. № 4. С. 895.
5. Беленький Б.Г., Ганкина Э.С., Малахова И.И., Згонник В.Н., Меленевская Е.Ю. // Высокомолек. соед. А. 1991. Т. 33. № 11. С. 2487.
6. Gankina E., Belen'kii B., Malakhova I., Melenevskaya E., Zgonnik V. // J. Planar Chrom. 1991. V. 4. P. 199.
7. Зимина Т.М., Кевер Е.Е., Меленевская Е.Ю. // Тез. докл. V Всесоюз. симп. по жидкостной хроматографии. Рига. 1990. С. 32.
8. Зимина Т.М., Кевер Е.Е., Меленевская Е.Ю., Згонник В.Н., Беленький Б.Г. // Высокомолек. соед. А. 1991. Т. 33. № 6. С. 1349.
9. Deporter C.D., Long T.E., Venkateshwaran L.N., Wilkes G.L., McGrath J.E. // Polym. Prepr. 1988. V. 29. N. 1. P. 343.
10. Long T.E. // Chemical Reactions on Polymers, ACS Symp. Ser. 364, Washington DC, 1988. Ch. 20.
11. Lee J.Y., Painter P.C., Coleman M.M. // Macromolecules. 1988. V. 21. N. 2. P. 346.

Synthesis and Hydrolysis of Narrow-Dispersion Diblock Copolymers of Styrene and *tert*-Butyl Methacrylate

E. Yu. Melenevskaya, V. N. Zgonnik, E. G. Leont'eva, E. E. Kever, I. V. Terent'eva, L. A. Shibaev

Institute of Macromolecular Compounds, Russian Academy of Sciences, Bolshoi Pr. 31, St. Petersburg, 199004 Russia

Abstract – Polystyrene–poly(*tert*-butyl methacrylate) block copolymers were synthesized using the “living” chain method involving successive additions of the monomer under controlled conditions. 1,1-diphenylethylene was used to reduce the reactivity of the polystyryllithium toward the carbonyl group of methyl methacrylate. The block copolymers and polystyrene precursors were characterized using exclusion HPLC and thin-layer chromatography. The block copolymers correspond to the expected composition and have narrow MMD. The optimal conditions were identified under which the ester group of the poly(*tert*-butyl methacrylate) block was hydrolyzed to convert the latter to the polymethacrylic acid.