

УДК 541(64+515):542.952

ПОЛУЧЕНИЕ ДИФИЛЬНОГО БЛОК-СОПОЛИМЕРА ПОЛИСТИРОЛА С ПОЛИМЕТАКРИЛОВОЙ КИСЛОТОЙ МЕТОДОМ РАДИКАЛЬНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ЧЕРЕЗ РЕАКЦИИ ПЕРЕДАЧИ ЦЕПИ И ГИДРОСИЛИРИВАНИЯ

© 2006 г. С. А. Булгакова*, Л. М. Мазанова*, Ю. Д. Семчиков**, Б. А. Гриков***

*Научно-исследовательский институт химии Нижегородского государственного университета им. Н.И. Лобачевского

603950 Нижний Новгород, пр. Гагарина, 23, корп. 5

**Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского

603950 Нижний Новгород, пр. Гагарина, 23

***Институт физики микроструктур Российской академии наук

603950 Нижний Новгород, ул. Ульянова, 46

Поступила в редакцию 02.06.2005 г.

Принята в печать 16.12.2005 г.

Методом радикальной полимеризации через реакции передачи цепи и гидросилирирования синтезированы с высоким выходом дифильные блок-сополимеры полистирол–полиметакриловая кислота различного состава, образование которых доказано методами вискозиметрии, ИК-спектроскопии и фракционирования. Композиционная однородность блок-сополимеров улучшается с увеличением содержания низкомолекулярного мономера в исходной смеси и не зависит от природы концевого звена макромономера.

К настоящему времени для синтеза блок-сополимеров широко применяются методы “живой” анионной и псевдоживой радикальной сополимеризации [1–5]. Свободнорадикальная сополимеризация практически не используется для этих целей, хотя она не имеет недостатков, присущих упомянутым выше методам, главным из которых является ограниченный круг мономеров, куда не входят, например, непредельные карбоновые кислоты. Между тем, амфи菲尔ные блок-сополимеры, содержащие такие ионогенные мономеры, представляют большой интерес как потенциальные ПАВ и объекты, обладающие повышенной склонностью к самоорганизации [6–8]. Цель настоящей работы – разработка метода синтеза блок-сополимеров стирола с метакриловой кислотой (МАК) посредством радикальной полимеризации.

Общая схема синтеза состояла в следующем. Первый блок формировался путем полимеризации стирола в присутствии многофункционального гидрида кремния. Затем осуществлялась функционализация образующегося макромономера путем реакции гидросилирирования по группам Si–H с использованием диметакрилата этиленгликоля (ДМЭГ) или диакрилата этиленгликоля (ДАЭГ). Второй блок формировался в процессе радикальной полимеризации МАК в присутствии макромономера ПС.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Стирол отмывали от ингибитора 10%-ным раствором гидроксида натрия, промывали водой, сушили над прокаленным хлористым кальцием и перегоняли под вакуумом. МАК освобождали от воды многократным перемораживанием и перегоняли при пониженном давлении. ДМЭГ и ДАЭГ очищали вакуумной перегонкой. В качестве инициатора использовали ДАК, очищенный перекристаллизацией из изопропилового спирта (ИПС). Ацетонитрил, толуол и циклогексан квалификации х.ч. использовали без дополнительной очистки. Хлороформ, ДМФА и диоксан очищали по известным методикам [9].

ПС с конечной кремнийгидридной группировкой синтезировали методом радикальной полиме-

E-mail: sbulg@mail.ru (Булгакова Светлана Александровна).

ризации стирола при 60°C в присутствии 0.005 моль/л ДАК и 12.5% диметилдисилана (ДМДС) как передатчика цепи до конверсии 60%. Полученный полимер очищали двукратным пересаждением из толуола в ИПС, сушили до постоянной массы в вакууме и использовали для получения макромономера по реакции гидросилирования. Для этого 10%-ный раствор ПС в толуоле смешивали с ди(мет)акрилатами в мольном соотношении ПС : мономер = 1 : 3. Реакцию проводили в течение 15 ч при 80°C в присутствии 5×10^{-5} моль/л катализатора Спайера – раствора платинохлористоводородной кислоты в ИПС. Полистирольный макромономер выделяли из раствора выпариванием растворителя.

Блок-сополимеры синтезировали в диоксане из реакционных смесей ПС : МАК состава 70 : 30 и 50 : 50 мас. % методом радикальной полимеризации при 60°C в присутствии 0.05 моль/л ДАК до глубокой конверсии. Полученные гибридные продукты высаждали петролейным эфиром и сушили до постоянной массы в вакууме. Фракционирование блок-сополимеров осуществляли в аппарате Сокслета циклогексаном.

Содержание звеньев МАК в сополимере определяли методом потенциометрического титрования на приборе ТВ-6Л1. ИК-спектры ПС записывали на спектрофотометре UR-20. Йодное число в макромолекулах ПС рассчитывали по методу Гануса [10]. Размер частиц сополимера ПС–ПМАК оценивали нефелометрическим методом на приборе ФЭК марки KF-77 по методике [11]. Поверхностное натяжение растворов блок-сополимеров определяли на приборе Ребиндера, как в работе [12].

Молекулярную массу ПС и ПМАК оценивали методом вискозиметрии на вискозиметре Уббелоде и рассчитывали по формуле $[\eta] = KM^\alpha$, где $K = 1.12 \times 10^{-4}$, $\alpha = 0.73$ (хлороформ, 25°C) для ПС, и $K = 24.2 \times 10^{-4}$, $\alpha = 0.51$ (метанол, 26°C) для ПМАК [13]. Характеристическую вязкость ПМАК и вторых фракций блок-сополимеров измеряли при 25°C в диметилформамиде. ММР полимеров определяли методом ГПХ на хроматографе "Waters" с набором из пяти стирогелевых колонок с диаметром пор 10^5 , 3×10^4 , 10^4 , 10^3 и 250 Å. Для исследований рельефа поверхности образцов применяли комплекс сканирующих зондовых микроскопов "Solver PRO" (NT-MDT, Зелен-

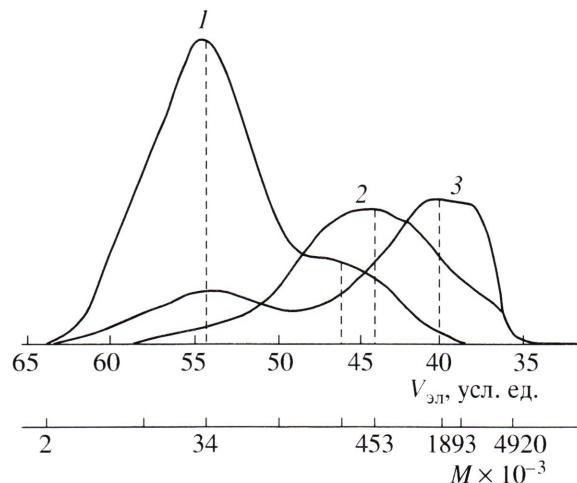


Рис. 1. Хроматограммы продуктов полимеризации MMA в присутствии 0.05 моль/л ДАК при 60°C с участием ПС с концевой группой Si–H (1), без ПС (2), а также с участием ПС ($M_\eta = 17000$) с концевой метакрилатной группой (3).

ноград, Россия). В экспериментах использовали стандартные кремниевые кантилеверы фирм NT-MDT и "MicroMasch" (Таллинн, Эстония) с типичным радиусом кривизны рабочей части зонда порядка 10–15 нм. Измерения проводили в контактном и полуконтактном tapping-mode режимах сканирования. В полуконтактном режиме использовали кантилеверы NSG11 (резонансные частоты 155–250 кГц). Пленки образцов для измерений наносили на кремниевые пластины из раствора в хлороформе методом центрифугирования.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Стратегия синтеза, изложенная выше, апробирована нами в работе [14] на примере блок-сополимеризации MMA с ПС. Однако необходимость функционализации преполимера реакцией с ДАЭГ (ДМЭГ) оставалась не очевидной, поскольку блок-сополимер может быть получен с использованием преполимера, содержащего как группы Si–H, так и ненасыщенные группы. Для выяснения этого обстоятельства был проведен контрольный эксперимент: полимеризация MMA в одинаковых условиях (температура, концентрация инициатора, глубина конверсии) в присутствии активного ПС, содержащего, в одном случае, концевые группы Si–H, в другом – ненасыщенные, с близкими значениями ММ. Хроматограм-

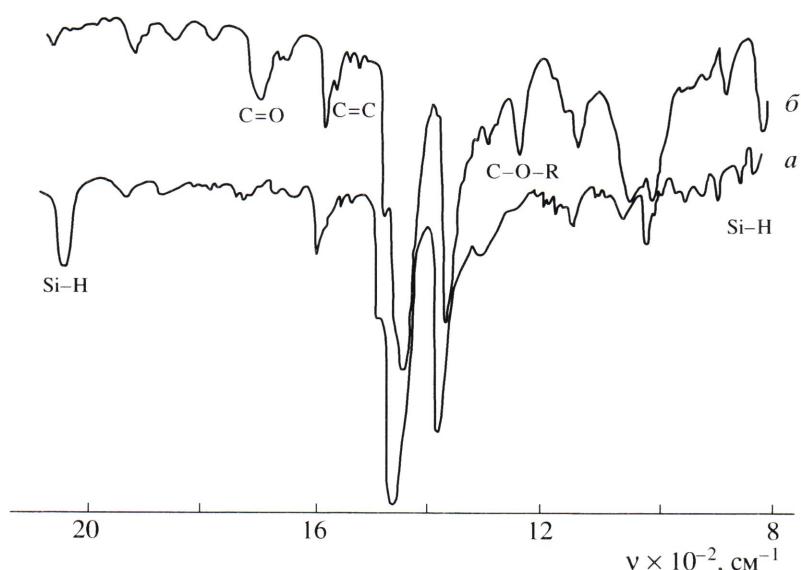
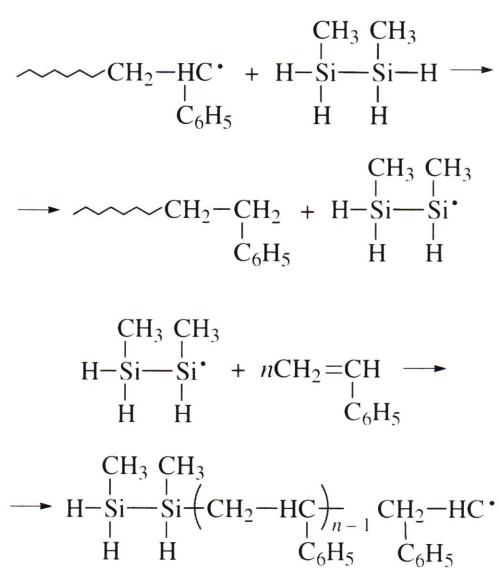
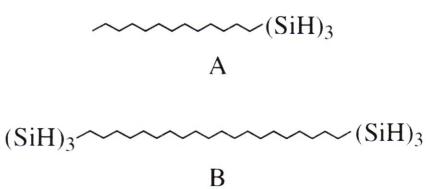


Рис. 2. ИК-спектры ПС, полученного в массе в присутствии 12.5 мас. % ДМДС (*а*) и после реакции гидросилирования (*б*).

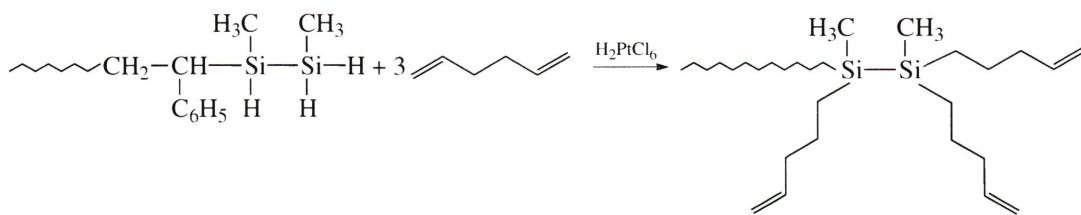
ма продуктов реакции представлена на рис. 1 наряду с хроматограммой ПММА (кривая 2), полученного в тех же условиях, но без ПС. Из рис. 1 можно заключить, что более высокомолекулярная мода относится к блок-сополимеру, менее – к активному ПС. Сравнение площадей обеих мод хроматограмм 1 и 3 приводит к однозначному выводу, что выход блок-сополимера существенно выше в том случае, когда активный ПС содержит ненасыщенные группы. Поэтому в дальнейшем была реализована схема синтеза блок-сополимера с участием реакции гидросилирования. На первом этапе по реакции передачи цепи с ДМДС



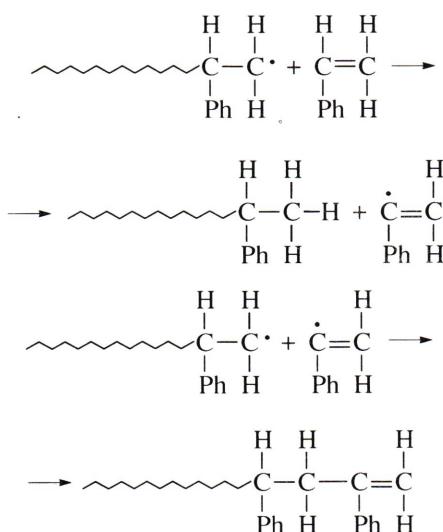
был получен ПС с $M_{\eta} = 1.9 \times 10^4$ с концевыми группами Si–H, наличие которых подтверждается присутствием в ИК-спектре (рис. 2, спектр *a*) полос поглощения малой и средней интенсивности при 2075 и 810 cm^{-1} , соответствующих валентным и деформационным колебаниям связей Si–H. В аналогичных условиях, но без ДМДС, образуется ПС с $M_{\eta} = 3.5 \times 10^5$, следовательно, преполимер стирола содержит в основном макромолекулы, сформированные с участием передатчика. Одна часть из них (*A*) имеет на одном конце три группы Si–H, другая, образованная в результате бимолекулярного обрыва (*B*), содержит на каждом конце цепи по три группы Si–H:



На втором этапе синтеза путем реакции гидросилирования преполимера с участием ДМЭГ/ДАЭГ концевые группы Si–H замещаются на ненасыщенные:



Доказательством протекания реакции гидросилилирования может служить появление новых полос в ИК-спектре, отсутствующих в исходном ПС, и обусловленных колебаниями групп C=C (1610 cm^{-1}), C=O (1750 cm^{-1}) и COR (1290 cm^{-1}) (рис. 2, спектр б). Дополнительным доказательством наличия в макромолекулах связей Si—H и далее двойных связей являются результаты по определению йодного числа преполимеров, представленные в табл. 1. Видно, что макромолекулы ПС, полученного в отсутствие передатчика цепи (образец 3), содержат незначительное количество двойных связей. Поскольку при полимеризации указанного мономера доминирующим является обрыв цепи посредством рекомбинации радикалов, можно предположить, что это связано с протеканием реакции передачи цепи на мономер по схеме, предложенной в работе [15]:



Результаты йодирования образцов ПС, полученных в присутствии ДМДС, показывают, что значения йодного числа возрастают с увеличени-

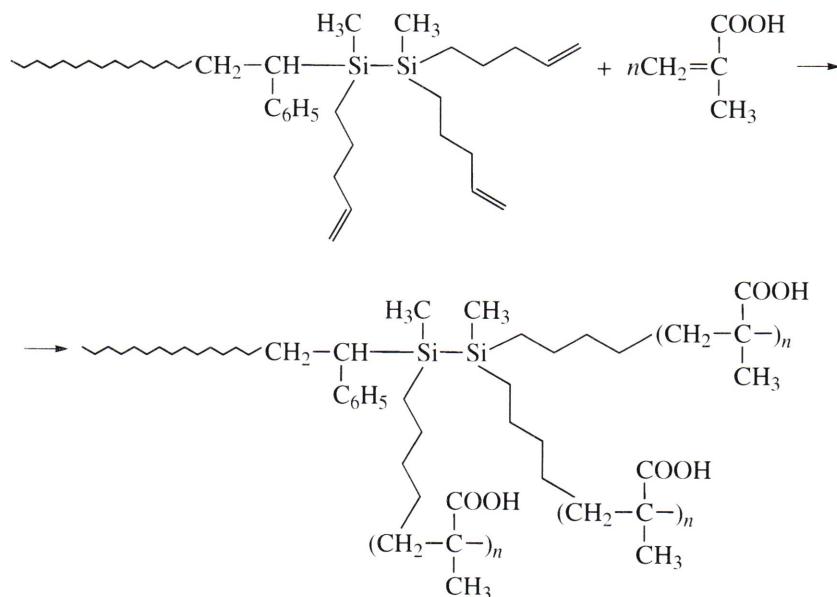
Таблица 1. Результаты йодирования MMA, стирола и образцов ПС, полученных по реакции передачи цепи и гидросилилирования

Образец, №	Йодируемый образец	Условия получения образца	Время йодирования, ч	Йодное число
1	Стирол	—	0.67	244
2	MMA	Без ДМДС	0.67	86.8
			48	253.8
3	ПС	Без ДМДС	0.67	0.26
4	ПС	1% ДМДС	0.67	1.3
5	ПС	2% ДМДС	0.67	2.5
6	ПС	12.5% ДМДС	0.67	11.9
7	ПС (ДМЭГ)	Из образца 6 по реакции гидросилилирования с ДМЭГ	0.67 48	6.6 13
8	ПС (ДАЭГ)	Из образца 6 по реакции гидросилилирования с ДАЭГ	0.67 48	5.4 11.9

ем концентрации передатчика цепи, что свидетельствует о галогенировании групп Si—H.

Третий этап синтеза, заключающийся в совместной полимеризации макромономеров с концеп-

выми группами ДМЭГ и ДАЭГ с ПМАК, приводит непосредственно к образованию звездообразных блок-сополимеров ПС–ПМАК следующего строения:



Для подтверждения получения таким путем блок-сополимеров было проведено фракционирование циклогексаном гибридных продуктов ПС–ПМАК исходного состава 50 : 50 и 70 : 30 мас. %, а также контрольных образцов, синтезированных при полимеризации МАК в аналогичных условиях, но в присутствии неактивного ПС. Результаты фракционирования приведены в табл. 2, из которой видно, что в каждой фракции гибридного продукта содержатся звенья МАК в отличие от контрольных образцов с неактивным ПС, которые представляют собой смесь двух гомополимеров – ПС и ПМАК. Следует также заметить,

что характеристическая вязкость формирующейся в этих условиях ПМАК меньше вязкости вторых фракций гибридных продуктов, а ММ первых фракций выше ММ макромономеров ПС. Все эти факты можно рассматривать как доказательство образования блок-сополимера.

Ориентировочный расчет состава блок-сополимеров был выполнен для композиции ПС (ДМЭГ)–ПМАК (1 : 1). При этом исходили из допущения, что средняя длина блока ПМАК, образующейся при сополимеризации одной из трех двойных связей преполимера с МАК, может быть

Таблица 2. Результаты фракционирования циклогексаном ПС–ПМАК

Исходная смесь	Блок-сополимер ПС–ПМАК			
	выход фракции, %	МАК, %	$M_\eta \times 10^{-3}$	[η], дл/г
ПС (ДМЭГ) : МАК = 50 : 50 ($M_\eta = 18700$)	42/58	13/75.0	24/–	–/0.35
ПС (ДМЭГ) : МАК = 70 : 30 ($M_\eta = 18700$)	65/35	8/68.5	23/–	–/0.18
ПС (ДАЭГ) : МАК = 50 : 50 ($M_\eta = 19200$)	44/56	10/78.9	29/–	–/0.43
ПС (ДАЭГ) : МАК = 70 : 30 ($M_\eta = 19200$)	68/32	6.8/71.5	24/–	–/0.14
ПС (неактивный) : МАК = 50 : 50 ($M_\eta = 140000$)	50/50	0/100	143/–	–/0.24
ПС (неактивный) : МАК = 70 : 30 ($M_\eta = 140000$)	70/30	0/100	140/–	–/0.10

Примечание. В числителе – фракция 1, в знаменателе – фракция 2.

определенена по составу блок-сополимера, растворимого в циклогексане. Подобное допущение основано на том очевидном положении, что в органической фазе будет растворяться фракция блок-сополимера с минимальным содержанием МАК.

При расчете состава растворимой в органической среде фракции блок-сополимера необходимо учесть, что она должна содержать некоторое количество непрореагировавшего ПС. Из теории радикальной полимеризации следует, что относительное количество ПС – величина одного порядка с отношением $P : P_0$, где P и P_0 – степень полимеризации ПС, полученного в присутствии передатчика и в его отсутствие. Поскольку $P_0 = 3.5 \times 10^5$, а $P = 1.9 \times 10^4$, то $P : P_0 = 0.054$. Используя эту величину и данные табл. 2, получаем, что первая – растворимая в органической среде фракция, содержит 6.5% ПС и 93.6% блок-сополимера состава 13.9% МАК – 86.1% стирола. Исходя из состава блок-сополимера, и учитывая, что ММ первого блока, т.е. преполимера ПС, равна 19000, для блока ПМАК получаем $\frac{19000 \times 13.9}{86.1} \approx 3100$.

Столь малая ММ обусловлена наличием некоторого количества непрореагировавших групп Si–H в преполимере (рис. 2, спектр б, область 2075 см^{-1}), большого количества растворителя диоксана (80%) и значительной концентрацией инициатора (0.05 моль/л).

Водорастворимая фракция наряду с блок-сополимером с максимальным количеством МАК содержит также ПМАК. Максимальное содержание МАК в блок-сополимере, как упоминалось выше, может быть достигнуто при вовлечении в сополимеризацию с МАК трех ненасыщенных групп преполимера. Один блок ПС с $M = 19000$ и три блока ПМАК с $M = 9300$ (3100×3) соответствуют блок-сополимеру состава 67% стирола – 33% МАК. С учетом этого, а также исходя из данных табл. 2 по количеству и общему составу второй фракции, получаем, что последняя содержит 37% блок-сополимера и 63% ПМАК¹. Причины большого относительного количества последней могут быть поняты, если рассмотреть заключительную стадию формирования блок-сополимера с позиции сополимеризации с учетом относитель-

Таблица 3. Кинетика расслоения эмульсий водных растворов ПМАК и блок-сополимера ПС–ПМАК с толуолом

Состав эмульсии	Концентрация раствора полимера, мас. %	Время начала расслоения, мин	Время окончания расслоения, мин
Вода + толуол	–	0	5
ПМАК + вода + + толуол	0.5	2	40
(ПС–ПМАК) + + вода + толуол	0.2	40	600
	0.5	40	>900

ных концентраций двойных связей преполимера и МАК. Основная часть макромолекул преполимера содержит три двойные связи, следовательно, отношение мольных концентраций двойных связей МАК (M_1) и преполимера (M_2) $[M_1] : [M_2] = \frac{19000}{3 \times 86} \approx 74$. Поскольку те и другие ненасыщенные группы относятся к метакрилатному типу, можно принять $r_1 = r_2 = 1$. Это означает, что радикал роста МАК может присоединиться к двойной связи преполимера с вероятностью, близкой к единице, лишь достигнув $P \geq 74$ или $M > 6400$. Из сказанного становится ясно, что существенная часть радикалов роста МАК не успевает присоединиться к двойным связям преполимера вследствие конкурирующих реакций передачи и обрыва цепи.

Возвращаясь к водорастворимой фракции блок-сополимера, следует заметить, что при столь значительном содержании стирола ее растворы в водной фазе должны быть коллоидного типа. Об этом свидетельствует, в частности, тот факт, что водные растворы второй фракции опалесцируют. Нефелометрическим методом был определен размер частиц, который оказался равным 5000 \AA . Столь большая величина указывает на образование мицелл, в которых ядро сформировано блоками ПС, а “корона” – блоками ПМАК совместно с некоторым количеством гомополимера МАК. Подобное явление широко распространено для систем блок-сополимер–гомополимер из-за одинаковой химической природы гомополимера и одного из блоков сополимера [16]. Как правило, макромолекулы гомополимера входят в “корону” мицеллы наряду с блоками сополимера той же химической природы.

¹ Мы полагаем, что близкий состав имеет водорастворимый блок-сополимер с двумя блоками МАК, но с более коротким блоком ПС.

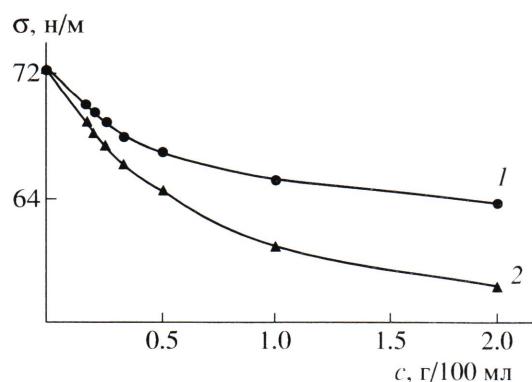


Рис. 3. Изотермы поверхностного натяжения водных растворов ПМАК (1) и блок-сополимера ПС–ПМАК с содержанием МАК 75% (2).

Независимым доказательством наличия блок-сополимера во второй фракции являются сравнительные изотермы поверхностного натяжения. Из рис. 3 видно, что полимерный продукт второй фракции эффективнее снижает поверхностное натяжение раствора по сравнению с ПМАК. Более высокая поверхностная активность этого блок-сополимера была зафиксирована и при оценке его солюбилизирующих свойств, результаты исследования которых представлены в табл. 3. Видно, что эмульсии водных растворов блок-сополимера с толуолом обладают лучшей кинетической устойчивостью по сравнению с соответствующей эмульсией ПМАК, причем эта устойчивость тем больше, чем выше концентрация раствора блок-сополимера.

Способность к самоорганизации полимерного продукта первой растворимой в органической среде фракции изучалась методом АСМ. На рис. 4 представлена топография поверхности пленки данной фракции, сформированной в условиях центрифугирования на кремниевой подложке. Видно, что наиболее типичными агломератами являются замкнутые и незамкнутые торроидальные структуры размером около 300 нм. Из этого следует, что диаметр цилиндра образующегося кольца равен ~ 100 нм. Это на порядок больше величины диаметра цилиндрической мицеллы, сечение которой представлено на схеме, со стержневой частью из блоков ПМАК (a), а

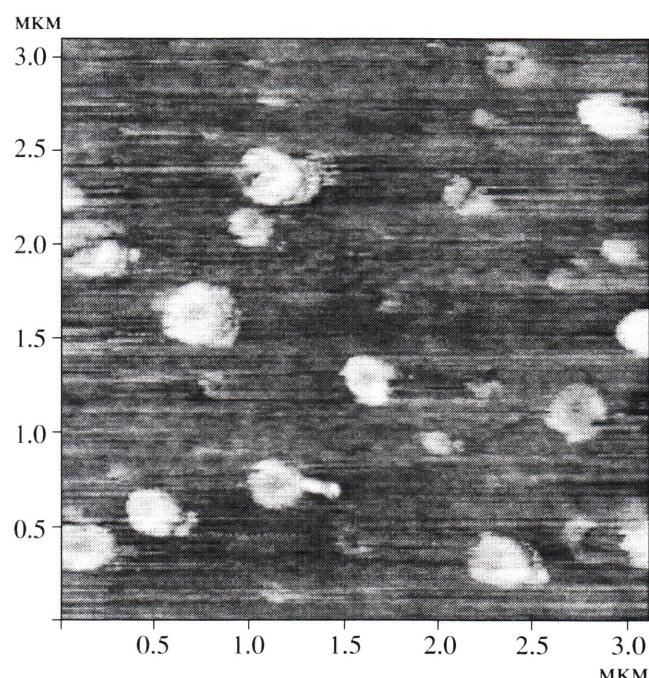
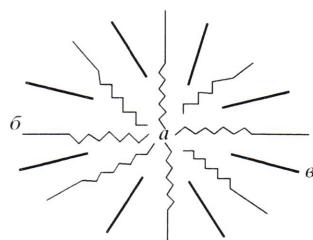


Рис. 4. Топография поверхности первой фракции блок-сополимера ПС–(ДМЭГ)–ПМАК состава 50 : 50 мас. %.

также внешней оболочкой из блоков ПС (б) и макромолекул гомополимера ПС (в).



В связи с этим можно предположить, что упомянутые образования являются ассоциатами цилиндрических мицелл, стремящихся замкнуть кольца с тем, чтобы изолировать блоки ПМАК от углеводородной среды.

Таким образом, результаты проведенных исследований показывают, что функционализация макромолекул кремнийгидридными группами с последующими реакциями гидросилилирования и сополимеризации – это эффективный способ получения блок-сополимеров, отличительной чертой которого являются отсутствие ограничений по отношению к природе мономеров, способных к радикальной полимеризации.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Takaki M., Asami R., Imikai H., Inenaga T. // Polym. Prepr. 1977. V. 18. № 1. P. 682.
2. Sundet S.A., Thamm R.C., Meyer T.M. // Macromolecules. 1976. V. 9. № 2. P. 371.
3. Burguiere C., Dourges M., Charleux B., Vairon J.P. // Macromolecules. 1999. V. 32. № 12. P. 3883.
4. Королев Г.В., Марченко А.П. // Успехи химии. 2000. Т. 69. № 5. С. 447.
5. Заремский М.Ю., Голубев В.Б. // Высокомолек. соед. С. 2001. Т. 43. № 9. С. 1689.
6. Zhang M., Breine T., Mori H., Müller Axel H.E. // Polymer. 2003. V. 44. № 5. P. 1449.
7. Kesim H., Rzaev Zakir M.O., Dincer S., Piskin E. // Polymer. 2003. V. 44. № 10. P. 2897.
8. Holder S.J., Rossi Nicholas A.A., Yeoh Chert-Tsun, Durand G.G., Boerakker Mark J., Sommerdijk Nico A.J.M. // J. Mater. Chem. 2003. V. 13. № 11. P. 2771.
9. Вайсбергер А., Прокуэр Э., Риддик Дж., Тунс Э. Органические растворители. Физические свойства и методы очистки / Под ред. Варшавского А.М. М.: Изд-во иностр. литер., 1958.
10. Лосев И.П., Федотова О.Я. Практикум по химии высокополимерных соединений. М.: Госхимиздат, 1959.
11. Практикум по коллоидной химии и электронной микроскопии / Под ред. Воюцкого С.С., Панич Р.М. М.: Химия, 1974.
12. Агафонова Е.И., Карпенко П.Г., Рябина Л.В. Практикум по физической и коллоидной химии. М.: Высшая школа, 1985.
13. Липатов Ю.С., Нестеров А.Е., Гриценко Т.М., Веселовский Р.А. Справочник по химии полимеров. Киев: Наукова думка, 1971.
14. Булгакова С.А., Мазанова Л.М., Семенов В.В., Семчиков Ю.Д. // Высокомолек. соед. А. 2001. Т. 43. № 8. С. 1293.
15. Малкин А.Я., Вольфсон С.А., Кулезнев В.Н., Файдель Г.И. Полистирол. Физико-химические основы получения и переработки. М.: Химия, 1975.
16. Лукевич Э.Я. // Успехи химии. 1977. Т. 46. № 3. С. 546.

Synthesis of Polystyrene–Poly(methacrylic acid) Amphiphilic Block Copolymers by Free-Radical Polymerization Through Chain-Transfer and Hydrosilylation Reactions

S. A. Bulgakova^a, L. M. Mazanova^a, Yu. D. Semchikov^b, and B. A. Gribkov^c

^a Research Institute of Chemistry, Lobachevskii State University,
pr. Gagarina 23/5, Nizhni Novgorod, 603950 Russia

^b Lobachevskii State University,
pr. Gagarina 23, Nizhni Novgorod, 603950 Russia

^c Institute for Physics of Microstructures, Russian Academy of Sciences,
ul. Ul'yanova 46, Nizhni Novgorod, 603950 Russia

Abstract—Amphiphilic polystyrene–poly(methacrylic acid) block copolymers of various compositions have been synthesized by free-radical polymerization via chain-transfer and hydrosilylation reactions, as established by viscometry, IR spectroscopy, and fractionation measurements. The compositional homogeneity of the block copolymers worsens with an increase in the content of a low-molecular-mass monomer in the starting mixture and is independent of the nature of the terminal unit of a macromonomer.