

УДК 541.64

## КОНТРОЛИРУЕМАЯ РАДИКАЛЬНАЯ СОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ СТИРОЛА И АКРИЛОВОЙ КИСЛОТЫ В УСЛОВИЯХ ОБРАТИМОЙ ПЕРЕДАЧИ ЦЕПИ

Е.В. Черникова<sup>1</sup>, А.В. Плуталова<sup>1</sup>, М.З. Беканова<sup>1</sup>,  
О.С. Зотова<sup>2</sup>, С.Д. Зайцев<sup>2</sup>

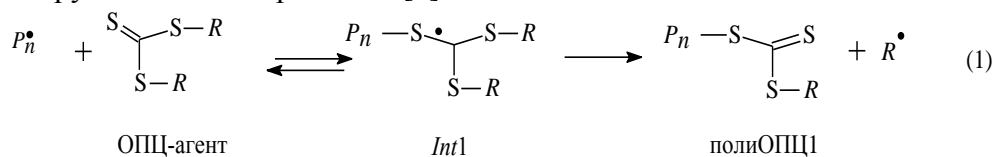
<sup>1</sup>Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,  
химический факультет

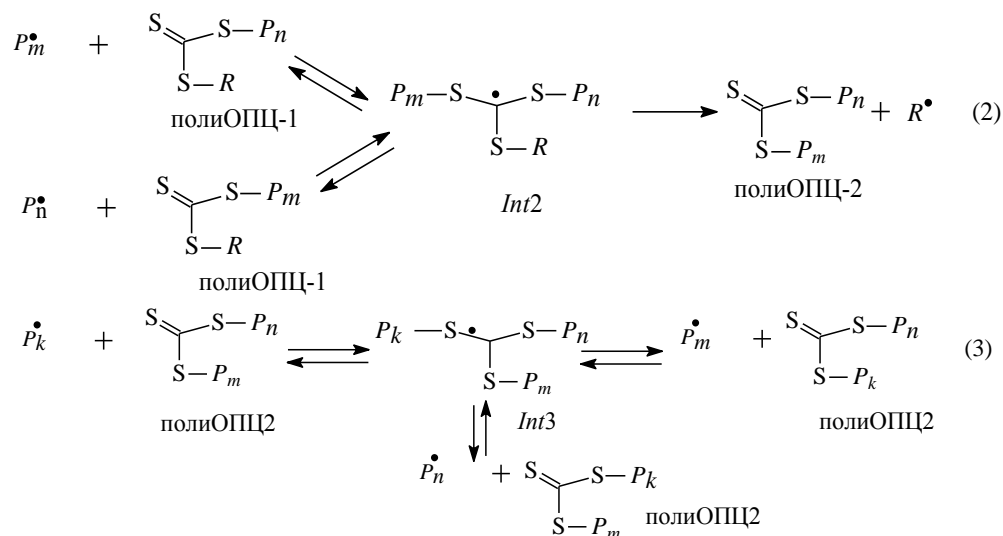
<sup>2</sup>Нижегородский государственный университет имени Н.И. Лобачевского

Сополимеризацией стирола с акриловой кислотой в массе и растворе ДМФА в присутствии низкомолекулярного гидрофобного и полимерного гидрофильного тритиокарбоната в качестве агентов обратимой передачи цепи получены амфифильные сополимеры разного состава и строения. Показано, что их микроструктурой можно управлять, варьируя условия проведения сополимеризации (природу агента обратимой передачи цепи, введение полярного растворителя).

**Ключевые слова:** контролируемая радикальная полимеризация, сополимеризация, эффект избирательной сольватации.

В последние годы различные методы контролируемой радикальной полимеризации активно применяются для управляемого синтеза функциональных макромолекул с заданной архитектурой цепи, включая амфифильные. Одним из наиболее универсальных приемов контролируемой радикальной полимеризации, позволяющих синтезировать узкодисперсные полимеры с заданной ММ, является полимеризация с обратимой передачей цепи по механизму присоединения–фрагментации (ОПЦ). Этот метод основан на взаимодействии образующегося радикала роста  $P_n^\bullet$  с агентами обратимой передачи цепи – серосодержащими соединениями общей формулы  $(Z-C(=S)S-R)$ , ниже на схеме  $Z = R-S-$ . При этом образуются радикальные интермедиаты (Int1 – Int3), которые довольно быстро распадаются с образованием новых радикалов, реиницирующей полимеризацию [1].





Основным продуктом реакции является полимер, содержащий в цепи тиокарбонильный фрагмент и вследствие этого способный возобновлять живой процесс полимеризации при введении в свежую порцию мономера и инициатора за счет участия в реакции обратимой передачи цепи (реакция 3). Рост молекулярной массы полимера в ходе процесса обусловлен участием оживающих макрорадикалов в реакции роста цепи.

Общие закономерности ОПЦ-гомополимеризации основных виниловых мономеров к настоящему времени уже установлены; в последние годы этот метод активно используется для получения (со)полимеров различной топологии и микроструктуры (блок-, градиентные, статистические, чередующиеся сополимеры). Тем не менее ОПЦ-сополимеризация до сих пор остается мало изученной областью с точки зрения установления ее основных закономерностей для мономеров и ОПЦ-агентов разных классов. Открытыми остаются вопросы применения моделей концевое и предконцевого звена для описания кинетики полимеризации, проявления эффекта избирательной сольватации при сополимеризации разнополярных мономеров и т.д.

Настоящая работа является продолжением наших исследований [2] и посвящена изучению закономерностей образования сополимеров стирола с акриловой кислотой (АК) в условиях обратимой передачи цепи в разных средах с целью получения сополимеров различного строения.

#### Экспериментальная часть

Образцы для сополимеризации готовили растворением рассчитанных количеств ДАК и ОПЦ-агента (дибензилтретиокарбоната, БТК, R = CH<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> или поли(акриловой кислоты)третиокарбоната ПАКК, R = ПАК, M<sub>n</sub> = 1600, M<sub>w</sub>/M<sub>n</sub> = 1.17 или M<sub>n</sub> = 9100, M<sub>w</sub>/M<sub>n</sub> = 1.33) в мономер-

ной смеси заданного состава. При необходимости к раствору добавляли ДМФА. Растворы заливали в ампулы, и после дегазации путем трехкратного повторения циклов замораживания – размораживания до остаточного давления  $5 \times 10^{-3}$  мм рт.ст. ампулы отпаивали. Полимеризацию проводили при 80 °С; по ее окончании образцы охлаждали жидким азотом, ампулы вскрывали. Смеси при необходимости дополнительно растворяли в диоксане или бензоле и полимеры сушили лиофильно. Конверсию сополимеров определяли гравиметрически.

Для изучения молекулярно-массовых характеристик сополимеров методом ГПХ предварительно проводили метилирование карбоксильных групп АК диазометаном. Анализ молекулярно-массовых характеристик сополимеров проводили методом ГПХ в ТГФ при 40 °С на жидкостном хроматографе «Shimadzu» с колонками, наполненными полистирольным гелем с размером пор  $10^5$  и  $10^4$  Å. В качестве детектора использовали дифференциальный рефрактометр. Хроматограммы обрабатывали с помощью программного обеспечения «LCsolution». Для калибровки применяли узкодисперсные стандарты ПС. Состав сополимеров стирола и АК определяли методом кондуктометрического титрования кислотных групп 0.1 н. метанольным раствором КОН в растворе ацетон – этанол на приборе ТВ-6Л1.

#### Результаты и их обсуждение

Мы провели серию экспериментов – сополимеризацию стирола и АК в массе и в растворе ДМФА под действием БТК, их сополимеризацию в растворе ДМФА с участием полимерного ОПЦ-агента – тритиокарбоната на основе ПАК. Мольное отношение мономеров стирол : АК составляло 80.6 : 19.4 и 50 : 50.

#### *Сополимеризация стирола и акриловой кислоты под действием БТК*

На рис. 1 приведены кривые ГПХ сополимеров, образующихся на разных конверсиях при сополимеризации стирола и АК в массе (а) и в растворе ДМФА (б) под действием БТК. Видно, что независимо от соотношения мономеров в смеси (рис 1б, в) и наличия/отсутствия растворителя (рис. 1а–в) сополимеры характеризуются унимодальным ММР и с ростом конверсии кривые ГПХ сдвигаются в область высоких ММ, что характерно для псевдоживых радикальных процессов. Существенно, что при сополимеризации стирола и АК в массе реакционные смеси остаются прозрачными даже при достижении предельной конверсии мономеров. Для всех исследованных систем  $M_n$  сополимеров линейно повышается с ростом конверсии, а значения коэффициента полидисперсности понижаются (рис. 2).

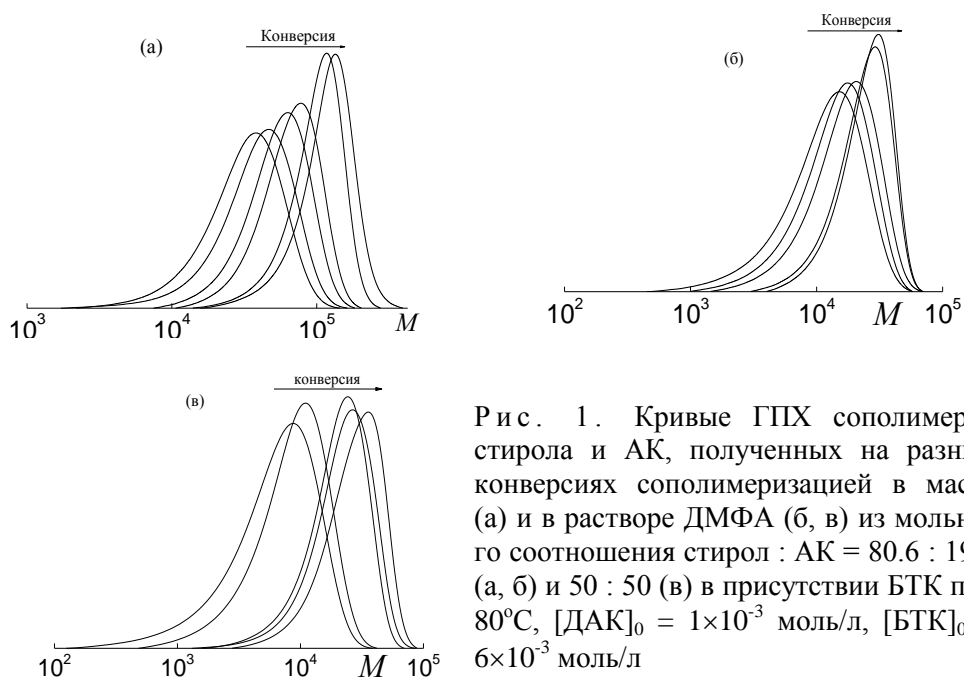


Рис. 1. Кривые ГПХ сополимеров стирола и АК, полученных на разных конверсиях сополимеризацией в массе (а) и в растворе ДМФА (б, в) из мольного соотношения стирол : АК = 80.6 : 19.4 (а, б) и 50 : 50 (в) в присутствии БТК при 80°C, [ДАК]<sub>0</sub> = 1×10<sup>-3</sup> моль/л, [БТК]<sub>0</sub> = 6×10<sup>-3</sup> моль/л

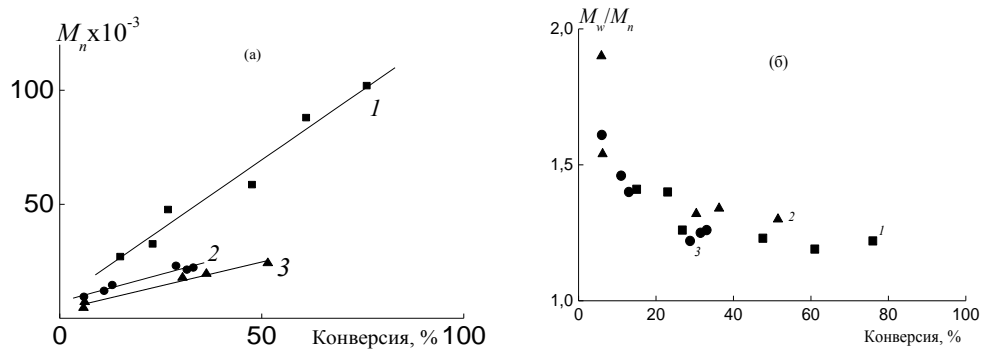


Рис. 2. Зависимости  $M_n$  (а) и  $M_w/M_n$  (б) сополимеров стирола и АК, полученных из мольного соотношения стирол : АК = 80.6 : 19.4 (1, 2) и 50 : 50 (3) в массе (1) и в ДМФА (2, 3) в присутствии БТК ( $6 \times 10^{-3}$  моль/л) и ДАК ( $1 \times 10^{-3}$  моль/л) при 80°C.

Для исследуемых систем состав сополимеров незначительно изменяется в ходе синтеза (рис. 3), т.е. метод ГПХ можно применять для корректного анализа ММ сополимеров. Следовательно, конверсионный рост  $M_n$  и сужение ММР однозначно доказывают реализацию в системе псевдоживого радикального механизма. Стоит отметить, что наклон прямой при переходе от сополимеризации в массе к сополимеризации в растворе понижается непропорционально уменьшению концентрации мономеров (2, 3). Для того чтобы объяснить полученные результаты, необходимо изучить состав образующихся сополимеров.

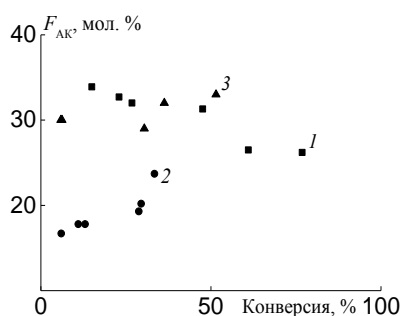


Рис. 3. Зависимости мольной доли АК в сополимере от суммарной конверсии мономеров при сополимеризации стирола и АК в присутствии БТК в массе (1) и ДМФА (2, 3) при 80°C. Мольное соотношение стирол : АК = 80.6 : 19.4 (1, 2) и 50 : 50 (3)

Изменение мольной доли АК в синтезированных сополимерах с увеличением конверсии приведено на рис. 3. Видно, что сополимер, полученный сополимеризацией в массе, более обогащен АК, чем сополимер, полученный в ДМФА (1 и 2), а увеличение мольной доли АК в реакционной смеси сопровождается повышением ее содержания в сополимере (3). Изменение кажущейся активности мономеров при переходе к сополимеризации в ДМФА может быть связано с разрушением димеров карбоновых кислот растворителем и образованием Н-комплексов растворителя и мономера (АК). Другой фактор, влияющий на состав сополимера и, следовательно, на относительные активности мономеров, связан с эффектами предпочтительной сольватации в условиях сополимеризации в полярных растворителях – внутри растущего макромолекулярного клубка происходит перераспределение концентраций мономеров и растворителя, в результате чего истинная концентрация мономеров отличается от средней по объему. Использование полярного растворителя ДМФА в сополимеризации стирола с АК приводит к уменьшению содержания кислоты в сополимере вследствие вытеснения полярного мономера полярным растворителем из макромолекулярного клубка. Полученные результаты позволяют предположить, что наблюдаемые различия в характере конверсионного изменения  $M_n$  в исследуемых системах обусловлены разным составом сополимеров. Расчет мгновенной доли звеньев АК в сополимере показал, что в выбранных условиях мгновенная доля звеньев АК в сополимере, образовавшемся в массе, быстро уменьшается с ростом конверсии. Следовательно, на глубоких конверсиях при реализации псевдоживого механизма будет образовываться градиентный сополимер, состав которого будет изменяться вдоль цепи. В сополимере, образовавшемся в ДМФА, эти параметры не изменяются в ходе сополимеризации, т.е. независимо от механизма сополимеризации формируется статистический композиционно-однородный сополимер.

*Сополимеризация стирола и акриловой кислоты под действием ПАКК*

Эффективность полимерного ОПЦ-агента ПАКК в сополимеризации стирола и АК зависит от его ММ. ПАКК с  $M_n = 1600$  быстро расходуется уже на начальных конверсиях (до 5%), и хроматограммы «вы-

росшего» сополимера оказываются унимодальными; с ростом конверсии они сдвигаются в область высоких ММ (рис. 4а). ПАКК с  $M_n = 9100$  расходует медленнее, однако также приводит к образованию узкодисперсного полимера (рис. 4б). Для всех исследованных систем  $M_n$  сополимеров линейно повышается с ростом конверсии (изменение тангенса угла наклона прямых обусловлено изменением суммарной концентрации мономеров), а значения коэффициента полидисперсности понижаются (рис. 5).

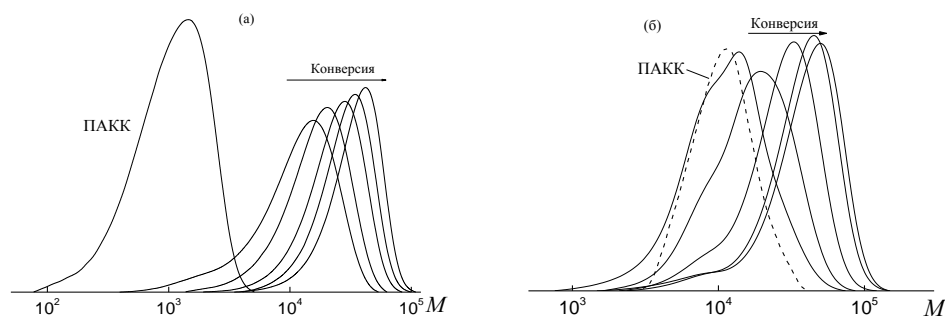


Рис. 4. Кривые ГПХ сополимеров стирола и АК, полученных на разных конверсиях сополимеризацией в ДМФА из мольного соотношения стирол : АК = 80.6 : 19.4 (а) и 50 : 50 (б) в присутствии ПАКК:  $M_n = 1600$  (а) и  $M_n = 9100$  (б) при  $80^\circ\text{C}$ ,  $[\text{ДАК}]_0 = 1 \times 10^{-3}$  моль/л,  $[\text{ОПЦ}]_0 = 6 \times 10^{-3}$  моль/л

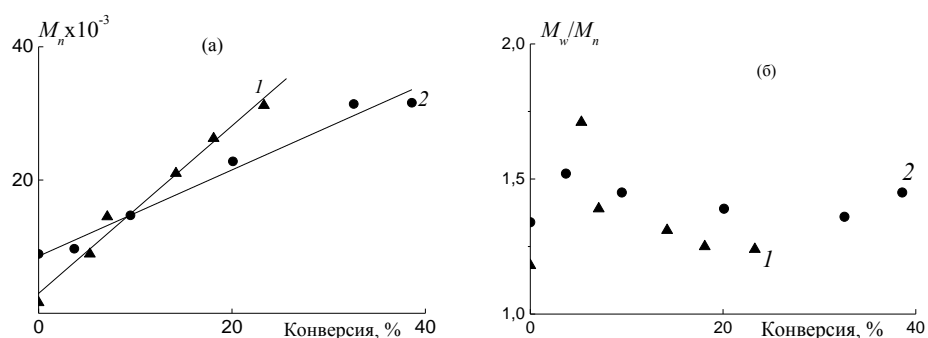


Рис. 5. Зависимости  $M_n$  (а) и  $M_w/M_n$  (б) сополимеров стирола и АК, полученных сополимеризацией в ДМФА из мольного соотношения стирол : АК = 80.6 : 19.4 (1) и 50 : 50 (2) в присутствии ПАКК:  $M_n = 1600$  (1) и  $M_n = 9100$  (2) при  $80^\circ\text{C}$ ,  $[\text{ДАК}]_0 = 1 \times 10^{-3}$  моль/л,  $[\text{ОПЦ}]_0 = 6 \times 10^{-3}$  моль/л.

Зависимость суммарного состава сополимера, образовавшегося под действием ПАКК, определяется ММ полимерного ОПЦ-агента и составом мономерной смеси (рис. 6). При этом в обоих случаях мольная доля АК, содержащаяся в «наращиваемом» на полиОПЦ-агенте сополимере, возрастает и к ~10–20% конверсии достигает постоянного значения (кривые 1', 2'). Можно предположить, что относительная реакцион-

ная способность мономеров в присутствии ПАКК изменяется по сравнению с низкомолекулярным ОПЦ-агентом вследствие проявления эффекта избирательной сорбции.

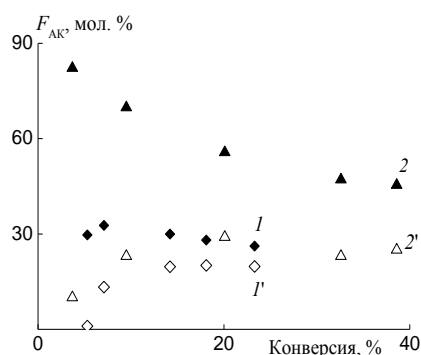


Рис. 6. Зависимости мольной доли АК в сополимере от суммарной конверсии мономеров при сополимеризации стирола и АК в ДМФА в присутствии ПАКК  $M_n = 1600$  (1, 1') и  $M_n = 9100$  (2, 2'), где 1, 2 отвечают средней мольной доле АК в сополимере, 1', 2' – мольной доле АК в “выросшем” на полиОПЦ-агенте фрагменте сополимера.

Таким образом, мы показали, что составом и распределением звеньев в сополимерах стирола и АК можно управлять, добавляя полярный растворитель и меняя природу ОПЦ-агента.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (14-03-00155а и 15-33-50739 мол\_нр).

#### Список литературы

1. Handbook of RAFT Polymerization / Ed. by C. Barner-Kowollik. Wiley-Interscience, 2008.
2. Вишневецкий Д.В., Плуталова А.В., Юлусов В.В., Зотова О.С., Черникова Е.В., Зайцев С.Д. // Высокомолек. соед. Сер. Б. 2015. Т.57. № 3. С. 188.

### CONTROLLED RADICAL COPOLYMERIZATION OF STYRENE AND ACRYLIC ACID IN CONDITIONS OF REVERSIBLE CHAIN TRANSFER

E.V. Chernikova<sup>1</sup>, A.V. Plutalova<sup>1</sup>, M.Z. Bekanova<sup>1</sup>,  
O.S. Zotova<sup>2</sup>, S.D. Zaitsev<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Lomonosov Moscow State University, Faculty of Chemistry;

<sup>2</sup> Lobachevsky State University of Nizhny Novgorod

Amphiphilic copolymers of various composition and structure have been synthesized via a copolymerization of styrene and acrylic acid in bulk and DMF solution in the presence of hydrophobic low molecular weight and hydrophilic polymeric trithiocarbonates as reversible chain transfer agents. Their microstructure can be governed by varying polymerization conditions (chemical nature of reversible chain transfer agent, using of polar solvent).

**Keywords:** controlled radical polymerization, copolymerization, preferential sorption effect

*Об авторах:*

ЧЕРНИКОВА Елена Вячеславовна – доктор химических наук, профессор, МГУ имени М.В.Ломоносова, e-mail: [chernikova\\_elena@mail.ru](mailto:chernikova_elena@mail.ru)

ПЛУТАЛОВА Анна Валерьевна – кандидат химических наук, старший научный сотрудник МГУ имени М.В.Ломоносова, e-mail: [annaplutalova@gmail.com](mailto:annaplutalova@gmail.com)

БЕКАНОВА Марианна Зауровна – аспирант, МГУ имени М.В.Ломоносова, e-mail: [beslantzhe07@mail.ru](mailto:beslantzhe07@mail.ru)

ЗОТОВА Оксана Сергеевна – аспирант, ННГУ имени Н.И. Лобачевского, e-mail: [oksana\\_zotova@myrambler.ru](mailto:oksana_zotova@myrambler.ru)

ЗАЙЦЕВ Сергей Дмитриевич – доктор химических наук, профессор, ННГУ имени Н.И. Лобачевского, e-mail: [amnesiac@inbox.ru](mailto:amnesiac@inbox.ru)