

*На правах рукописи*



**Вишневецкий Дмитрий Викторович**

**Мультиблок-сополимеры: синтез в условиях полимеризации с обратимой  
передачей цепи и свойства**

02.00.06 – высокомолекулярные соединения, химические науки

**АВТОРЕФЕРАТ**

диссертации на соискание ученой степени

кандидата химических наук

Москва – 2015

Работа выполнена в Московском государственном университете имени М.В.Ломоносова на химическом факультете (кафедра высокомолекулярных соединений, лаборатория полимеризационных процессов).

**Научный руководитель:**

доктор химических наук, профессор **Черникова Елена Вячеславовна**

**Официальные оппоненты:**

**Зубов Виталий Павлович**, доктор химических наук, профессор, Московский государственный университет тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова (МИТХТ), профессор кафедры химии и технологии высокомолекулярных соединений

**Кузнецов Александр Алексеевич**, доктор химических наук, профессор, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова Российской академии наук (ИСПМ РАН), заведующий лабораторией термостойких термопластов

**Ведущая организация:** **Нижегородский государственный университет имени Н.И. Лобачевского (ННГУ)**

Защита состоится 23 декабря 2015 г. в 14<sup>00</sup> часов на заседании диссертационного совета Д 501.001.60 по химическим наукам при Московском государственном университете имени М.В.Ломоносова по адресу: 119991, Москва, Ленинские горы, МГУ имени М.В.Ломоносова, д. 1, стр. 3, химический факультет, Лабораторный корпус «А», кафедра высокомолекулярных соединений, аудитория 501.

С диссертацией можно ознакомиться в Фундаментальной библиотеке МГУ имени М.В.Ломоносова и на сайте химического факультета МГУ имени М.В.Ломоносова <http://www.chem.msu.ru/rus/theses/2015/2015-09-16-vyshnevetsky/>. Текст автореферата размещен на сайте ВАК при Министерстве образования и науки Российской Федерации <http://vak.ed.gov.ru/>.

Автореферат разослан \_\_\_\_ 2015 г.

Ученый секретарь  
диссертационного совета,  
кандидат химических наук

Долгова Алла Анатольевна

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

**Актуальность темы.** В настоящее время наблюдается возрастающий интерес к линейным блок-сополимерам, сочетающим в себе свойства несовместимых компонентов, разных по химической природе, фазовому состоянию и свойствам. Основным свойством блок-сополимеров, обуславливающим весь комплекс их уникальных характеристик, является способность химически разнородных блоков к пространственному разделению – микросегрегации, т.е. формированию микрофаз, что делает их уникальными материалами, сочетающими свойства индивидуальных компонентов в отличие от статистических сополимеров, в которых эти свойства усредняются. При этом задача управления свойствами блок-сополимерных материалов сводится к регулированию степени сегрегации блоков, размеров и морфологии образующихся наноструктур. Разработка методов контролируемого синтеза блок-сополимеров с заданной длиной и последовательностью блоков в условиях радикальной полимеризации является актуальной проблемой.

**Степень разработанности темы.** В последние два десятилетия был достигнут заметный прогресс в области направленного синтеза ди- и триблок-сополимеров методами контролируемой радикальной полимеризации, и в частности, полимеризацией с обратимой передачей цепи (ОПЦ) по механизму присоединения–фрагментации, и изучения их свойств. Однако к моменту постановки работы этот метод не применялся к синтезу мультиблок-сополимеров (с количеством блоков более трех); открытым оставался вопрос и о сохранении активности ОПЦ-агентов в таком многостадийном синтезе. Естественно, что влияние количества блоков и последовательности их соединения на физико-химические свойства мультиблок-сополимеров также было неизвестно.

В связи с этим актуальными являются разработка методов контролируемого синтеза мультиблок-сополимеров методом ОПЦ-полимеризации, изучение механизма их образования, исследование их поведения в неселективных и селективных растворителях и сравнения со свойствами аналогичных ди- и триблок-сополимеров.

**Цель настоящей работы** заключалась в установлении закономерностей образования блок-сополимеров на основе стирола, *n*-бутилакрилата (БА) и акриловой кислоты (АК) с разной последовательностью их соединения в цепи в условиях ОПЦ-полимеризации, и сравнительном изучении влияния состава и структуры мультиблок-сополимеров на их физико-химические свойства.

Выбор мономеров обусловлен как задачами их дальнейшего применения (блок-сополимеры стирола и *n*-бутилакрилата являются перспективными материалами для использования в качестве чувствительных к давлению адгезивов), так и задачами фундаментального исследования агрегативного поведения макромолекул трехкомпонентных амфифильных блок-сополимеров в неселективных растворителях и возможностями его регулирования.

Для достижения поставленной цели необходимо было решить следующие **задачи**:

1) Изучить влияние природы мономера и ОПЦ-агента, последовательности введения мономеров в синтез на возможность получения мультиблок-сополимеров с контролируемыми молекулярно-массовыми характеристиками.

2) Исследовать влияние длины и последовательности соединения блоков на физико-химические свойства полученных блок-сополимеров: растворимость в различных растворителях, термостойкость, способность к микрофазовой сегрегации в массе и растворе.

### **Научная новизна работы**

Впервые осуществлен синтез узкодисперсных пента- и гептаблок-сополимеров стирола и *n*-бутилакрилата, амфифильных пентаблок-сополимеров стирола, *n*-бутилакрилата и акриловой кислоты. Показано, что для исследованных блоков характерна сегрегация в твердой фазе и при наличии трех несовместимых блоков в одной цепи – сегрегация в неселективном растворителе. При этом установлено, что:

– эффективность ОПЦ-агента (дитиобензоата и тритиокарбоната) сохраняется независимо от числа стадий его использования в синтезе блок-сополимеров;

– симметричные тритиокарбонаты более предпочтительны в синтезе мультиблок-сополимеров, т.к. позволяют получать целевой продукт с меньшим числом стадий, высоким выходом и заданными молекулярно-массовыми характеристиками;

– при использовании симметричного тритиокарбоната положением тритиокарбонатной группы в полимерной цепи можно управлять, варьируя условия синтеза и химическую природу мономера; экспериментальные результаты хорошо согласуются с теоретическим расчетом;

– термостойкость блок-сополимеров стирола и *n*-бутилакрилата определяется последовательностью соединения блоков с тритиокарбонатной группой;

– независимо от числа блоков блок-сополимеры стирола и *n*-бутилакрилата имеют только одну температуру стеклования, тогда как триблок-сополимеры стирола и акриловой кислоты, *n*-бутилакрилата и акриловой кислоты, а также пентаблок-сополимеры стирола, *n*-бутилакрилата и акриловой кислоты – две температуры стеклования;

– амфифильные трехкомпонентные мультиблок-сополимеры на основе стирола, акриловой кислоты и *n*-бутилакрилата склонны к образованию агрегатов в ДМФА, ТГФ и 1,4-диоксане.

**Теоретическая значимость работы** обоснована тем, что установлено влияние природы мономера и симметричного ОПЦ-агента на строение мультиблок-сополимеров. Наличие в мультиблок-сополимере трех химически разнородных блоков приводит к сегрегации даже в неселективных растворителях. Полученные результаты важны для разработки теоретических основ предсказания свойств мультиблок-сополимеров в массе (температурных переходов, физико-механических свойств и т.д.) и их сопоставления со смесями полимеров.

**Практическая значимость работы.** Практическая значимость работы заключается в разработке методик синтеза узкодисперсных блок-сополимеров с разным числом и последовательностью блоков на основе стирола, алкилакрилатов и акриловой кислоты с применением ОПЦ-полимеризации. Узкодисперсные мультиблок-сополимеры стирола и БА, полученные методом ОПЦ-полимеризации могут быть использованы в качестве адгезивов и компатибилизаторов.

**Методология и методы диссертационного исследования** основаны на использовании комплексного подхода к решению поставленных в диссертации задач, заключающегося в применении набора современных экспериментальных и теоретических методов исследования для определения физико-химических свойств образующихся гомо- и блок-сополимеров, изучения их молекулярно-массовых характеристик, состава, термостабильности, агрегативного поведения в растворе. В работе применяли следующие методы исследования: гель-проникающую хроматографию, различные варианты ИК-спектроскопии, ЯМР-спектроскопию, термогравиметрический анализ, дифференциальную сканирующую калориметрию, турбидиметрическое титрование, метод динамического светорассеяния, метод молекулярной механики и другие.

**Положения, выносимые на защиту:**

- 1) Влияние химической природы ОПЦ-агента и мономера на механизм образования гомо- и блок-сополимеров.
- 2) Симметричные тритиокарбонаты – эффективные ОПЦ-агенты для получения мультиблок-сополимеров различного строения.
- 3) Влияние химической природы и строения цепи блок-сополимера на его свойства: термостойкость, температуру стеклования и самоорганизацию в растворителях различной полярности.

**Личное участие автора** являлось основополагающим на всех этапах работы и состояло в постановке цели исследования, разработке экспериментальных и теоретических подходов при выполнении эксперимента и обобщении полученных результатов.

**Апробация работы.** Основные результаты работы были представлены на российских и международных конференциях: «Ломоносов 2011», «Ломоносов 2013» (МГУ, Москва), «Химия и технология полимерных и композиционных материалов 2012» (ИМЕТ РАН, Москва), «Полимеры 2014» (МГУ, Москва), II Всероссийская конференция «Успехи химической физики» (Черноголовка, 2013), International Symposiums «Molecular Mobility and Order in Polymer Systems» (St. Petersburg, 2011), «Molecular Order and Mobility in Polymer Systems» (St. Petersburg, 2014), Baltic Polymer Symposium (Latvia, 2012; Lithuania, 2013), 8<sup>th</sup> International Conference on Nanostructured Polymers and Nanocomposites (Germany, 2014).

**Публикации.** Материалы диссертации изложены в 14 печатных работах, из них 3 статьи, опубликованные в рецензируемых научных журналах, определенных Высшей

аттестационной комиссией РФ для опубликования основных результатов диссертации, и 11 публикаций в сборнике трудов и тезисов докладов на российских и международных конференциях.

**Объем и структура работы.** Диссертационная работа состоит из введения, обзора литературы, экспериментальной части, обсуждения полученных результатов, заключения, выводов и списка цитируемой литературы (209 наименований). Диссертация изложена на 161 странице машинописного текста, содержит 43 рисунка и 22 таблицы.

Во **Введении** дано обоснование актуальности диссертационной работы и сформулирована ее цель.

В **Литературном обзоре** обобщены сравнительные данные о наиболее перспективных методах получения узкодисперсных блок-сополимеров, проанализирована информация об общих закономерностях ОПЦ-полимеризации и об используемых подходах к синтезу блок-сополимеров, обсуждается информация о поведении блок-сополимеров в неселективных растворителях.

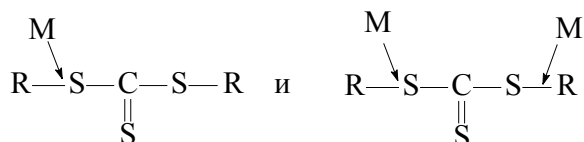
В **Экспериментальной части** описаны исходные вещества и способы их очистки, методики синтеза и химической модификации гомо- и блок-сополимеров, физико-химические методы исследования: гель-проникающая хроматография (ГПХ), ИК-фурье спектроскопия, ЯМР-спектроскопия, термогравиметрический анализ (ТГА), дифференциальная сканирующая калориметрия (ДСК), динамическое светорассеяние и другие.

## ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

В работе обобщены результаты исследования закономерностей образования мультиблок-сополимеров в условиях ОПЦ-полимеризации и изучения их физико-химических свойств в сравнении со свойствами ди- и триблок-сополимеров той же химической природы в массе и растворе.

### 1. Влияние природы мономера и “уходящей” группы в симметричном тритиокарбонате на положение тритиокарбонатной группы в полимерной цепи

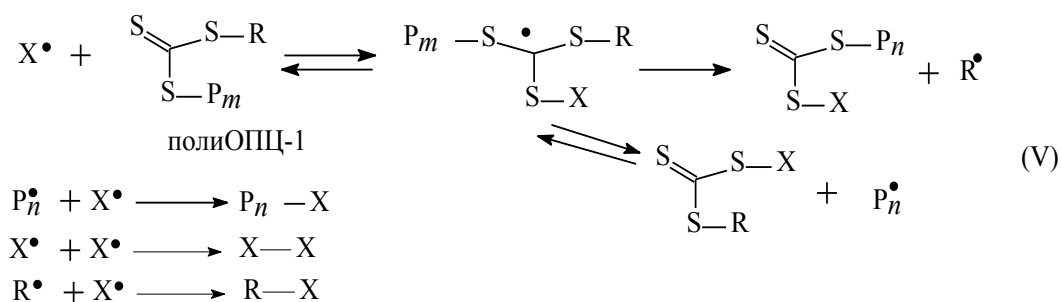
При использовании для контролируемого синтеза (со)полимеров симметричных тритиокарбонатов – бифункциональных ОПЦ-агентов общей формулы R–S–C(=S)–S–R внедрение мономера в цепь может происходить в один или в два конца относительно тритиокарбонатной группы (Схема 1):



**Схема 1.** Схематичное изображение вариантов внедрения мономера в цепь

Это следует из механизма ОПЦ-полимеризации (реакции I – III). В зависимости от природы мономера и уходящей группы R в ОПЦ-агенте распад интермедиата Int-2 может идти по разным направлениям. Если при фрагментации Int-2 отщепляется уходящая группа R, то полимеризация протекает по реакциям I–III и тритиокарбонатная группа в конечном продукте находится внутри цепи. Если его





В настоящей работе с использованием ОПЦ-агентов дибензилтрителиокарбоната ( $R = CH_2C_6H_5$ , **БТК**), ди-*трет*-бутилтрителиокарбоната ( $R = C(CH_3)_3$ , **ТТК**), *S,S'*-бис-(метил-2-пропионат)трителиокарбоната ( $R = CH(CH_3)(COOCH_3)$ , **МАТК**) и *S,S'*-бис-(метил-2-изобутират)трителиокарбоната ( $R = C(CH_3)_2(COOCH_3)$ , **ММАТК**) были синтезированы полистиролтрителиокарбонат (ПС), поли(*n*-бутилакрилат)трителиокарбонат (ПБА), поли(*трет*-бутилакрилат)трителиокарбонат (ПТБА) и поли(4-винилпиридин)трителиокарбонат (ПВП). Выбранные ОПЦ-агенты оказались эффективными в полимеризации указанных мономеров; значения коэффициента полидисперсности синтезированных полимеров не превышали 1.2 (кроме ПВПК,  $M_w/M_n = 1.5 - 1.6$ ).

**Таблица 1.** Условия проведения полимеризации и молекулярно-массовые характеристики синтезированных гомополимеров,  $T=80^\circ C$

Полимер	ОПЦ-агент	[ОПЦ], моль/л	[ДАК], моль/л	Время, ч	Конверсия, %	$M_n \times 10^{-3}$	$M_w/M_n$
ПС-1	БТК	0.15	0.010	24	58.2	3.6	1.24
ПС-2	ТТК	0.1	0.010	24	59.6	6.4	1.30
ПС-3	МАТК	0.1	0.010	20	61.0	6.9	1.09
ПС-4	ММАТК	0.1	0.010	20	56.4	5.6	1.24
ПВП-1	БТК	0.1	0.010	24	96.0	11.7	1.60
ПВП-2	ТТК	0.1	0.010	24	92.0	9.6	1.52
ПВП-3	МАТК	0.1	0.010	22	90.0	11.5	1.70
ПВП-4	ММАТК	0.1	0.010	22	90.0	10.9	1.49
ПБА-3	БТК	0.1	0.0010	19	90.0	8.7	1.14
ПБА-4	ТТК	0.1	0.0010	19	90.0	7.5	1.23
ПБА-5	МАТК	0.1	0.0010	17	85.6	12.8	1.20
ПБА-6	ММАТК	0.1	0.0010	17	85.6	9.7	1.09
ПТБА-3	БТК	0.2	0.001	22	85.4	4.5	1.13
ПТБА-4	ТТК	0.1	0.001	24	95.1	9.4	1.11
ПТБА-5	МАТК	0.1	0.001	17	94.3	15.3	1.08
ПТБА-6	ММАТК	0.1	0.001	17	74.5	10.0	1.10

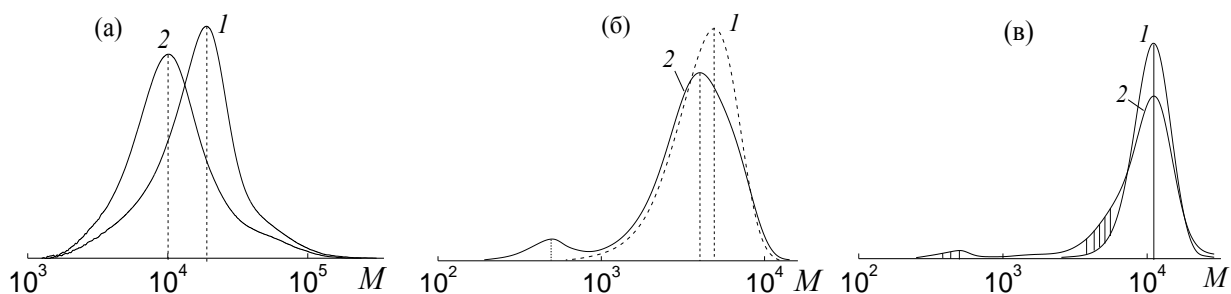
На примере полистирола (ПС), синтезированного под действием БТК, мы показали, что для эффективного “разрезания” полимерных цепочек по C–S связи и



захвата высвободившихся радикалов достаточно использовать стократный мольный избыток радикального инициатора ДАК по отношению к ПС, нагревая смесь ДАК – ПС – бензол при 80 °С в течение ~ 24 ч. Применимость методики была подтверждена независимыми экспериментами на примере ПС, синтезированного в присутствии монофункционального цианоизопропилдодецилтритиокарбоната (**ЦИДТК**), и ПС-блок-ПБА, полученного под действием монофункционального цианоизопропилдितिобензоата (**ЦИБ**).

Полученные экспериментальные данные доказали реализацию трех возможных механизмов роста цепи при полимеризации в присутствии симметричных тритиокарбонатов: симметричного (стирол, 4-винилпиридин – ММАТК и МАТК, рис. 1а), асимметричного (стирол, 4-винилпиридин, *n*-бутилакрилат – БТК и ТТК, *n*-бутилакрилат – ММАТК и МАТК, рис. 1б) и роста в одну сторону (*трет*-бутилакрилат – БТК, ТТК, МАТК и ММАТК, рис. 1в) относительно тритиокарбонатной группы; условия синтеза полимеров и их молекулярно-массовые характеристики приведены в табл. 1. Их соотношение определяется природой мономера и уходящей группы в ОПЦ-агенте.

Так, для ПВП-3 (рис. 1а) ММ образца после нагревания с ДАК уменьшилась вдвое, т.е. можно сделать вывод о том, что рост цепи равномерно идет в два конца, и тритиокарбонатная группа находится близко к центру макромолекулы. Для ПС-1 (рис. 1б) после нагревания с ДАК на кривой ГПХ появляется низкомолекулярная мода, отвечающая олигомеру с  $M_{\text{пик}} \sim 500$ , и высокомолекулярная асимметричная мода с  $M_{\text{пик}} \sim 4000$ , меньшей на ~1000 по сравнению с исходным полимером. В этом случае рост цепи идет в два конца, но тритиокарбонатная группа располагается не в центре цепи, т.е. в ПС-1  $P_n-S-C(=S)-S-P_m$  полимерные заместители различаются по своей длине:  $n = 3 - 4$  и  $m \sim 40$ . В случае ПТБА-4 (рис. 1в) после нагревания с ДАК положение  $M_{\text{пик}}$  не изменяется, однако хроматограмма становится асимметричной и появляется широкая олигомерная мода в интервале  $M \sim 200 - 700$ , т.е. преобладает рост цепи в один конец и небольшая часть цепей способна расти в оба конца.



**Рисунок 1.** Нормированные ГПХ-кривые ПВП-3 (а), ПС-1 (б) и ПТБА-4 (в) до (1) и после (2) нагревания с избытком ДАК.

Анализ модельного равновесия (реакция II), в котором мы приняли, что растущий радикал и полиОПЦ-1 содержат полимерный заместитель длиной в пять мономерных звеньев с концевой группой R показывает, что направление фрагментации возникающего интермедиата Int-2 на исходные продукты (рост в одну

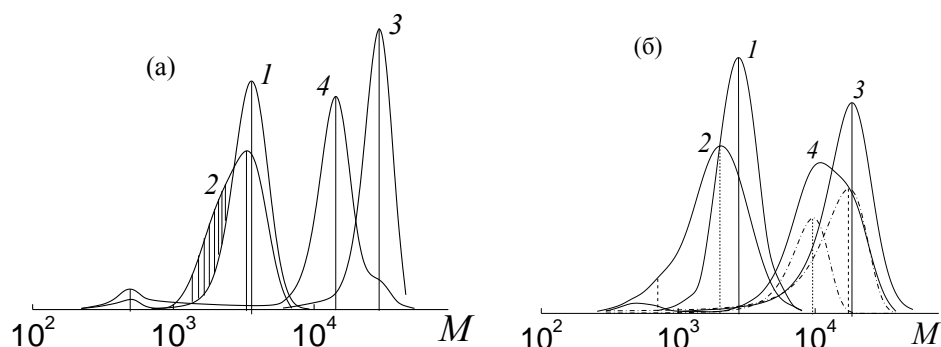
сторону) или с отщеплением радикала R• (рост в оба конца), т.е. соотношение концентраций полиОПЦ-1 и ОПЦ-2, определяется отношением констант скоростей реакций образования и распада интермедиата Int-2 и энергией исходных компонентов полиОПЦ-1 и R•, а также продуктов полиОПЦ-2 и R•.

**Таблица 2.** Суммарная стерическая энергия исходных компонентов, радикального интермедиата и продуктов равновесия II

Мономер–ОПЦ-агент	Стерическая энергия, кДж/моль		
	полиОПЦ-1 + R•	Int-2	R• + полиОПЦ-2
ТБА–БТК	398	348	419
БА–БТК	373	368	335
Стирол–БТК	–71	–59	–42
ВП–БТК	184	184	172
ТБА–МАТК	548	510	553
БА–МАТК	700	532	507
Стирол–МАТК	113	88	88
ВП–МАТК	520	385	528

Результаты расчета хорошо согласуются с наблюдаемым в эксперименте различием в характере роста цепи ТБА и БА. Например, суммарная энергия исходных компонентов в случае ТБА ниже, чем продуктов фрагментации в сторону образования полиОПЦ-2, и рост цепи идет преимущественно в одном направлении (табл. 2).

Очень важным, с нашей точки зрения, результатом является возможность регулировать положение тритиокарбонатной группы в цепи путем повторного использования в полимеризации того же мономера полимерного ОПЦ-агента (полиОПЦ-2). Во всех случаях повторное использование полимера в качестве полимерного ОПЦ-агента (т.е. проведение пост-полимеризации) позволяет заметно повысить долю цепей, растущих симметрично (рис. 2).



**Рисунок 2.** Нормированные кривые ГПХ ПС (а) и ПБА (б), полученных под действием МАТК (1) и пост-полимеризацией мономера (3) до (1, 3) и после нагревания с избытком ДАК (2, 4).

В этом случае к полиОПЦ-2, являющемуся более эффективным в сравнении с низкомолекулярным ОПЦ-агентом, присоединяется радикал роста, содержащий 1–2

звена. Соответственно, если в структуре образовавшегося Int-3 имеется два коротких и один длинный заместитель (что отвечает асимметричному росту цепи), то лучшей уходящей группой будет заместитель с более высокой степенью полимеризации. В результате образуется новый полиОПЦ-2, в котором заместители  $P_n$  и  $P_m$  мало отличаются друг от друга по длине; его многократное участие в цикле передача цепи (стадия III) – рост цепи приведет к тому, что тритиокарбонатная группа будет располагаться вблизи центра макромолекулы.

Таким образом, в присутствии симметричных тритиокарбонатов рост цепи может протекать по-разному относительно тритиокарбонатного фрагмента с образованием симметричных, концевых и асимметричных структур. Направление роста цепи зависит как от природы мономера, так и от строения ОПЦ-агента. Центральную роль в определении направления роста играет соотношение вероятностей фрагментации интермедиата Int-2 в сторону образования полиОПЦ-1 и полиОПЦ-2, что в свою очередь зависит от стерической энергии соответствующих компонентов данного равновесия. Варьируя строение уходящей группы в составе исходного ОПЦ-агента, а также условия синтеза, можно направлять полимеризацию в сторону образования той или иной структуры.

## **2. Закономерности образования мультиблок-сополимеров под действием моно- и бифункциональных агентов обратимой передачи цепи**

В качестве монофункциональных ОПЦ-агентов для синтеза блок-сополимеров использовали цианизопропилдитиобензоат (ЦИБ), 4-S-дитиобензоат 4-цианопентановой кислоты (ЦКБ) и ЦИДТК, а мономеров – стирол и *n*-бутилакрилат (ЦКБ, ЦИБ) и дополнительно *трет*-бутилакрилат (ЦИДТК).

**Таблица 3.** Молекулярно-массовые характеристики блок-сополимеров, полученных под действием ЦИБ (80°C, [ДАК] = 10<sup>-2</sup> для стирола и 10<sup>-3</sup> моль/л для БА).

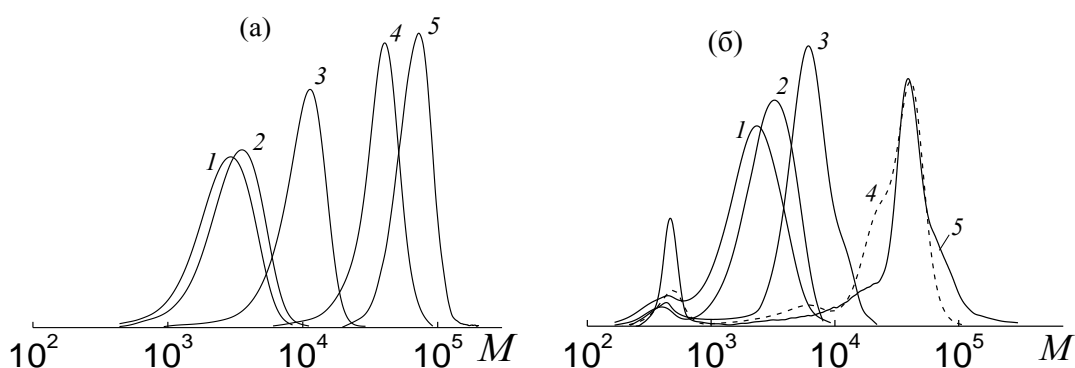
Полимер	Конверсия, %	Время, ч	[ОПЦ], М	$M_n \times 10^{-3}$	$M_w/M_n$
ПС	11	16	0.2	1.0	1.20
ПС-ПБА	30.7	22	0.1	4.1	1.09
ПС-ПБА-ПС	20.8	70	0.1	9.4	1.09
ПС-ПБА-ПС-ПБА	47.5	50	0.05	18.7	1.30
ПС-ПБА-ПС-ПБА-ПС	17.0	38	0.03	51.6	1.21

**Таблица 4.** Молекулярно-массовые характеристики блок-сополимеров, полученных под действием ЦИДТК (80°C, [ДАК] = 10<sup>-2</sup> для стирола и 10<sup>-3</sup> моль/л для акрилатов).

Полимер	Конверсия, %	Время, ч	[ОПЦ], М	$M_n \times 10^{-3}$	$M_w/M_n$
ПТБА	83	22	0.2	3.5	1.15
ПТБА-ПБА	83	18	0.074	9.5	1.39
ПТБА-ПБА-ПС	46	22	0.04	13.3	1.93
ПТБА-ПБА-ПС-ПБА	60	22	0.02	31.2	1.66
ПТБА-ПБА-ПС-ПБА-ПТБА	72	18	0.01	46.5	2.18

В табл. 3 и 4 суммированы молекулярно-массовые характеристики продуктов блок-сополимеризации под действием ЦИБ и ЦИДТК. Видно, что независимо от порядка введения мономеров в синтез образуются узкодисперсные блок-сополимеры. При этом степень контроля молекулярно-массовых характеристик блок-сополимеров выше в присутствии дитиобензоатов, а выход – под действием ЦИДТК.

В случае использования бифункционального ОПЦ-агента (здесь и далее БТК) необходимо учитывать возможность реализации трех механизмов роста цепи (симметричного, асимметричного и концевое) относительно тритиокарбонатного фрагмента. Согласно полученным выше результатам, для формирования симметричного мультиблок-сополимера на первой стадии желательно получить гомополимер (полиОПЦ-агент), макромолекулы которого будут включать полимерные заместители близкой длины.



**Рисунок 3.** Кривые ГПХ ПС и блок-сополимеров на его основе (таблица 5, номер кривой отвечает номеру стадии) до (а) и после нагревания (б) с избытком ДАК.

**Таблица 5.** Молекулярно-массовые характеристики блок-сополимеров, полученных под действием БТК (80°C, [ДАК] = 10<sup>-2</sup> (стирол) и 10<sup>-3</sup> М (БА)).

Стадия	Полимер	Конверсия, %	Время, ч	[ОПЦ], М	$M_n \times 10^{-3}$	$M_w/M_n$
1	ПС	42.0	22	0.2	2.2	1.27
2	ПС-ПБА-ПС	15.0	1	0.1	2.7	1.26
3	ПС-ПБА-ПС-ПБА-ПС	51.4	24	0.1	8.3	1.23
4	ПС-ПБА-ПС-ПБА-ПС-ПБА-ПС	66.5	50	0.05	33.5	1.15
5	ПС-ПБА-ПС-ПБА-ПС-ПБА-ПС-ПБА-ПС	54.3	38	0.014	60.9	1.10

На рис. 3 и в табл. 5 приведены молекулярно-массовые характеристики синтезированных блок-сополимеров стирола и *n*-бутилакрилата; в этом случае в результате пятистадийного синтеза образуется гептаблок-сополимер. Видно, что ГПХ-кривые всех продуктов унимодальны и по мере добавления новой порции “чужого” мономера они последовательно смещаются в область более высоких молекулярных масс (рис. 3а). Выход блок-сополимеров выше, чем в системах с участием дитиобензоатов, а значение коэффициента полидисперсности уменьшается

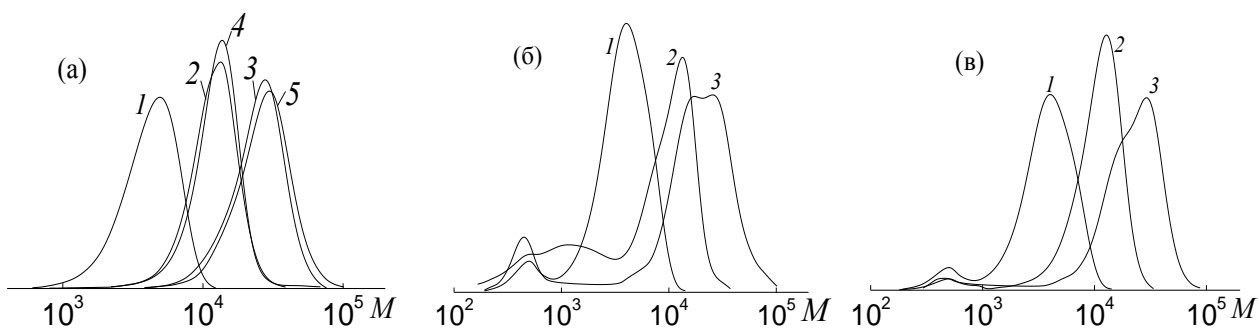
от стадии к стадии. Результаты прогрева блок-сополимеров с избытком ДАК показывают преимущественный рост цепей в два конца относительно тритиокарбонатного фрагмента: наблюдается уменьшение ММ по сравнению с полимером, непрогретым с ДАК (рис. 3б).

Полученные результаты позволяют сформулировать еще одно требование к эксперименту для синтеза симметричных мультиблок-сополимеров: при сохранении высокой эффективности полиОПЦ-агентов при их многократном использовании полимеризацию следует доводить до глубоких конверсий. Тогда благодаря постоянному “оживлению” цепей происходит усреднение цепочек, и тритиокарбонатная группа будет находиться ближе к центру полимерной цепи. Это важно для создания одинаковых условий для отщепляющихся полимерных заместителей.

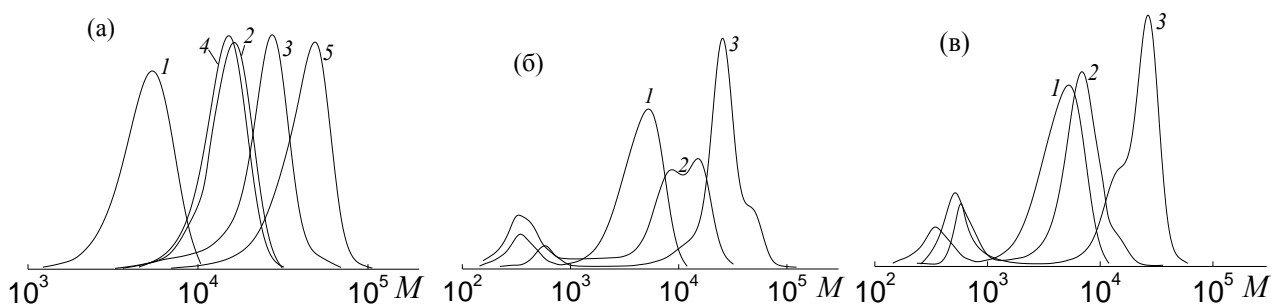
Эту стратегию мы использовали в синтезе амфифильных мультиблок-сополимеров (стирола, БА и акриловой кислоты); при этом в качестве прекурсора акриловой кислоты применяли *трет*-бутилакрилат. Мы провели синтез четырех пентаблок-сополимеров, меняя последовательность введения мономеров в полимеризацию, планируя получить в результате трехстадийного синтеза и последующего кислотного гидролиза блок-сополимеры следующего строения: ПС–ПБА–ПАК–ПБА–ПС, ПС–ПАК–ПБА–ПАК–ПС, ПАК–ПС–ПБА–ПС–ПАК и ПАК–ПБА–ПС–ПБА–ПАК. Анализ строения цепи полученных макромолекул показал, что при введении ТБА рост происходил, как в один, так и в два конца относительно тритиокарбонатного фрагмента; в результате продукт блок-сополимеризации представлял собой трехкомпонентные блок-сополимеры разного строения, но с узким ММР (табл. 6, рис. 4, 5). Состав блок-сополимеров и полноту гидролиза звеньев ТБА до АК подтверждали методами <sup>1</sup>Н ЯМР и ИК-спектроскопии.

**Таблица 6.** Молекулярно-массовые характеристики блок-сополимеров, полученных под действием БТК (80°C, [ДАК] = 10<sup>-2</sup> (стирол) и 10<sup>-3</sup> моль/л (алкилакрилаты))

Обозначение	Структура	$M_n \times 10^{-3}$	$M_w/M_n$
<b>Блок 1</b>	ПС–ПБА–ПТБА–SC(=S)–S–ПТБА–ПБА–ПС ПС–SC(=S)–S–ПТБА–ПБА–ПС	21.9	1.23
<b>Блок 2</b>	ПС–ПБА–SC(=S)–S–ПБА–ПТБА–ПС ПС–SC(=S)–S–ПБА–ПТБА–ПС	22.8	1.21
<b>Блок 3</b>	ПТБА–ПБА–ПС–SC(=S)–S–ПС–ПБА–ПТБА ПТБА–ПС–SC(=S)–S–ПС–ПБА–ПТБА	37.9	1.15
<b>Блок 4</b>	ПТБА–ПС–ПБА–SC(=S)–S–ПБА–ПС–ПТБА ПТБА–ПС–SC(=S)–S–ПБА–ПС–ПТБА	21.3	1.20



**Рисунок 4.** Нормированные кривые ГПХ ПС (1) и блок-сополимеров на его основе (таблица 4, Блок 1 (2, 3) и Блок 2 (4, 5)) до (а) и после нагревания с избытком ДАК (б: Блок 1 (3) и его предшественники (1, 2) и в: Блок 2 (3) и его предшественники (1, 2)).



**Рисунок 5.** Нормированные кривые ГПХ ПТБА (1) и блок-сополимеров на его основе (таблица 4, Блок 4 (2, 3) и Блок 3 (4, 5)) до (а) и после нагревания с избытком ДАК (б: Блок 4 (3) и его предшественники (1, 2) и в: Блок 3 (3) и его предшественники (1, 2)).

Таким образом, мы показали применимость ОПЦ-полимеризации для синтеза мультиблок-сополимеров, содержащих пять и более блоков, и разработали методики синтеза узкодисперсных пента и гептаблок-сополимеров стирола и *n*-бутилакрилата и амфифильных пентаблок-сополимеров стирола, *n*-бутилакрилата и акриловой кислоты, а также установили связь между порядком введения мономеров в синтез и механизмом “наращивания” цепи (внедрением мономера по одну или по обе стороны трикарбонатного фрагмента).

### **3. Свойства мультиблок-сополимеров в массе и в растворе**

Основным свойством блок-сополимеров, обуславливающим весь комплекс их уникальных характеристик, является способность химически разнородных блоков к пространственному разделению – сегрегации.

В простейшем случае АВ диблок-сополимеров (А и В – химически разнородные блоки) в массе характер микрофазового расслоения определяется величиной параметра взаимодействия Флори-Хаггинса  $\chi_{AB}$ , количественно характеризующего степень химической несовместимости блоков, молекулярной массой сополимера и весовым содержанием звеньев того или иного типа. При диспергировании блок-сополимеров в растворителе к указанным выше факторам добавляется термодинамическое сродство растворителя к каждому из блоков. Как правило, в селективных растворителях наблюдается сегрегация блоков с образованием мицеллоподобных структур с ядром из звеньев нерастворимого блока и

лиофилизующей короной из звеньев растворимого блока. В неселективных растворителях для подавляющего большинства описанных в литературе АВ-диблок-сополимеров не наблюдается внутри- или межцепной агрегации макромолекул. В этом случае сольватация звеньев блок-сополимеров растворителем (количественно выражаемая величинами параметров Флори-Хаггинса взаимодействия блоков с растворителем,  $\chi_{AS}$  и  $\chi_{BS}$ ) противодействует фактору химической несовместимости блоков ( $\chi_{AB}$ ) и может полностью его нивелировать. Введение в блок-сополимер третьего блока, химически несовместимого с двумя остальными, может изменить термодинамический баланс системы и повлиять на агрегативное поведение макромолекул. Для АВС-блок-сополимеров состояние системы определяется уже шестью типами разнонаправленных энергетических взаимодействий ( $\chi_{AS}$ ,  $\chi_{BS}$ ,  $\chi_{CS}$ ,  $\chi_{AB}$ ,  $\chi_{AC}$  и  $\chi_{BC}$ ), общий итог воздействия которых может быть различным.

Ниже мы рассмотрим свойства двухкомпонентных (стирол – БА, стирол – АК, БА – АК) и трехкомпонентных (стирол – БА – АК и стирол – БА – ТБА) блок-сополимеров в массе и в неселективном растворителе.

Согласно данным ДСК, блок-сополимеры на основе ПС и ПБА характеризуются только одной температурой стеклования ( $T_c$ ). При этом зависимость  $T_c$  от массовой доли звеньев одного из блоков удовлетворительно описывается уравнением Флори-Фокса для статистических сополимеров:  $1/T_c = \omega_1/T_{c1} + \omega_2/T_{c2}$ , где  $T_{c1}$  и  $T_{c2}$  – температуры стеклования индивидуальных гомополимеров ( $T_c(\text{ПС}) = 373 \text{ К}$ ,  $T_c(\text{ПБА}) = 218 \text{ К}$ ), а  $\omega_1$  и  $\omega_2$  – массовые доли мономерных звеньев соответствующих блоков (таблица 7). Наличие одной температуры стеклования, несмотря на термодинамическую несовместимость гомополимеров, может быть связано с неполным фазовым разделением блоков или с равномерным распределением частиц дисперсной фазы в дисперсионной матрице.

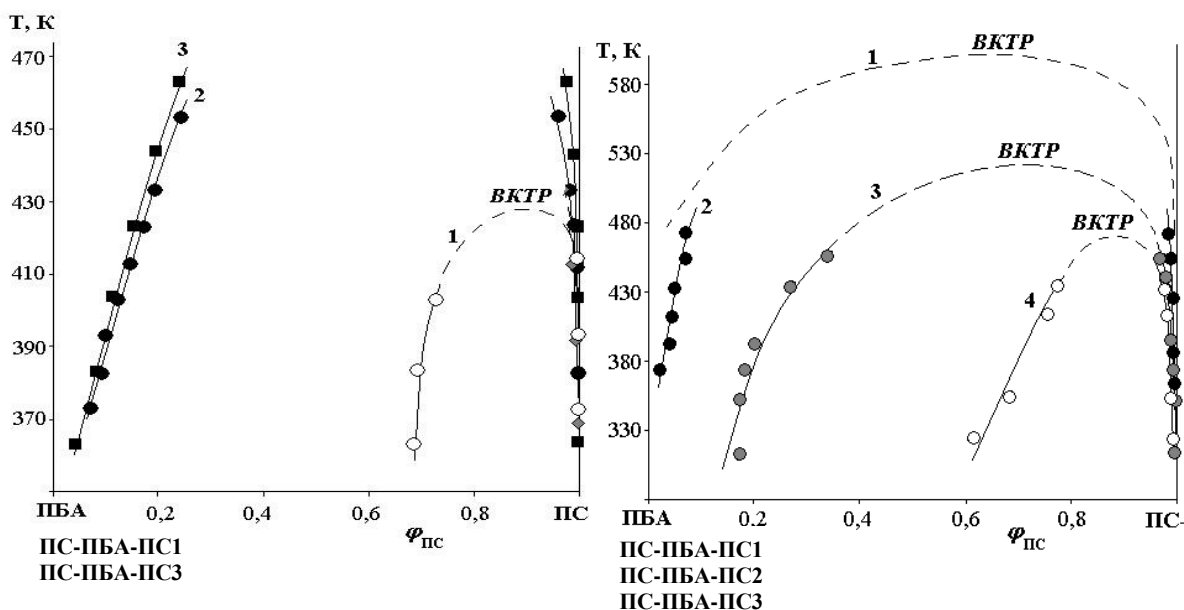
**Таблица 7.** Температура стеклования блок-сополимеров стирола и *n*-бутилакрилата

Последовательность соединения блоков	$M_n \times 10^{-3}$	$T_c, \text{ К}$	Весовое соотношение блоков ПС/ПБА, мас. %
ПС-ПБА	32	238	20/80
ПС-ПБА	46	235	20/80
ПС-ПБА	60	235	33/67
ПС-ПБА-ПС	33	246	20/80
ПС-ПБА-ПС	49	230	20/80
ПС-ПБА-ПС-ПБА-ПС	60	285	75/25
ПС-ПБА-ПС-ПБА-ПС-ПБА-ПС	60	308	60/40

При сравнении диблок- и триблок-сополимеров одного и того же состава (табл. 7) можно заметить, что в каждой паре при переходе от первых ко вторым значение  $T_c$  увеличивается, т.е. не только состав, но и количество блоков, а так же, вероятно, и

последовательность их соединения оказывают влияние на ее величину, что заметно и при сравнении пента- и гептаблок-сополимеров.

Блок-сополимеры часто используют для компатибилизации смесей термодинамически несовместимых гомополимеров. Мы проверили способность триблок-сополимеров стирола и БА смешиваться с полистиролом (для этой цели были использованы узкодисперсные ПС-стандарты разной молекулярной массы). Методом оптической интерферометрии было изучено фазовое равновесие в системе ПС – триблок-сополимер ПС-ПБА-ПС. Оказалось, что взаимная растворимость полимеров возрастает с повышением температуры, увеличением содержания стирола в блок-сополимере и с понижением ММ гомополистирола (рис. 6).



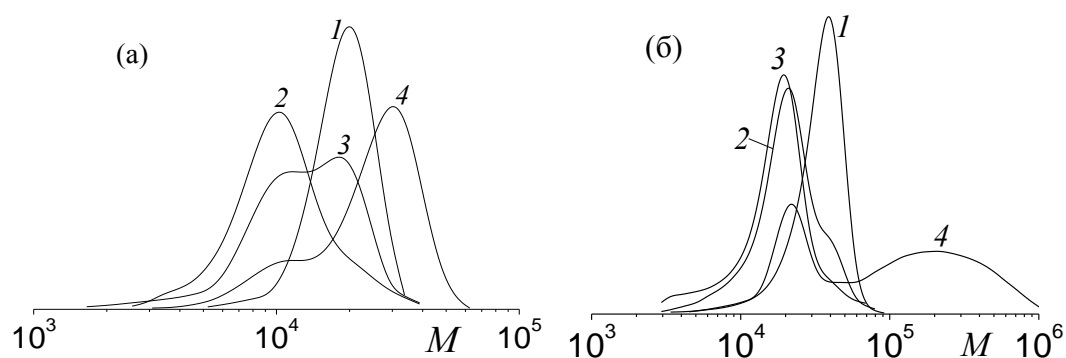
**Рисунок 6.** Диаграммы фазового состояния композиций: (а) ПС-ПБА-ПС3 – ПС (1), ПС-ПБА-ПС1 – ПС (2), ПБА – ПС (3) для ПС ( $M_n = 4.1 \times 10^3$ ); (б) ПБА – ПС (1), ПС-ПБА-ПС1 – ПС (2), ПС-ПБА-ПС2 – ПС (3) и ПС-ПБА-ПС-3 – ПС (4) для ПС ( $M_n = 9 \times 10^3$ ). ПС-ПБА-ПС1:  $M_n = 64 \times 10^3$ , 7 мол. % стирола; ПС-ПБА-ПС2:  $M_n = 67 \times 10^3$ , 17 мол. % стирола; ПС-ПБА-ПС3:  $M_n = 25 \times 10^3$ , 46 мол. % стирола

Способность триблок-сополимеров ПС и ПБА смешиваться с ПС при высоких температурах позволяет ожидать аналогичного результата при замене ПС на ПБА, т.е. блок-сополимеры стирола и БА потенциально могут использоваться в качестве компатибилизаторов смеси этих гомополимеров.

Возможности практического использования блок-сополимеров стирола и БА будут определяться, в том числе, и их термической стабильностью. В условиях динамического нагревания термостойкость ПС и ПБА, синтезированных под действием БТК, не отличается от термостойкости образцов, полученных классической радикальной полимеризацией. Однако при длительном нагревании в изотермических условиях при 200°C термостойкость блок-сополимеров стирола и БА, полученных под действием тритиокарбонатов, зависит от того, блок какого гомополимера соединен с тритиокарбонатной группой. Такое термическое



воздействие приводит к уменьшению молекулярной массы полимера и изменению ММР, которое при условии разрыва слабой С–S связи будет определяться положением в цепи тритиокарбонатной группы. Предварительные эксперименты на примере гомополимеров ПС и ПБА показали, что ПС не устойчив в этих условиях и разрыв цепи происходит по связи С–S, о чем свидетельствует близость ММР полимера после нагревания к ММР ПС, прогретого с ДАК, в отличие от ПБА, ММР которого после нагревания лишь немного уширилось по сравнению с ММР исходного полимера. Выдержанный при 200 °С ПС, в отличие от ПБА, полностью теряет способность выполнять функции полимерного ОПЦ-агента. Естественно ожидать, что термическое поведение блок-сополимеров в аналогичных условиях будет определяться химической природой центрального блока, звенья которого соединены с тритиокарбонатным фрагментом.



**Рисунок 7.** Нормированные кривые ГПХ ПС-ПБА-ПС (а), ПБА-ПС-ПБА (б), продуктов их взаимодействия с ДАК, продуктов нагревания при 200 °С и продуктов пост-полимеризации стирола. Пояснения в тексте.

На рис. 7 приведены кривые ГПХ: (1) блок-сополимеров ПС-ПБА-ПС (а) и ПБА-ПС-ПБА (б), (2) продуктов их взаимодействия с ДАК, (3) продуктов нагревания этих блок-сополимеров в течение 6 ч при 200 °С и (4) полимеров, образующихся при полимеризации стирола, инициированной ДАК ( $10^{-2}$  моль/л), в присутствии прогретого при 200 °С блок-сополимера ( $10^{-2}$  моль/л). Как следует из анализа полученных результатов, после нагревания ПС-ПБА-ПС, как и в случае ПБА, только часть цепей подвергается деструкции и теряет свою функцию полиОПЦ-агента, в то время как в ПБА-ПС-ПБА, аналогично ПС, таких цепей большинство. В этих макромолекулах происходит разрыв С–S связи и образование цепей, не содержащих тритиокарбонатную группу.

В отличие от блок-сополимеров стирола и БА, для амфифильных двухкомпонентных блок-сополимеров ПС и ПАК (ПС-ПАК-ПС), ПБА и ПАК (ПБА-ПАК-ПБА) характерно наличие двух температур стеклования: +96°С и +139°С для ПС-ПАК-ПС (67 мас. % стирола), –35°С и +110°С для ПБА-ПАК-ПБА (30 мас. % БА). Близость экспериментально определенных температур стеклования к значениям индивидуальных гомополимеров позволяет сделать вывод о том, что каждая их

микрофаз триблок-сополимеров образована преимущественно звеньями одного из блоков. Это свидетельствует о несовместимости блоков в твердом состоянии.

Трехкомпонентные амфифильные мультиблок-сополимеры ПС-ПБА-ПАК-ПС (ПС : ПБА : ПАК = 28 : 30 : 42 мас. %), ПС-ПБА-ПАК-ПБА-ПС (ПС : ПБА : ПАК = 27 : 53 : 20 мас. %) и ПАК-ПС-ПБА-ПС-ПАК (ПС : ПБА : ПАК = 43 : 45 : 12 мас. %) характеризуются двумя температурами стеклования:  $T_c = +19$  и  $+117$  °С;  $T_c = -8$  и  $+104$ °С;  $T_c = -7$  и  $+109$ °С, соответственно. Это свидетельствует о микрофазовом расслоении в образцах. Нижняя температура стеклования близка к  $T_c$ , которую имел бы блок-сополимер из ПС и ПБА соответствующего состава, верхняя – к значению  $T_c$  ПАК. На величины  $T_c$  влияет состав блок-сополимеров, но не последовательность соединения блоков. Для блок-сополимеров с приблизительно одинаковым содержанием БА нижние и верхние температуры стеклования близки, а при уменьшении содержания БА нижняя температура стеклования выше.

Таким образом, для исследованных амфифильных мультиблок-сополимеров из трех химически разнородных блоков в отсутствие растворителя наблюдается сегрегация блоков, как и для блок-сополимеров, состоящих из двух химически разнородных блоков.

Возможность микрофазового разделения блок-сополимеров в неселективном растворителе изучали на примере ДМФА, предварительно проверив растворимость в нем всех гомо- и блок-сополимеров. В растворе ДМФА гомополимеры ПС, ПБА, ПАК и ПТБА находятся в молекулярно-дисперсном состоянии. Экспериментально определенными методом динамического светорассеяния величины  $R_h$  (2 – 8 нм) близки к значениям гидродинамических радиусов невозмущенных клубков  $R_{h\ominus}$  (1 – 5 нм).

В случае двухкомпонентных блок-сополимеров на кривых распределения интенсивности рассеянного света по гидродинамическим радиусам наблюдается единственный максимум, свидетельствующий о наличии в растворе одного типа полимерных частиц. Близость значений среднего гидродинамического радиуса этих частиц ( $R_h = 8-11$  нм, табл. 8) к величине  $R_{h\ominus}$  невозмущенных клубков гомополимеров сравнимой ММ позволяет сделать вывод об их молекулярно-дисперсном состоянии. Полученный результат означает, что исследованные двухкомпонентные блок-сополимеры в разбавленных растворах в неселективных растворителях диспергируются преимущественно до макромолекул, что свидетельствует об отсутствии межмакромолекулярной сегрегации блоков.

Иная ситуация наблюдается для разбавленных растворов трехкомпонентных амфифильных блок-сополимеров в ДМФА. Кривые распределения интенсивности рассеянного света по гидродинамическим радиусам для блок-сополимера ПС-ПБА-ПАК-ПБА-ПС в ДМФА при комнатной температуре, полученные при различных углах рассеяния ( $\theta = 30-150^\circ$ ), являются бимодальными и характеризуются двумя величинами гидродинамического радиуса  $R_{h1}$  и  $R_{h2}$ , причем  $R_{h1} \ll R_{h2}$  (рис. 8а, табл. 8). Значение  $R_{h1} = 6$  нм ( $\theta = 90^\circ$ ) совпадает с величиной гидродинамического радиуса

клубков гомополимеров близкой степени полимеризации, т.е. полимерные частицы с меньшим гидродинамическим радиусом  $R_{h1}$  можно отнести к индивидуальным макромолекулам.

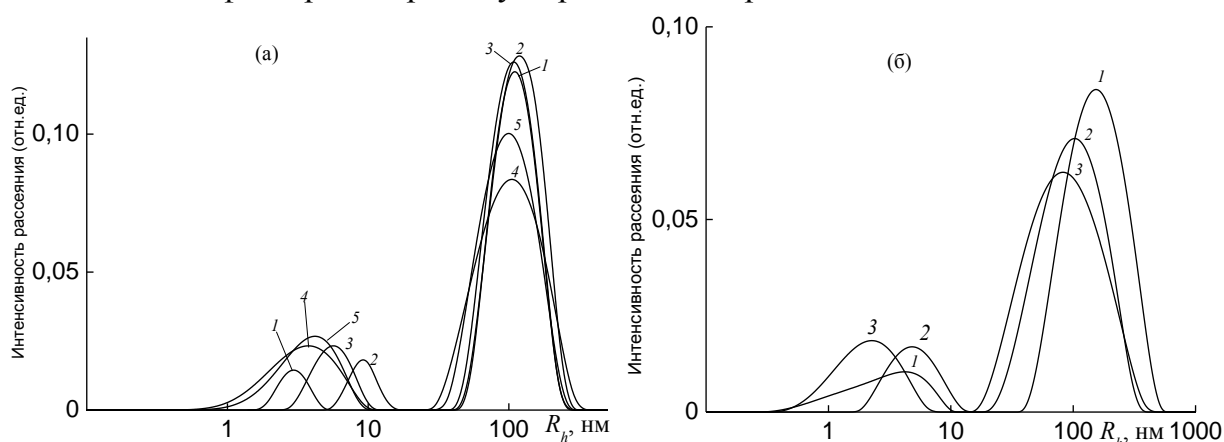
**Таблица 8.** Средние гидродинамические радиусы частиц блок-сополимеров, определенные из данных динамического светорассеяния.  $T = 25^\circ\text{C}$ ,  $\theta = 90^\circ$ .

Блок-сополимер	Растворитель	$R_{h1}$ , нм	$R_{h2}$ , нм
ПС-ПАК-ПС, 67 мас. % стирола	ДМФА	8	–
ПБА-ПАК-ПБА, 30 мас. % БА	ДМФА	8	–
ПБА-ПАК-ПБА, 15 мас. % БА	ДМФА	11	–
ПС-ПБА-ПС-ПБА-ПС-ПБА-ПС, 60 мас. %	ДМФА	9	–
ПС-ПБА-ПАК-ПБА-ПС, ПС : ПБА : ПАК = 27 : 53 : 20 мас. %	ДМФА	6	115
	0.1 М LiBr/ДМФА	8	–
	1,4-диоксан	5	112
	ТГФ	5	125
ПС-ПБА-ПАК-ПС, ПС : ПБА : ПАК = 28 : 30 : 42 мас. %	ДМФА	3	74
	0.1 М LiBr/ДМФА	4	90
ПАК-ПС-ПБА-ПС-ПАК, ПС : ПБА : ПАК = 43 : 45 : 12 мас. %	ДМФА	2	64
	0.1 М LiBr/ДМФА	5	90 (плечо)
ПТБА-ПБА-ПС-ПБА-ПТБА, ПС : ПБА : ПТБА = 10 : 50 : 40 мас. %	ДМФА	8	–
	0.1 М LiBr/ДМФА	15	–

Вторая мода на кривых распределения интенсивности рассеянного света не связана с эффектом кооперативной диффузии, наблюдаемым в области полуразбавленных полимерных растворов, поскольку наши исследования проводятся в режиме разбавленных растворов. С другой стороны, значение  $R_{h2} = 115$  нм ( $\theta = 90^\circ$ ) существенно превышает контурную длину макромолекулы (~50 нм). Следовательно, полимерные частицы с большим гидродинамическим радиусом  $R_{h2}$  представляют собой межмакромолекулярные агрегаты. Наши оценки показывают, что массовая доля макромолекул в агрегатах составила порядка 8 %. Этот результат является лишь оценочным, но на качественном уровне он позволяет сделать вывод о том, что массовая доля макромолекул в агрегатах является статистически значимой величиной, и явление образования макромолекулярных агрегатов в растворе блок-сополимера в ДМФА является экспериментальным фактом, заслуживающим дальнейшего рассмотрения.

Образование агрегатов может быть обусловлено разными причинами. Они могут появляться в системе полимер–растворитель вблизи границы фазового расслоения. Тогда небольшое изменение температуры должны сопровождаться резким изменением массовой доли макромолекулярных агрегатов. Однако на рис. 8б видно, что изменение температуры от 10 до 60°C не приводит к существенному изменению относительных вкладов макромолекул и макромолекулярных агрегатов в общую

интенсивность рассеянного света и величин  $R_{h1}$  и  $R_{h2}$ . Таким образом, образование макромолекулярных агрегатов не связано с фазовым равновесием в системе блок-сополимер – ДМФА. Отсутствие влияния температуры позволяет также исключить кинетический фактор как причину образования агрегатов.



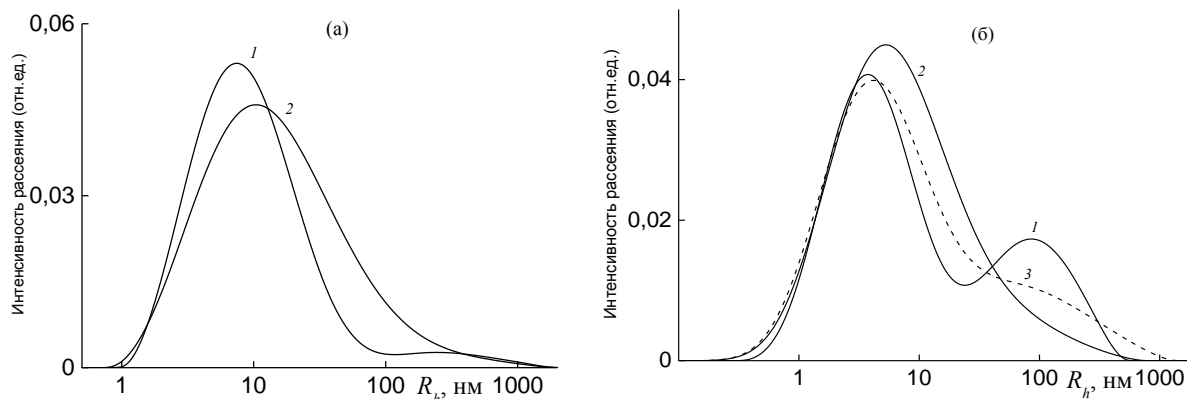
**Рисунок 8.** Кривые распределения интенсивности светорассеяния по гидродинамическим радиусам для 1.5 %-го раствора ПС-ПБА-ПАК-ПБА-ПС в ДМФА (а)  $\theta = 30$  (1), 60 (2), 90 (3), 120 (4), 150° (5), 25°C; (б)  $T = 10$  (1), 25 (2), 60 °C (3),  $\theta = 90^\circ$ .

Блок-сополимеры ПС-ПБА-ПАК-ПС и ПАК-ПС-ПБА-ПС-ПАК близкой к ПС-ПБА-ПАК-ПБА-ПС молекулярной массой, но с отличным от него и друг от друга содержанием звеньев каждого типа, количеством и последовательностью соединения блоков, также образуют два типа полимерных частиц в ДМФА – индивидуальные клубки и макромолекулярные агрегаты (табл. 8). Это свидетельствует о том, что именно наличие трех различных блоков (ПАК, ПС и ПБА) в составе АВС-блок-сополимера является основной термодинамической причиной агрегации макромолекул в неселективном растворителе. Относительное содержание блоков различных типов, их количество и последовательность соединения, хотя и оказывают влияние на средние размеры клубков и агрегатов и их весовое соотношение в растворе, но не меняют общий характер агрегативного поведения блок-сополимеров в неселективном растворителе, который свидетельствует о сегрегации химически разнородных блоков АВС-сополимера в неселективном растворителе.

Нельзя исключать, что наряду с межмакромолекулярной сегрегацией блоков имеет место сегрегация блоков и внутри индивидуальных клубков, которая и должна приводить к компактизации макромолекул и уменьшению их размеров. Средние значения  $R_{h1}$  для ПС-ПБА-ПАК-ПС и ПАК-ПС-ПБА-ПС-ПАК в ДМФА составляют всего 3 и 2 нм (табл. 8), что меньше величины  $R_h$  (6 – 8 нм) индивидуальных гомополимеров сравнимой или даже меньшей ММ. Это может рассматриваться как косвенное подтверждение наличия внутримолекулярной сегрегации блоков в растворах этих сополимеров, приводящей к компактизации их клубков.

Причиной сегрегации блоков является их термодинамическая несовместимость. Однако при добавлении неселективного растворителя выигрыш в свободной энергии системы за счет сольватации звеньев сополимера молекулами растворителя может

превысить проигрыш в свободной энергии при перемешивании химически разнородных звеньев. Таким образом, наличие или отсутствие сегрегации блоков в неселективном растворителе определяется балансом между двумя факторами: степенью термодинамической несовместимости блоков и степенью сродства молекул растворителя к каждому из блоков.

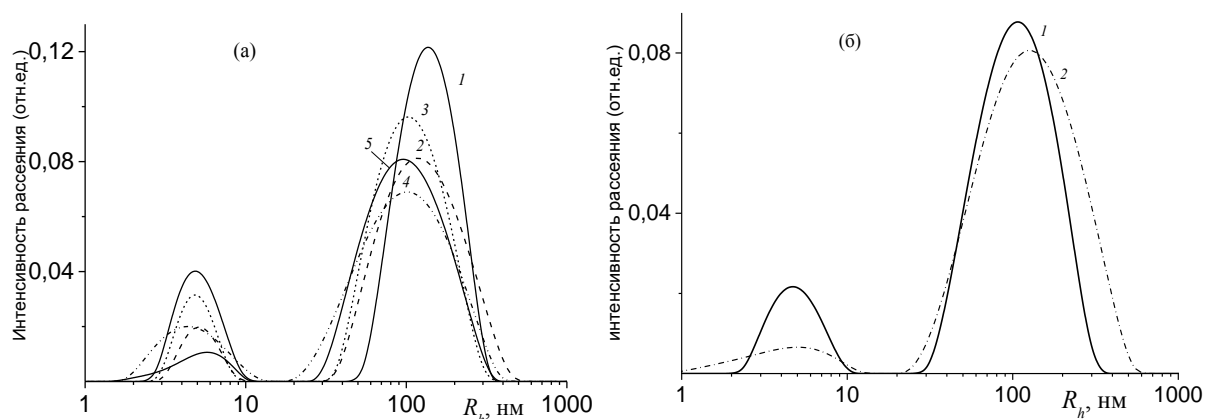


**Рисунок 9.** Кривые распределения интенсивности светорассеяния по гидродинамическим радиусам для 1.5 %-ых растворов (а) ПТБА-ПБА-ПС-ПБА-ПТБА в ДМФА (1) и в 0.1 М растворе LiBr в ДМФА (2); (б) ПС-ПБА-ПАК-ПС (1), ПС-ПБА-ПАК-ПБА-ПС (2) и ПАК-ПС-ПБА-ПС-ПАК (3) в 0.1 М растворе LiBr в ДМФА.  $T = 25^\circ\text{C}$ ,  $\theta = 90^\circ$ .

Термодинамическая несовместимость блоков зависит от их химического строения и полярности. Рассмотренные блок-сополимеры включали в свой состав два малополярных блока (ПС и ПБА) и один полярный блок (ПАК). Можно предположить, что замена ПАК на менее полярный и химически более “родственный” ПС или ПБА блок (например, ПТБА) должно уменьшить склонность АВС-блок-сополимера к сегрегации в неселективном растворителе. На рис. 9а приведена зависимость распределения интенсивности рассеяния света по гидродинамическим радиусам для раствора блок-сополимера ПТБА-ПБА-ПС-ПБА-ПТБА (кривая 1). Видно, что в этом случае сополимер практически полностью диспергируется до индивидуальных клубков с  $R_{h1} = 8$  нм (табл. 8); межмакромолекулярные агрегаты присутствуют в растворе лишь в следовых количествах, о чем свидетельствует небольшое плечо в области больших значений  $R_h$ . Таким образом, в этом случае склонность блоков к сегрегации в ДМФА практически подавлена.

С другой стороны, существенное увеличение сродства растворителя к одному или нескольким блокам также может улучшить общую термодинамику смешения полимер–растворитель и уменьшить склонность мультиблок-сополимеров к сегрегации. На рис. 9б приведены кривые распределения интенсивности рассеяния света по гидродинамическим радиусам для рассмотренных выше мультиблок-сополимеров в 0.1 М растворе LiBr в ДМФА. Введение низкомолекулярной соли улучшает термодинамическое качество растворителя по отношению к ПАК, так как способствует поляризации и диссоциации карбоксильных звеньев, но приводит к

некоторому ухудшению качества растворителя по отношению к неполярным блокам. Однако это ухудшение не является критичным и не приводит к появлению выраженной моды межмакромолекулярных агрегатов (рис. 9, табл. 8). Иными словами, улучшение качества растворителя по отношению к одному из блоков действительно подавляет склонность химически разнородных блоков АВС-сополимера к сегрегации в неселективном растворителе.



**Рисунок 10.** Кривые распределения интенсивности светорассеяния по гидродинамическим радиусам для 1.5 %-го раствора ПС-ПБА-ПАК-ПБА-ПС (а) в 1,4-диоксане.  $\theta = 30$  (1),  $60$  (2),  $90$  (3),  $120$  (4) и  $150^\circ$  (5),  $T = 25^\circ\text{C}$ ; (б) в 1,4-диоксане (1) и ТГФ (2).  $\theta = 90^\circ$ ,  $T = 25^\circ\text{C}$ .

Аналогичные результаты мы наблюдали при замене ДМФА на 1,4-диоксан и ТГФ (рис. 10).

## ВЫВОДЫ

1. Впервые установлено влияние химической природы мономера (стирола, 4-винилпиридина, *n*- и *трет*-бутилакрилата) и уходящей группы в бифункциональном тритиокарбонате в качестве агента обратимой цепи, а также условий проведения синтеза на расположение в макромолекулах гомополимеров тритиокарбонатного фрагмента. Найденные закономерности позволили разработать методики контролируемого синтеза блок-сополимеров с заданным числом и последовательностью блоков.
2. Синтезированы узкодисперсные (ди-, три-, пента и гепта-) блок-сополимеры стирола и *n*-бутилакрилата. Обнаружено, что независимо от числа блоков блок-сополимеры характеризуются только одной температурой стеклования, величина которой определяется, главным образом, их составом.
3. Изучено фазовое состояние смесей полистирол – триблок-сополимер стирола и *n*-бутилакрилата. Показано, что их взаимная растворимость возрастает с повышением температуры, увеличением содержания стирола в блок-сополимере и с понижением молекулярной массы гомополистирола. Впервые установлено, что термостойкость триблок-сополимеров стирола и *n*-бутилакрилата определяется природой мономера,

соединенного с тритиокарбонатной группой, и она выше в случае центрального блока поли(*n*-бутилакрилата).

4. Синтезированы и охарактеризованы двух и трехкомпонентные амфифильные блок-сополимеры стирола, *n*-бутилакрилата и акриловой кислоты. Показана их микрофазовая сегрегация в массе.

5. Впервые обнаружен эффект микрофазовой сегрегации в растворах трехкомпонентных амфифильных мультиблок-сополимеров в неселективных растворителях, который подавляется при переходе к двухкомпонентным блок-сополимерам, замене полярного блока на неполярный или повышении термодинамического качества растворителя.

#### **Список печатных работ по теме диссертации:**

Статьи, опубликованные в рецензируемых научных журналах, включенных в перечень ВАК РФ.:

1. Chernikova E.V., Vishnevetskii D.V., Garina E.S., Plutalova A.V., Litmanovich E.A., Korolev B.A., Shlyakhtin A.V., Kostina Yu.V., Bondarenko G.N. “Controlled synthesis of multiblock copolymers by pseudoliving radical polymerization via the reversible addition–fragmentation chain transfer mechanism” // Polymer Science, Ser. B, 2012, V. 54, №. 3–4, p. 127-141. (Русская версия: Высокомолек. Соед., Сер. Б, 2012, Т. 54, № 3, С. 455-470).

2. Vishnevetskii D.V., Chernikova E.V., Garina E.S., Sivtsov E.V. “Effect of the chemical natures of a monomer and a leaving group in symmetric trithiocarbonate as a reversible addition–fragmentation chain transfer agent on the position of the trithiocarbonate group in macromolecules”// Polym. Sci. B. 2013. V. 55. № 9-10. P. 515-525. (Русская версия: Высокомолек. Соед., Сер. Б, 2013, Т. 55, № 9, С. 1221-1232).

3. Vishnevetskii D.V., Plutalova A.V., Yulusov V.V., Zotova O.S., Chernikova E.V., Zaitsev S.D. “Controlled radical copolymerization of styrene with acrylic acid and *tert*-butyl acrylate under conditions of reversible addition–fragmentation chain transfer: control of the chain microstructure” // Polym. Sci. B. 2015. V. 57. № 3. P. 197-206. (Русская версия: Высокомолек. соед. Б. 2015. Т. 57. № 3. С. 188-201).

Статьи и тезисы докладов в других изданиях:

1. Черникова Е.В., Плуталова А.В., Вишневецкий Д.В., Юлусов В.В., Гарина Е.С. «Управляемый синтез блок-сополимеров в условиях псевдоживой радикальной полимеризации с обратимой передачей цепи» // Сборник научных трудов «Пластмассы со специальными свойствами», Санкт-Петербург: “Профессия”, 2011. С.29 – 35.

2. Вишневецкий Д.В. «Контролируемый синтез амфифильных мультиблок-сополимеров в условиях псевдоживой радикальной полимеризации» // Сборник материалов докладов XVIII Международной конференции студентов, аспирантов и

молодых ученых «Ломоносов-2011» Москва. 11-15 апреля 2011. Секция «Химия», подсекция «Высокомолекулярные соединения», стр.14.

3. Вишневецкий Д.В., Черникова Е.В., Гарина Е.С., Сивцов Е.В. «Влияние химической природы мономера и “уходящей” группы в симметричном тритиокарбонате как агента обратимой передачи цепи на положение тритиокарбонатной группы в образующихся макромолекулах» // Сборник материалов докладов XX Международной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов-2013». Москва. 11-15 апреля 2011. Секция «Химия», подсекция «Высокомолекулярные соединения», С. 31.

4. Вишневецкий Д. В., Черникова Е.В., Гарина Е.С., Сивцов Е.В. «Управление положением тритиокарбонатной группы в полимерной цепи в условиях псевдоживой радикальной полимеризации с обратимой передачей цепи» // Сборник материалов докладов II Всероссийской конференции «Успехи химической физики», 2013, 19–24 мая 2013. Черноголовка. С.140.

5. Вишневецкий Д.В., Черникова Е.В., Плуталова А.В., Сивцов Е.В. «Амфифильные мультиблок-сополимеры: синтез и свойства» // Сборник докладов 6-ой Всероссийской Каргинской Конференции «Полимеры-2014», Москва, 27–31 января 2014, Секция 1 «Современные подходы к синтезу и модификации полимеров», 2014, С.101.

6. Юлусов В.В., Борисова О.В., Баскаков А.А., Вишневецкий Д.В., Еремеев И.В. «Живая радикальная полимеризация – универсальный подход к получению новых полимерных материалов» // Сборник тезисов всероссийской молодежной школы «Химия и технология полимерных и композиционных материалов». 26–28 ноября 2012. Москва. ИМЕТ РАН. С. 333.

7. Chernikova E.V., Vishnevetsky D.V., Plutalova A.V., Garina E.S., Litmanovich E.A. «Controlled synthesis of mutiblock-copolymers via a reversible addition – fragmentation chain transfer (RAFT) polymerization» // Abstracts of International Symposium «Molecular Mobility and Order in Polymer Systems», St. Petersburg, 06-10 June, 2011, P-049.

8. Vishnevetsky D.V., Chernikova E.V., Lysenko E.A., Plutalova A.V. «Aggregative behavior of multiblock-copolymers in organic solvents of various selectivity» Abstracts of International Symposium «Molecular Order and Mobility in Polymer Systems», St. Petersburg, June 2-6, 2014, P-047

9. Chernikova E., Vishnevetsky D., Bugakov M., Boiko N., Sivtsov E. «Governing of trithiocarbonate group location in the polymeric chain for the controlled synthesis of desired block-copolymer structure» // Proceedings of Baltic Polymer Symposium, Liepaja, Latvia, 2012, P.151.

10. Vishnevetsky D., Chernikova E. «Amphiphilic multiblock-copolymers: synthesis and properties» // Proceedings of Baltic Polymer Symposium, Trakai, Lithuania, 2013, September 18–21, P.115.

11. Vishnevetsky D., Chernikova E. «Amphiphilic multiblock-copolymers: Synthesis and properties» // Abstracts of 8th «ECNP International Conference of Nanostructured Polymers and Nanocomposites», Dresden, Germany, 2014, P-41.



## СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ

**БА** — *n*-бутилакрилат

**ТБА** — *трет*-бутилакрилат

**4-ВП** — 4-винилпиридин

**ДАК** — динитрил-азо-*бис*-изомасляной кислоты

**ОПЦ-агент** — агент обратимой передачи цепи

**ОПЦ-полимеризация** — полимеризация в условиях обратимой передачи цепи по механизму присоединение–фрагментация

**ТГФ** – тетрагидрофуран

**ДМФА** – N,N-диметилформамид

**ДМСО** – диметилсульфоксид

### **ОПЦ-агенты**

**ЦИБ** — цианизопропилдитиобензоат

**ЦКБ** — цианизопропилдитиобензоат пентановой кислоты

**БТК** — дибензилтретиокарбонат

**ТТК** — ди-*трет*-бутилтретиокарбонат

**МАТК** — S,S'-*бис*-(метил-2-пропионат)третиокарбонат

**ММАТК** — S,S'-*бис*-(метил-2-изобутират)третиокарбонат

**ЦИДТК** — цианоизопропил додецил третиокарбонат

### **Полимерные ОПЦ-агенты**

**ПАК** — полиакриловая кислота

**ПБА** — поли(*n*-бутилакрилат)

**ПТБА** — поли(*трет*-бутилакрилат)

**ПВП** — поли(4-винилпиридин)

**ПС** — полистирол