

УДК 541.64:678-13

# Кінетичні закономірності блок-кополімеризації поліакрилової кислоти з монометиловим етером поліетиленгліколю

*Н.М. Пермякова*

Київський національний університет імені Тараса Шевченка  
60, вул. Володимирська, Київ, 01033, Україна

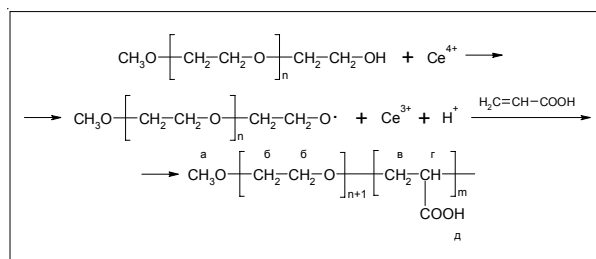
*Вивчено кінетичні закономірності радикальної блок-кополімеризації поліакрилової кислоти (ПАК) з монометиловими етерами поліетиленгліколю (МЕПЕГ) різної молекулярної маси. Встановлено значне зростання швидкості блок-кополімеризації і конверсії мономеру у порівнянні з гомополімеризацією акрилової кислоти, що вказує на позитивний динамічний матричний ефект, величина якого закономірно зростає при збільшенні  $M_{\text{вМЕПЕГ}}$*

Інтерес до матричних реакцій синтезу макромолекул у значній мірі пов'язаний з пошуком нових шляхів регулювання структури, ступеня полімеризації та швидкості утворення полімерів. В основі матричної полімеризації лежить процес взаємодії дочірніх ланцюгів, що формуються, з макромолекулами іншого хімічно комплементарного полімеру, які заздалегідь були введені в реакційне середовище і виконують роль одномірного адсорбенту [1]. Характерним проявом матричної полімеризації є зміна швидкості процесу у порівнянні зі швидкістю гомополімеризації мономеру. В тих випадках, коли дочірній ланцюг не зв'язаний ковалентно з матрицею, кінетичний (або динамічний) матричний ефект проявляється у вигляді як підвищення, так і зниження швидкості полімеризаційного процесу [1].

Можливість реалізації матричного механізму полімеризації мономерів у процесах синтезу прищеплених і блок-кополімерів, які включають хімічно комплементарні полімерні компоненти, була показана нами раніше у випадку прищепленої кополімеризації поліакриламід до полівінілового спирту [2] та при блок-кополімеризації поліакриламід з поліетиленгліколем (ПЕГ) [3]. Процес блок-кополімеризації поліакрилової кислоти з ПЕГ та його монометиловими етерами також може мати матричний характер, оскільки відомо, що макромолекули ПАК і ПЕГ здатні кооперативно взаємодіяти між собою [4, 5]. Критерієм їхньої хімічної комплементарності є самочинне утворення інtermолекулярного полікомплексу (ІнтерПК) при змішуванні цих полімерів у водному середовищі [4]. Згідно з літературними даними, при проведенні радикальної полімеризації акрилової та метакрилової кислот на ланцюгах ПЕГ у бензолі був зафіксований позитивний динамічний матричний ефект, у той час як у водному середовищі спостерігалось зменшення

швидкості процесу у 9–10 разів порівняно з гомополімеризацією цих кислот [6, 7]. У цій роботі досліджено кінетику блок-кополімеризації ПАК з МЕПЕГ різної ММ ( $1,1 \cdot 10^3 + 5,0 \cdot 10^3$ ) порівняно з гомополімеризацією АК з метою встановлення можливого матричного характеру цього процесу.

Синтез диблок-кополімерів МЕПЕГ-*b*-ПАК здійснювали методом радикальної блок-кополімеризації з використанням окисно-відновного механізму утворення вільних радикалів. Як окисник використовували сіль  $\text{Ce}^{\text{IV}}$  – диамонійгексанітратоцерат (IV). Відновником слугувала кінцева гідроксильна група основного ланцюга МЕПЕГ [8]. Схематично цей процес можна подати так:



Для синтезу використовували МЕПЕГ фірми “Fluka” (США) з  $M_v = 1,1 \cdot 10^3$  (МЕПЕГ1),  $2 \cdot 10^3$  (МЕПЕГ2),  $5 \cdot 10^3$  (МЕПЕГ3), а також АК фірми “Fluka”, перегнану у вакуумі. Реакційну суміш перемішували за  $T=20^\circ\text{C}$  протягом 24 год. в інертній атмосфері. Кополімеризацію проводили при постійних мольних співвідношеннях  $[\text{Ce}^{\text{IV}}]/[\text{МЕПЕГ}]=1$  і  $[\text{МЕПЕГ}]/[\text{АК}]=1$ . Відповідно зі збільшенням  $M_{\text{вМЕПЕГ}}$  у процесах блок-кополімеризації зростала концентрація  $\text{Ce}^{\text{IV}}$ , тому гомополімеризацію АК проводили при тих самих концентраціях ініціатора, використовуючи окисно-відновну систему  $\text{Ce}^{\text{IV}} - \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ . Отримані

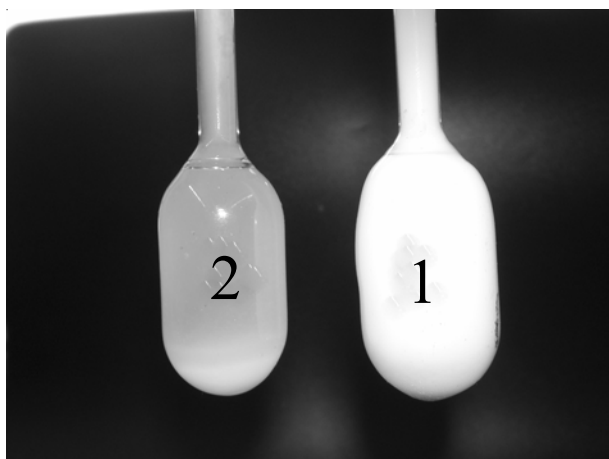


Рис. 1. Фотографія дилатометрів з реакційною сумішшю в процесах: блок-кополімеризації ПАК з МЕПЕГ3 – 1 та гомополімеризації АК – 2

малорозчинні гомо- та диблок-кополімери виділялися з реакційної суміші методом центрифугування ( $\omega=6000$  об./хв.). Осад промивали дейонізованою водою та розчиняли в 0,2 N NaOH. Для переведення диблок-кополімерів у Н-форму підкислювали їх лужні розчини до рН=2 добавками HCl. Переосаджені таким чином полімерні зразки розчиняли в етиловому спирті і сушили у вакуумі.

Кінетику радикальної блок-кополімеризації і гомополімеризації АК вивчали методом дилатометрії, який детально описаний у роботі [2], спектрофотометричним, а також методом потенціометричного титрування, за допомогою якого визначали конверсію мономеру. Дилатометричний метод виявився не досить коректним внаслідок відомого ефекту взаємодії ПАК з йонами багатовалентних металів [9]. Дійсно, одразу після додавання мономеру, завдяки взаємодії зростаючих ланцюгів чи блоків ПАК з відновленими йонами  $\text{Ce}^{\text{III}}$ , спостерігалось помутніння реакційної суміші і, навіть утворення певної кількості осаду, який заважав контролювати усадку рідини. Разом з тим, у випадку блок-кополімеризації, особливо з найбільш високомолекулярним зразком МЕПЕГ, помутніння було сильним і стійким, що істотно відрізняло цей процес від гомополімеризації АК (рис. 1).

Цей висновок підтвердили спектрофотометричні дослідження зміни мутності реакційного середовища у часі, які було проведено на ФЕК ЛМФ-69 при  $\lambda=620$  нм (рис. 2).

Значне зростання мутності реакційної суміші в процесі блок-кополімеризації ПАК з МЕПЕГ3 порівняно з гомополімеризацією АК (рис. 2в) наглядно підтверджує утворення в диблок-кополімерах МЕПЕГ-*b*-ПАК3 інтрамолекулярного комплексу за рахунок кооперативної системи водневих зв'язків між хімічно комплементарними блоками [5]. При

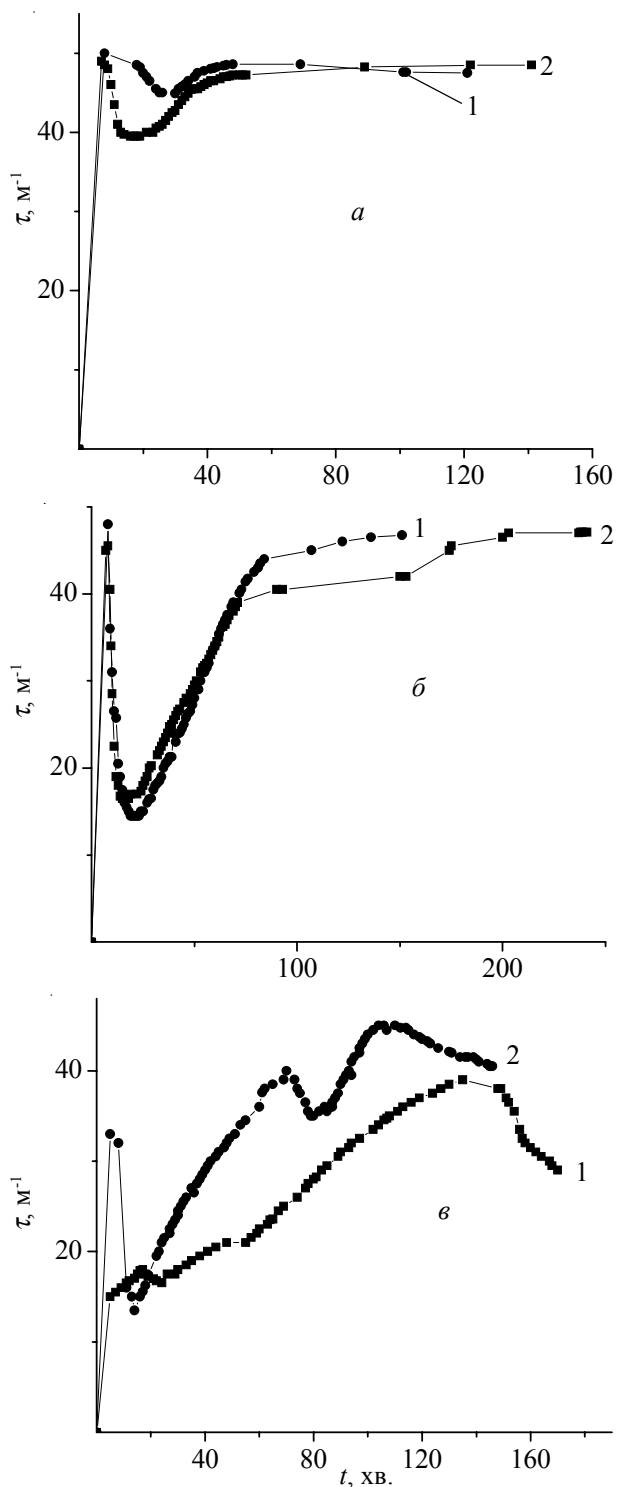


Рис. 2. Зміна мутності реакційного середовища при: гомополімеризації АК – 1 (а–в) та блок-кополімеризації ПАК з МЕПЕГ1 – 2 (а), МЕПЕГ2 – 2 (б), МЕПЕГ3 – 2 (в).  $l=620$  нм

використанні коротших ланцюгів МЕПЕГ1 і МЕПЕГ2 зміна мутності у часі при блок-кополімеризації мало чим відрізнялась від аналогічної зміни при гомополімеризації АК (рис. 2а, б).

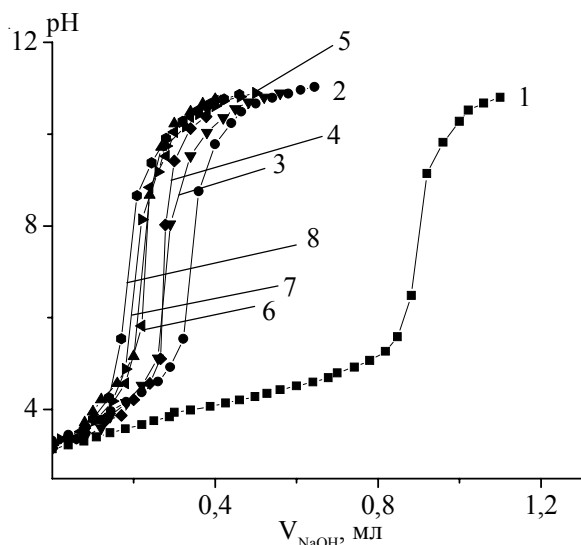


Рис. 3. Криві титрування супернатантів при синтезі МЕПЕГ-*b*-ПАК2 через: 5 – 1; 22 – 2; 31 – 3; 50 – 4; 54 – 5; 73 – 6; 96 – 7 і 168 – 8 год.

У подальшому, для визначення конверсії АК на різних стадіях гомо- чи блок-кополімеризації і отримання коректних кінетичних кривих був використаний метод потенціометричного титрування. З реакційної суміші через певний час відбирали 10 мл, відокремлювали малорозчинні полімерні частинки за допомогою центрифугування ( $\omega=6000$  об./хв.), а супернатант розбавляли і титрували 0,2 N розчином NaOH. Потенціометричне титрування супернатантів проводили при безперервному перемішуванні розчинів магнітною мішалкою в комірці, що термостатується ( $T=298\pm 0,1$  К), у постійному тоці аргону. Температура підтримувалась у межах  $\pm 0,1$  К. Комірку попередньо насичували аргонем протягом 20 хв. Е.р.с. комірки (скляний і хлорсрібний електроди) вимірювали на рН-метрі І-160М (Білорусь). Калібровку рН-метра І-160М було здійснено за стандартними буферними розчинами. Приклад кривих титрування для блок-кополімеризації ПАК з МЕПЕГ2 показаний на рис. 3.

Розраховані з цих даних кінетичні криві зміни конверсії мономеру у часі для гомополімеризації і блок-кополімеризації ПАК з МЕПЕГ різної молекулярної маси подані на рис. 4.

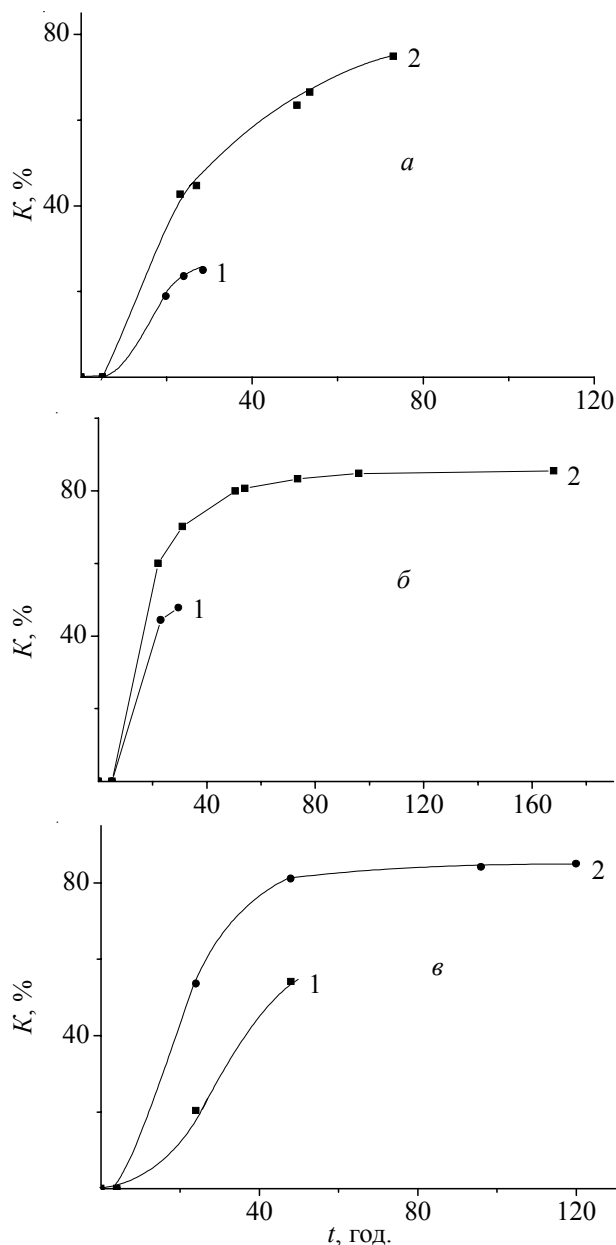


Рис. 4. Залежність конверсії мономеру від часу гомополімеризації АК – 1 (а-в) і блок-кополімеризації ПАК з МЕПЕГ1 – 2 (а), МЕПЕГ2 – 2 (б), МЕПЕГ3 – 2 (в)

Таблиця. Кінетичні параметри гомополімеризації та кополімеризації АК з МЕПЕГ різної молекулярної маси

Полімер	$M_{\text{МЕПЕГ}} \cdot 10^{-3}$	$Ce^{IV} \cdot 10^{2, 1)}$ моль·дм <sup>-3</sup>	$V_p^{20} \cdot 10^6 \cdot 2)$ моль·дм <sup>-3</sup> ·с <sup>-1</sup>	$V_p^{40} \cdot 10^6$ моль·дм <sup>-3</sup> ·с <sup>-1</sup>	$K, ^{3)}$ %
МЕПЕГ- <i>b</i> -ПАК1	1,1	0,71	4,93	5,08	49
ПАК1	-	0,71	2,78	-	25
МЕПЕГ- <i>b</i> -ПАК2	2,0	1,76	6,59	7,22	67
ПАК2	-	1,76	4,81	5,02	47
МЕПЕГ- <i>b</i> -ПАК3	5,0	3,20	5,56	6,50	64
ПАК3	-	3,20	2,40	3,08	29

<sup>1)</sup> Концентрація  $Ce^{IV}$  в процесах блок- та гомополімеризації АК. <sup>2)</sup> Швидкості блок-кополімеризації при ступенях перетворення мономеру  $K=20$  і 40 %. <sup>3)</sup> Конверсія мономеру через 28,5 год.

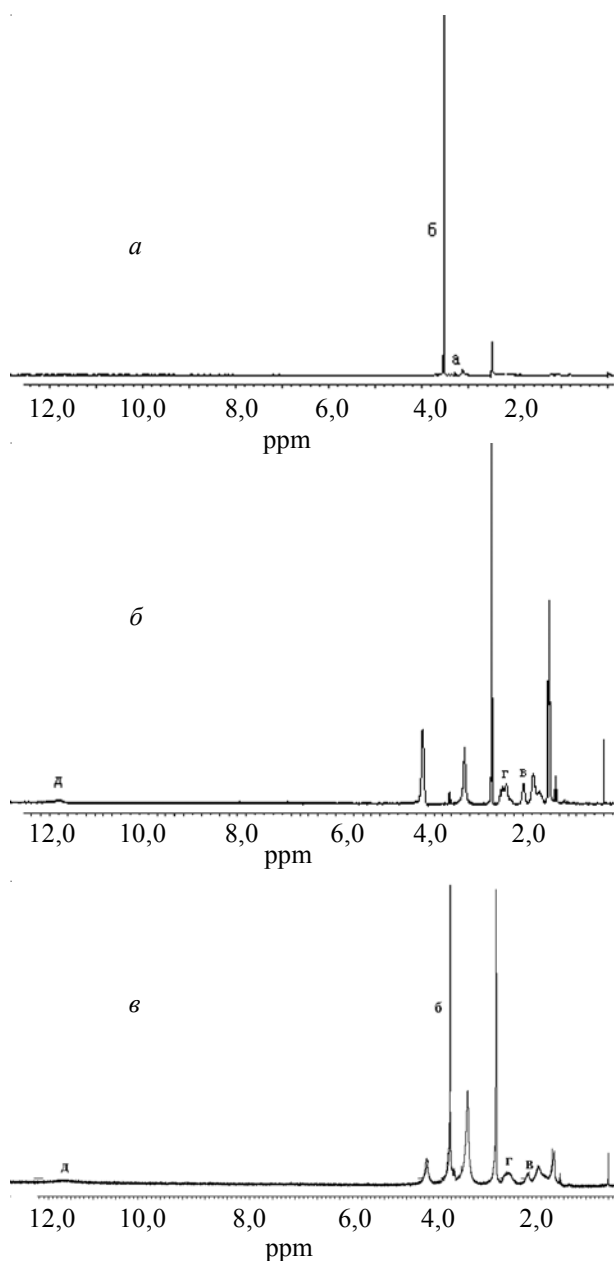
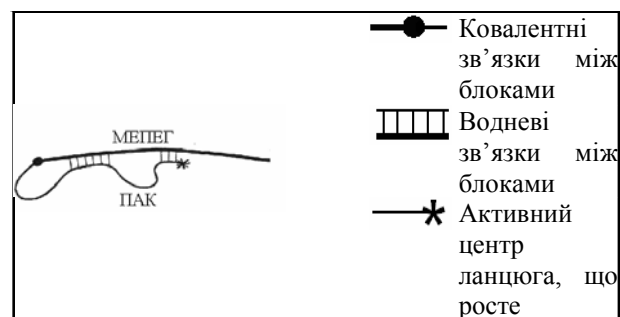


Рис. 5.  $^1\text{H}$  ЯМР-спектри: МЕПЕГЗ (а), ПАКЗ (б), МЕПЕГ-*b*-ПАКЗ (в) у ДМСО- $d_6$

Оскільки диблок-кополімери відрізнялись значно меншою розчинністю у воді, ніж ПАК, і добре відділялись від розчину в результаті центрифугування, кінетику блок-кополімеризації контролювали протягом тривалішого часу (до більших значень конверсії), ніж кінетику гомополімеризації АК (рис. 4). Проте і ті дані, що були отримані, вказують на більш високі швидкості і конверсії АК у процесах блок-кополімеризації, тобто на явний позитивний матричний ефект. Відповідні кінетичні параметри подані в таблиці.

Як видно з таблиці, величина позитивного матричного ефекту зростає при збільшенні довжини блоку МЕПЕГ (матриці). Цей результат повністю

узгоджується з відомим фактом збільшення енергії взаємодій полімерних партнерів і стабільності утвореного полікомплексу при подовженні полімерних ланцюгів [1]. Схематично матричний характер синтезу цих кополімерів можна подати у такому вигляді:



Синтезовані зразки диблок-кополімерів характеризували за допомогою  $^1\text{H}$  ЯМР-спектроскопії високої роздільної здатності на ЯМР-спектрометрі Mercury-400 фірми Varian (США) за кімнатної температури на частоті 400 МГц. У якості внутрішнього стандарту використовували тетраметилсилан [10].  $^1\text{H}$  ЯМР-спектри МЕПЕГ, гомо- та блок-кополімерів у дейтеродиметилсульфоксиді (ДМСО- $d_6$ ) отримували в умовах накопичення сигналів для підвищення співвідношення сигнал/шум. В обраному розчиннику (ДМСО- $d_6$ ) обмін гідроксильних протонів відбувається дуже повільно, що дає змогу спостерігати ізольовані сигнали гідроксильних протонів, які в цьому випадку є характерними [10]. Визначення відносних інтегральних інтенсивностей підспектрів у складних резонансних лініях здійснювали за допомогою функції інтегрування програми NUTS.  $^1\text{H}$  ЯМР-спектри МЕПЕГЗ, ПАКЗ та МЕПЕГ-*b*-ПАКЗ подані на рис. 5.

Спектр МЕПЕГЗ демонструє резонансні сигнали метиленових протонів з величиною хімічного зсуву  $\delta=3,53$  (б) і метильних протонів кінцевої групи  $-\text{OCH}_3$  з  $\delta=3,28$  (а) (рис. 5а). В  $^1\text{H}$  ЯМР-спектрі гомополімеру (рис. 5б) у вигляді мультиплетів присутні сигнали метиленових і метинових протонів при  $\delta=1,59\text{--}1,81$  (е) та  $\delta=2,18\text{--}2,27$  (з) відповідно, а також слабкий сигнал протонів  $-\text{COOH}$  груп при  $\delta=12,05$  (д). Сигнали метиленових (б) і метинових (з) протонів, а також сигнал протонів  $-\text{COOH}$  груп ПАК (д) спостерігається і в  $^1\text{H}$  ЯМР-спектрі МЕПЕГ-*b*-ПАКЗ (рис. 5в). Крім того, у спектрі МЕПЕГ-*b*-ПАКЗ проявляються  $^1\text{H}$  сигнали метиленових протонів МЕПЕГ. Ці дані підтверджують наявність блоків МЕПЕГ і ПАК у макромолекулах синтезованого кополімеру. Співвідношення ланок ПАК і МЕПЕГ у диблок-кополімері розраховували використовуючи площі відповідних сигналів (А) [11,12]:

$$n_{\text{ПАК}}/n_{\text{МЕПЕГ}} = A_{\text{CH}(\text{ПАК})}/[A_{\text{CH}_2(\text{МЕПЕГ})}]/4 = 0,73 \text{ (осн.-моль ПАК/осн.-моль МЕПЕГ)}$$

Виходячи з цього співвідношення, розраховували ММ блоку ПАК  $M_{\text{ПАК}}=5,9 \cdot 10^3$  і всього диблок-кополімеру  $M_{\text{МЕПЕГ-}b\text{-ПАКЗ}}=10,9 \cdot 10^3$ . Слід відзначити, що в  $^1\text{H}$  ЯМР-спектрах МЕПЕГ-*b*-ПАКЗ та ПАКЗ відсутні резонансні сигнали в області низького поля, які відповідають протонам залишкової акрилової кислоти ( $\delta=5,95; 6,53; 6,15$ ) [10]. Однак, синтезовані полімери

містять деяку кількість розчинника, про наявність якого свідчать  $^1\text{H}$  сигнали при  $\delta=1,21$  і  $4,06$ .

Таким чином, проведені кінетичні дослідження блок-кополімеризації ПАК з МЕПЕГ виявили матричний характер процесу, який реалізується завдяки формуванню кооперативної системи водневих зв'язків між хімічно комплементарними блоками.

## Література

1. Паписов И.М. // Высокомолекуляр. соединения. Сер. Б. – 1997. – **39**, № 3. – С. 562–574.
2. Загданская Н.Е., Желтоножская Т.Б., Сыромятников В.Г. // Вопр. химии и хим. технологии – 2002. – № 3. – С. 53–58.
3. Пермякова Н.М., Федорчук С.В., Желтоножська Т.Б., Загданська Н.Є., Сыромятников В.Г. // Вопр. химии и хим. технологии – 2007. – № 2. – С. 108–113.
4. Досева В., Шенков С., Барановский В.Ю. // Коллоидн. журн. – 1993. – **55**, № 6. – С. 16–20.
5. Holappa S., Kantonen L., Winnik F., Tenhu H. // Macromolecules. – 2004. – **37**. – P. 7008–7018.
6. Котлярский И.В., Барановский В.Ю., Этлис В.С., Кабанов В.А. // Высокомолекуляр. соединения. Сер. Б. – 1988. – **30**, № 8. – С. 632–635.
7. Паписов И.М., Кабанов В.А., Осада Е., Лескано Брито М., Реймонт Ж., Гвоздецкий А.Н. // Высокомолекуляр. соединения. Сер. А. – 1972. – **14**, № 11. – С. 2462–2471.
8. Долгопоск Б.А., Тинякова Е.И. Окислительно-восстановительные системы как источники свободных радикалов. – М.: Наука, 1972. – 240 с.
9. Sehgal A., Lalatonne Y., Berret J.-F., Morvan M. // Langmuir. – 2005. – **21**, № 20. – P. 9359–9364.
10. Преч Э., Бюльманн Ф., Аффельтер К. Определение строения органических соединений. – Москва: Мир; Бином. Лаборатория знаний, 2006. – 438 с.
11. Li P., Li Z., Huang J. // Macromolecules. – 2007. – **40**. – P. 491–498.
12. Poe G. D., Jarrett W.L., Scales C.W., McCormick C.L. // Macromolecules. – 2004. – **37**. – P. 2603–2612.

Надійшла до редакції 15 травня 2008 р.

## Кинетические закономерности блок-кополимеризации полиакриловой кислоты с монометиловым эфиром полиэтиленгликоля

*Н.М. Пермякова*

Киевский национальный университет имени Тараса Шевченко  
60, ул. Владимирская, Киев, 01033, Украина

*Изучены кинетические закономерности радикальной блок-кополимеризации полиакриловой кислоты с монометиловыми эфирами полиэтиленгликоля разной молекулярной массы. Установлено значительное возрастание скорости блок-кополимеризации и конверсии мономера по сравнению с гомополимеризацией акриловой кислоты, что указывает на положительный динамический матричный эффект, величина которого закономерно возрастает при увеличении  $M_{\text{vMEPEG}}$*

## Kinetic laws of the block copolymerization of poly(acrylic acid) with monomethyl ether of poly(ethylene glycol)

*N.M. Permyakova*

Kiev Taras Shevchenko National University,  
60, Vladimirskaya str., Kyiv, 01033, Ukraine

*Kinetic laws of the radical block copolymerization of poly(acrylic acid) with monomethyl ethers of poly(ethylene glycol) of the different molecular weight were studied. Essential increasing of the block polymerization rate and the monomer conversion comparing with homopolymerization of acrylic acid was established. It pointed on positive dynamic matrix effect, which value grows at  $M_{\text{vMEPEG}}$  increasing.*