

**Дисперсионная полимеризация *n*-бутилакрилата
под действием сополимеров акриловой кислоты и *N*-изопропилакриламида**
**Dispersion polymerization of *n*-butylacrylate
under the action of acrylic acid and *N*-isopropylacrylamide copolymers**

*Н.С. СЕРХАЧЕВА*¹, *Е.В. ЧЕРНИКОВА*², *Н.И. ПРОКОПОВ*¹,

*М.С. БАЛАШОВ*¹, *В.В. ОГАЙ*¹, *Р.В. ТОМС*¹

*N.S. SERKHACHEVA*¹, *E.V. CHERNIKOVA*², *N.I. PROKOPOV*¹,

*M.S. BALASHOV*¹, *V.V. OGAY*¹, *R.V. TOMS*¹

¹ МИРЭА – Российский технологический университет, институт тонких химических технологий имени М.В. Ломоносова, Москва, РФ

² Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Москва, РФ

¹ MIREA – Russian Technological University, Moscow, Russian Federation

² Lomonosov Moscow State University, Moscow, Russian Federation

natalia-serkhacheva@yandex.ru

Исследованы закономерности дисперсионной радикальной полимеризации *n*-бутилакрилата в водно-спиртовой среде под действием полимерных тритиокарбонатов на основе сополимеров акриловой кислоты и *N*-изопропилакриламида. Найдены условия образования блок-сополимера с контролируемой молекулярной массой и высоким выходом. Синтезированы устойчивые суспензии блок-сополимеров с унимодальным распределением частиц по размерам.

Ключевые слова: полимеризация с обратимой передачей цепи, дисперсионная полимеризация, самоорганизация, блок-сополимеры, термочувствительные полимеры

The regularities of dispersion radical polymerization of *n*-butylacrylate in water-alcohol medium under the action of polymer trithiocarbonates based on copolymers of acrylic acid and *N*-isopropylacrylamide have been investigated. The conditions for the formation of a block copolymer with controlled molecular weight and high yield have been found. The conditions of formation of stable suspensions of block copolymers with unimodal particle size distribution have been determined.

Keywords: RAFT-polymerization, dispersion polymerization, self-assembly, block, copolymers, thermosensitive polymers

DOI: 10.35164/0554-2901-2019-9-10-34-38

Введение

В последние годы гетерофазная полимеризация, вызывающая самоорганизацию образующихся в ходе синтеза блок-сополимеров (polymerization induced self-assembly), вызывает интерес многих научных групп благодаря возможности получения дисперсий блок-сополимерных частиц различных морфологий [1–3]. Такие дисперсии являются перспективными для применения в различных областях техники, медицины и биотехнологии, например, в качестве носителей для доставки лекарств, визуализирующих агентов и др. [4–7].

Подобные гетерофазные процессы могут быть реализованы разными методами радикальной полимеризации с обратимой деактивацией цепи [8, 9]. Одним из наиболее распространенных вариантов является полимеризация с обратимой передачей цепи (ОПЦ) по механизму присоединения-фрагментации [10]. В этом случае вначале в гомогенных условиях синтезируют полимерный ОПЦ-агент, полимерный прекурсор, содержащий дитиокарбонильный фрагмент, и затем используют его в гетерофазной полимеризации другого мономера. Существенно, что в условиях синтеза полимерный ОПЦ-агент должен быть растворим в реакционной среде, а гомополимер второго мономера – нет. Благодаря ОПЦ-механизму происходит образование блок-сополимера, когда к исходному прекурзору нарастает блок второго мономера, и с увеличением длины последнего растворимость блок-сополимера резко падает, что приводит к самосборке макромолекул блок-сополимера в частицы со структурой ядро-оболочка. Дальнейшая полимеризация и наращивание блока осуществляется внутри этих частиц. Таким образом, прекурсор выполняет две функции в полимеризации – обеспечивает ОПЦ-механизм и стабилизирует образующиеся полимерно-моно-

мерные частицы (ПМЧ) [11]. Для инициирования можно использовать традиционные радикальные инициаторы, включая низкотемпературные, что существенно при инкапсулировании чувствительных молекул, например, терапевтических ферментов, без нарушения их биологических свойств [12]. В последнее время начали применять фотоиницирование [13]. Это позволило, например, получить частицы блок-сополимера на основе этиленгликоля и 2-гидроксипропилметакрилата с различным набором морфологий от сферических до более сложных (червеобразных, везикул и др.) в водной среде при комнатной температуре. Такие частицы можно использовать в качестве матрицы для инкапсулирования в мягких условиях наночастиц кремнезема и бычьего сывороточного альбумина. Недавно было описано применение ультразвукового воздействия для инициирования гетерофазной полимеризации, которое эффективно даже при низкой температуре и обеспечивает высокую скорость полимеризации [14]. Например, в работе [2] этим методом получали термочувствительные наногели на основе полиэтиленгликольметилакрилата, *N*-изопропилакриламида (НИПАМ) и *N,N'*-метилденбис(акриламида).

Обычно в таких процессах используют гидрофильный прекурсор, обеспечивающий рост сольвофобного полимерного блока. В меньшей степени внимание уделено образованию блок-сополимеров с растущим стимулчувствительным блоком [15]. Среди огромного многообразия самоорганизующихся стимулчувствительных систем особое место занимают термочувствительные блок-сополимеры, содержащие в своей цепи как водорастворимые, так и не растворимые в воде блоки, способные изменять морфологию частиц за счет изменения растворимости в воде с увеличением температуры в процессе полимеризации. Температура фазовых переходов

в них будет зависеть не только от природы блоков, но и от длины термочувствительного блока. В литературе описано применение НИПАМ, N,N'-диметилакриламида (ДМАА), N-винилкапролактама и др. Наибольшее распространение получил НИПАМ, поскольку его нижняя критическая температура растворения (НКТР) 32°C близка к температуре тела человека [16–20]. В амфифильных блок-сополимерах с термочувствительным блоком НКТР может заметно меняться по сравнению с гомополимером, что связано в том числе и со стерическими причинами, что может привести и к увеличению НКТР [21, 22].

Известны термочувствительные блок-сополимеры разной архитектуры, синтезированные гетерофазной ОПЦ-полимеризацией. При этом к блокам термочувствительных полимеров обычно наращивают блок второго мономера. Так, в работе [23] описан синтез триблок-сополимеров ОПЦ-полимеризацией НИПАМ в водной среде в присутствии гидрофильного полимерного прекурсора – поли(N,N'-диметилакриламида). Наногели триблок-сополимеров со средним диаметром частиц от 100 до 160 нм на основе диэтиленгликольэтилакрилата, ДМАА и НИПАМ, синтезированные дисперсионной ОПЦ-полимеризацией, обсуждаются в работе [24]. Наличие двух термочувствительных блоков приводит к более эффективному гелеобразованию уже при комнатной температуре. Дисперсии звездообразных блок-сополимеров на основе НИПАМ и стирола, синтезированных дисперсионной ОПЦ-полимеризацией, приведены в работе [25]. Также дисперсионную полимеризацию использовали для получения частиц диблок-сополимера ПНИПАМ-блок-ПС и триблок-сополимера ПС-блок-ПНИПАМ-блок-ПС [26]. Было установлено, что в одинаковых условиях, т.е. при одинаковой длине блоков, НКТР триблок-сополимеров наблюдается при более низких температурах, чем у диблок-сополимеров. Реже синтез проводят, наращивая блок термочувствительного полимера [15]. Примером может служить полимеризация НИПАМ под действием полимерного прекурсора на основе ДМАА и акриловой кислоты (АК), которую проводили в водной среде при температуре выше НКТР ПНИПАМ. В этом случае по достижении критической длины цепи блока НИПАМ, при которой при данной температуре происходит потеря его растворимости, макромолекулы собираются в агрегаты, внутри которых продолжается рост блока НИПАМ [15]. Такие системы интересны тем, что позволяют изменять морфологию уже готовых частиц путем изменения температуры среды.

Ранее мы описывали синтез тройных блок-сополимеров АК, НИПАМ и *n*-бутилакрилата (*n*-БА) с использованием метода ОПЦ в гомогенных условиях [27]. Была продемонстрирована возможность самоорганизации синтезированных блок-сополимеров в водных средах в мицеллы с ядром из ПБА и лиофилизирующей короной из звеньев АК и НИПАМ, но со склонностью к образованию межмицеллярных агрегатов. Кроме того, нами были показаны возможности синтеза частиц амфифильных блок-сополимеров в условиях гетерофазного синтеза на примере дисперсионной ОПЦ-полимеризации *n*-БА под действием полиакриловой кислоты с третиокарбонатной группой внутри цепи [28, 29]. В этой связи вызывает интерес гетерофазная полимеризация, приводящая к образованию стимулчувствительных трехкомпонентных блок-сополимеров АК, НИПАМ и *n*-БА, в ходе которой можно будет получить блок-сополимерные частицы, морфологией которых можно будет управлять как в ходе синтеза, так и воздействуя на уже готовые суспензии.

Блок-сополимеры, составляющие такие суспензии, сами могут быть использованы в качестве полимерных ОПЦ-агентов или служить матрицей для создания новых композиционных частиц, например, наполненных неорганическими наночастицами различной природы. Такие суспензии должны отвечать ряду требований, например, иметь унимодальное распределение частиц по размерам (РЧР), сохранять устойчивость на протяжении длительного периода времени, иметь определенную концентрацию, т.е. быть достаточно разбавленными, чтобы при введении неорганического наполнителя избежать значительного увеличения вязкости всей системы и последующих диффузионных затруднений. Придание будущей матрице новых физико-химических свойств, таких как термочувствительность, за счет введения звеньев НИПАМ в по-

лимерную цепь, позволит расширить области применения таких суспензий.

Таким образом, целью настоящей работы является изучение дисперсионной полимеризации *n*-БА с обратимой передачей цепи под действием статистических сополимеров АК и НИПАМ, синтезированных в присутствии бифункционального ОПЦ-агента с третиокарбонатной группой.

Экспериментальная часть

Исходные реагенты

АК, 99% и *n*-БА, 99% перед использованием перегоняли в вакууме. НИПАМ, 97%, и S,S'-дибензилтретиокарбонат (БТК), 98%, использовали без дополнительной очистки. 2,2-Азо-бис-изобутиронитрил (ДАК), 98%, перекристаллизовывали из метанола; метанол, 1,4-диоксан и N,N-диметилформамид (ДМФА) перед использованием перегоняли. В работе использовали бидистиллированную воду.

Синтез статистических сополимеров

N-изопропилакриламида и акриловой кислоты

Сополимеры N-изопропилакриламида и акриловой кислоты синтезировали ОПЦ-полимеризацией в растворе 1,4-диоксана в присутствии БТК. Для этого в стеклянной колбе объемом 50 мл растворяли необходимое количество АК, НИПАМ, ДАК (10^{-3} моль/л) и БТК (10^{-1} моль/л) в 1,4-диоксане (объемное соотношение мономеры:растворитель = 50:50). Далее реакционную смесь продували азотом, помещали в водяную баню при 80°C и оставляли при перемешивании на 24 ч. По окончании полимеризации сополимер лиофильно высушивали из 1,4-диоксана, растворяли в воде, диализовали против воды и лиофильно сушили.

Сополимеры С1 и С2 получали при мольном соотношении АК:НИПАМ = 75:25 и 50:50, соответственно. По данным ГПХ для С1: $M_n = 5300$, $M_w/M_n = 1,23$, для С2: $M_n = 4600$, $M_w/M_n = 1,22$. По данным 1H ЯМР состав сополимера отвечал составу мономерной смеси.

Дисперсионная ОПЦ-полимеризация *n*-бутилакрилата

Для синтеза триблок-сополимеров *n*-БА, НИПАМ и акриловой кислоты была выбрана дисперсионная полимеризация в водно-метанольной среде. Для приготовления дисперсионной среды навеску ДАК заданной концентрации (от $1,1 \times 10^{-3}$ до $5,4 \times 10^{-3}$ моль/л) и сополимера (С1 или С2) ($1,1 \times 10^{-3}$ моль/л) растворяли в смеси метанола и воды (объемное соотношение метанол:вода = 80:20) и оставляли на ночь. Полученный раствор загружали в стеклянную трехгорлую колбу объемом 100 мл, продутую инертным газом (азотом) и помещенную в масляную баню, разогретую до 65°C. Далее проводили порционную загрузку *n*-БА (объемное соотношение *n*-БА:дисперсионная среда = 1:7,5), сначала загружали 15% мономера от общего объема, затем через 5 минут остальной объем *n*-БА. Продувку инертным газом осуществляли в течение 1 ч после загрузки мономера, полимеризацию проводили в течение 5 ч. По окончании полимеризации для очистки от непрореагировавших веществ полученную суспензию диализовали против воды.

Методы исследования

Конверсию мономера определяли гравиметрически. Для этого через заданные промежутки времени отбирали пробы объемом 1,5 мл, охлаждали и добавляли небольшое количество гидрохинона, сушили до постоянной массы при 45°C.

Средний диаметр частиц суспензии определяли методом динамического рассеяния света (ДРС) с помощью анализатора размера частиц Zetasizer Nano-ZS фирмы Malvern (Великобритания), снабженного гелий-неоновым лазером с длиной волны 633 нм и мощностью источника света 5 мВт. Диапазон измерения частиц 0,6–6000 нм. Угол детектирования рассеяния света 173°. Полученные дисперсии предварительно разбавляли водно-метанольной смесью (объемное отношение вода:метанол составляло 20:80) до слабой опалесценции. Измерения проводили при комнатной температуре по методике, рекомендованной производителем, в автоматическом режиме.

Определение молекулярно-массовых характеристик синтезированных сополимеров проводили методом ГПХ, предварительно метилируя карбоксильные группы диазометаном [30]. Измерения проводили на хроматографе GPC-120 фирмы PolymerLabs, оборудованном

двумя колонками PLgel 5 μm MIXED B ($M = 5 \times 10^2 - 1 \times 10^7$) и рефрактометром, при 50°C со скоростью потока 1 мл/мин. В качестве элюента использовали ДМФА, содержащий 0,1 мас.% LiBr. Для калибровки применяли узкодисперсные стандарты полиметилметакрилата.

Измерения поверхностного натяжения на границе вода или органический растворитель/воздух осуществляли методом отрыва кольца дю Нуи. Испытания проводили на тензиометре серии K100MK2 фирмы KRUSS (Германия) при комнатной температуре.

Тепловые эффекты, наблюдаемые при нагревании сополимеров, изучали методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) с использованием дифференциального сканирующего калориметра Netzsch DSC 204 фирмы Phoenix (Германия) в атмосфере осушенного инертного газа (азота) при скорости потока 100 мл/мин в интервале от -100 до $+200^\circ\text{C}$ со скоростью нагревания 10 град/мин.

Сополимеры характеризовали методом инфракрасной Фурье-спектроскопии на приборе Spectrum Two фирмы Perkin-Elmer (США) в режиме НПВО.

Для определения краевых углов смачивания водой готовили пленки полимеров. Для этого исходный прекурсор растворяли в метаноле (3% масс.), а в случае блок-сополимера использовали готовую водно-спиртовую суспензию (3% масс.) и наносили их на фторопластовую или стеклянную подложку, распределяли тонким ровным слоем с помощью стекла и сушили. Микрофотографии подложек делали с помощью видеокамеры с микроскопом Dino-Lite Digital Microscope AM-411T (США), закрепленной на штативе. Используя шприц с тонкой иглой, на подложку с исследуемым образцом наносили каплю воды. Делали снимки, с помощью программного обеспечения DinoCapture 2.0 обрабатывали изображение и определяли величину краевого угла смачивания.

Результаты и обсуждение

Предварительные эксперименты показали, что для синтеза блок-сополимеров на основе *n*-БА с использованием сополимеров АК и НИПАМ с третиокарбонатной группой в качестве полимерных прекурсоров предпочтительнее использовать дисперсионную полимеризацию в водно-спиртовой среде. Для выбора оптимальных условий проведения полимеризации необходимо было изучить коллоидно-химические свойства прекурсоров.

Вначале методом ДРС был определен средний диаметр прекурсоров С1 и С2 в водно-метанольной среде (объемное отношение вода:метанол = 20:80) при разной концентрации сополимеров (рис. 1). Видно, что содержание НИПАМ в сополимере влияет на его поведение в растворе. Так, для сополимера С1 средний диаметр частиц последовательно растет с увеличением концентрации с $0,2 \times 10^{-3}$ до $3,0 \times 10^{-3}$ моль/л от 2,3 до 5,6 нм. Для сополимера С2 диаметр частиц выше и темп их роста меньше. Можно предположить, что макромолекулы сополимеров образуют ассоциаты при увеличении концентрации, причем для С2 макромолекулы даже при низких концентрациях находятся в форме ассоциатов. При повышении доли воды в дисперсионной среде от 20 до 50 об.%, средний диаметр частиц сополимеров уменьшается и при концентрации $1,1 \times 10^{-3}$ моль/л составляет 3,4 нм для С1 и 5,3 нм для С2.

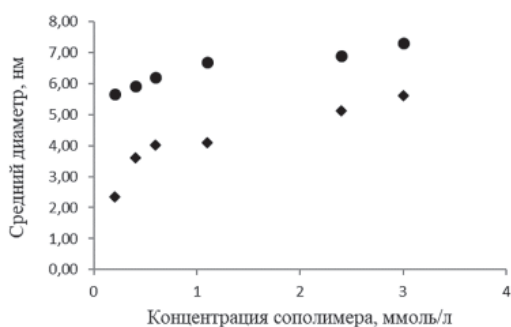


Рис. 1. Зависимость среднего диаметра частиц сополимеров С1 (1) и С2 (2) в водно-метанольной смеси (объемное соотношение вода:метанол = 20:80) от концентрации сополимера.

В исследуемом диапазоне концентраций сополимеров было определено поверхностное натяжение водно-метанольных растворов сополимеров С1 (26,5 мН/м) и С2 (27,2 мН/м), которое практи-

чески не отличается от поверхностного натяжения смеси растворителей (26,2 мН/м).

При выбранных концентрациях сополимера от $1,1 \times 10^{-3}$ до $3,3 \times 10^{-3}$ моль/л было исследовано влияние температуры на величину среднего диаметра частиц сополимеров. Для сополимеров С1 при повышении температуры средний диаметр частиц уменьшается, а для С2 это понижение незначительно (рис. 2). Таким образом, содержания НИПАМ в указанных сополимерах оказалось недостаточно для проявления термочувствительных свойств. Однако добавление блока гидрофобного мономера может способствовать, наоборот, понижению НКТР и появлению термочувствительности.

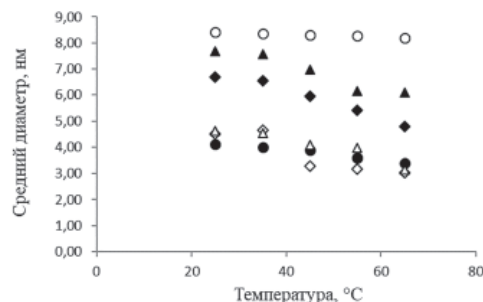


Рис. 2. Зависимость среднего диаметра частиц сополимеров С1 (1, 3, 5) и С2 (2, 4, 6) в водно-метанольной смеси (объемное соотношение вода:метанол = 20:80) от температуры. Концентрация сополимера: $1,1 \times 10^{-3}$ (1, 2), $2,2 \times 10^{-3}$ (3, 4) и $3,3 \times 10^{-3}$ моль/л (5, 6).

На рис. 3 приведены кинетические кривые дисперсионной полимеризации *n*-БА, инициированной ДАК, под действием прекурсоров С1 и С2. Начальная кинетика полимеризации в этих системах близкая, а затем наблюдается практически полное ингибирование полимеризации в присутствии С2 (предельная конверсия мономера 15%), а в присутствии С1 уже через 4 ч достигается почти полная конверсия мономера (рис. 3).

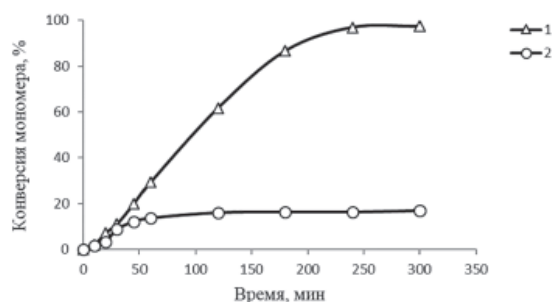


Рис. 3. Зависимость конверсии *n*-БА от времени в присутствии С1 (1) и С2 (2). [ДАК] = $2,7 \times 10^{-3}$ моль/л. Здесь и ниже: объемное соотношение вода:метанол = 20:80; объемное соотношение *n*-БА:среда = 1:7,5, [С1] = $1,1 \times 10^{-3}$ моль/л. $T = 65^\circ\text{C}$.

Дальнейшие исследования проводили с участием С1, и было важным найти оптимальную концентрацию ДАК для обеспечения не только высокой скорости полимеризации, но и контроля ММР продуктов полимеризации. Как видно на рис. 4, с увеличением концентрации ДАК скорость полимеризации увеличивается. При этом при [ДАК]/[ОПЦ] < 2 полимеризация останавливается через 1 ч после начала, и предельная конверсия мономера не превышает 20%. Незначительное увеличение концентрации ДАК до $2,7 \times 10^{-3}$ моль/л приводит к резкому увеличению скорости процесса, а дальнейшее повышение концентрации ДАК практически не влияет на кинетику полимеризации.

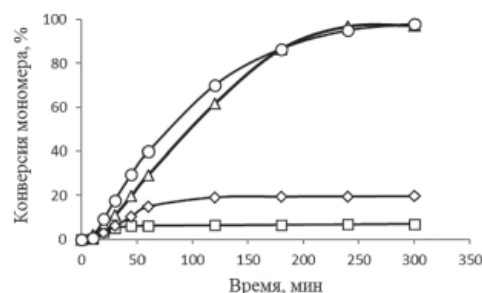


Рис. 4. Зависимость конверсии *n*-БА от времени при различной концентрации ДАК: $1,1 \times 10^{-3}$ (1), $2,2 \times 10^{-3}$ (2), $2,7 \times 10^{-3}$ (3) и $5,4 \times 10^{-3}$ моль/л (4).

Дисперсный состав был определен для систем, в которых достигалась высокая конверсия мономера (рис. 5). Видно, что вначале диаметр образующихся частиц увеличивается, а по достижении ~20–30% конверсии практически перестает изменяться и составляет 250–270 нм при $[ДАК] = 2,7 \times 10^{-3}$ моль/л и 130–160 нм при $[ДАК] = 5,4 \times 10^{-3}$ моль/л. РЧР дисперсий унимодальное, и после диализа против воды они сохраняют свою устойчивость, т.е. средний диаметр и РЧР практически не изменяются (рис. 6).

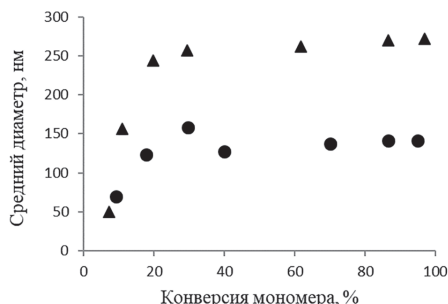


Рис. 5. Зависимость дисперсного состава от конверсии *n*-БА при различной концентрации ДАК: $2,7 \times 10^{-3}$ (1) и $5,4 \times 10^{-3}$ моль/л (2).

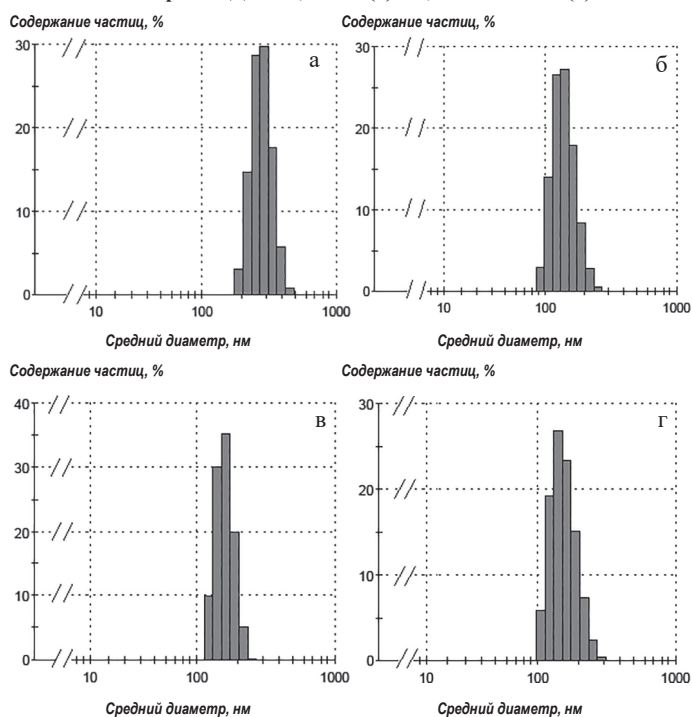


Рис. 6. Гистограммы РЧР продуктов полимеризации *n*-БА при различной концентрации ДАК до (а, б) и после (в, г) диализа. $[ДАК] = 2,7 \times 10^{-3}$ (а, в), $5,4 \times 10^{-3}$ моль/л (б, г).

Доказать образование блок-сополимера в исследуемых системах можно двумя способами. Во-первых, изучением изменения молекулярно-массовых характеристик полимеров, образующихся в ходе полимеризации. Во-вторых, изменением свойств продукта по сравнению с исходным прекурсором. ОПЦ-полимеризации *n*-БА в присутствии С1 была остановлена при конверсии 15%, полимер был выделен и растворен в ДМФА (1 мас.%), после чего была изучена поверхностная активность образовавшегося продукта. Поверхностное натяжение раствора полученного полимера при комнатной температуре составило 27,1 мН/м, при том, что поверхностное натяжение раствора сополимера С1 равно 31,6 мН/м, а чистого ДМФА – 36,2 мН/м. Таким образом, можно предполагать, что уже в начале процесса происходит образование амфифильного блок-сополимера, содержащего блок гидрофобного полибутилакрилата.

Это предположение согласуется с данными ГПХ (рис. 7). С ростом конверсии мономера кривые сдвигаются в область высоких ММ. При этом в системе практически на начальных конверсиях полностью расходует исходный прекурсор С1. Это подтверждает реализацию ОПЦ-механизма и образование блок-сополимера. Одновременно наблюдается искажение хроматограмм и их уширение, что связано с гетерофазным характером процесса.

Среднечисловая молекулярная масса линейно увеличивается с ростом конверсии мономера, что согласуется с ОПЦ-механизмом

(рис. 8а). Это также подтверждают достаточно низкие значения дисперсии полимеров: даже на предельных конверсиях полимеры характеризуются значением M_w/M_n , ниже 1,7 (рис. 8б).

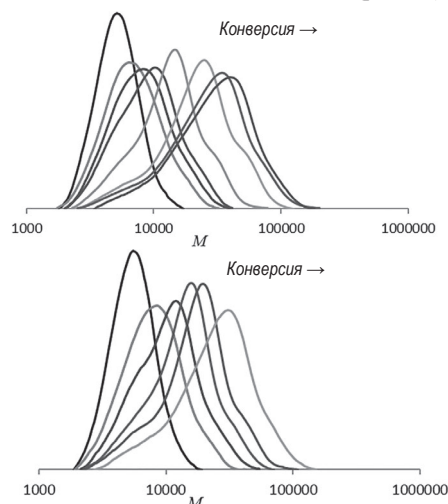


Рис. 7. Кривые ГПХ полимеров, образующихся при разной конверсии мономера при разной концентрации ДАК. $[ДАК] = 2,7 \times 10^{-3}$ (а) и $5,4 \times 10^{-3}$ моль/л (б).

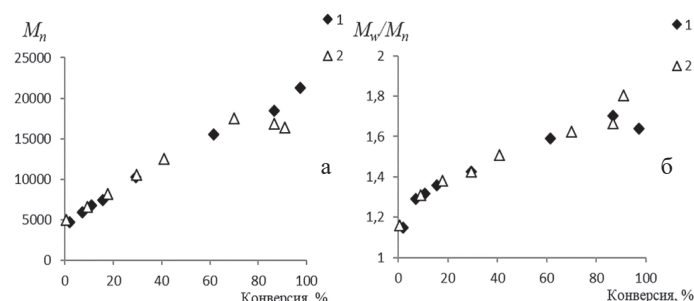


Рис. 8. Зависимость среднечисловой молекулярной массы M_n (а) и дисперсии полимера по молекулярной массе M_w/M_n (б) от конверсии мономера для полимеров, полученных при разной концентрации инициатора ДАК. $[ДАК] = 2,7 \times 10^{-3}$ (1) и $5,4 \times 10^{-3}$ моль/л (2).

На основании полученных результатов можно сделать вывод об образовании блок-сополимера в исследуемых системах. Согласно механизму ОПЦ-процесса и с учетом использования прекурсора, содержащего внутри цепи триглицерокарбонатную группу, схематичную структуру блок-сополимера можно представить следующим образом: П(АК-со-НИПАМ)-блок-ПБА-блок- П(АК-со-НИПАМ).

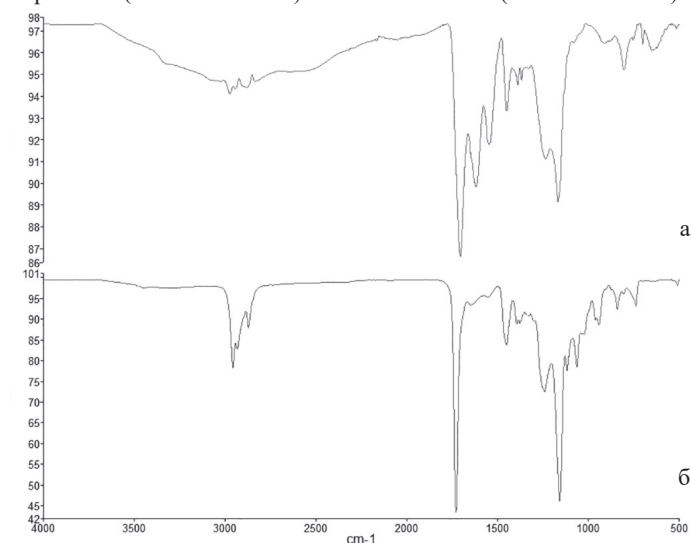


Рис. 9. ИК-спектры сополимера С1 (а) и блок-сополимера (б).

Наличие в продукте реакции блоков обоих компонентов подтверждено данными ДСК и ИК-спектроскопии (рис. 9). Согласно результатам ДСК, продукт реакции характеризуется двумя температурами стеклования $-44,0$ и $+144,2^\circ\text{C}$, которые отвечают блокам ПБА и сополимера АК и НИПАМ. Существенно, что эти значения не совпадают с температурами стеклования гомополимеров, что хорошо согласуется со взаимным влиянием блоков, ковалентно-

единенных друг с другом. По данным ИК-фурье спектроскопии, в образце С1 наблюдаются полосы поглощения, отвечающие водородным связям: связанные группы –ОН (3300–2500 см⁻¹) и связанные группы –NHR (3330–3070 см⁻¹), а также полосы, соответствующие валентным колебаниям связи С=О (1706 см⁻¹) и деформационным колебаниям связи N–H (1620–1547 см⁻¹). В продукте блок-сополимеризации за счет нарастания блока ПБА существенно увеличилась интенсивность характеристической полосы поглощения, соответствующей колебаниям связи С=О, по отношению к колебаниям амидной группы.

Из полученной дисперсии блок-сополимера были сформированы пленки на разных подложках и определены краевые углы смачивания. На гидрофильной стеклянной подложке краевой угол смачивания пленки гидрофильного сополимера С1 низкий и составляет 19°. Появление в структуре полимера гидрофобного ПБА блока приводит к гидрофобизации поверхности и существенному увеличению краевого угла смачивания – до 38°. На гидрофобной фторопластовой подложке краевой угол смачивания выше, и в этом случае его величина для амфифильного блок-сополимера существенно выше, чем для гидрофильного прекурсора: 69° и 44°, соответственно.

Заключение

Таким образом, в настоящей работе была продемонстрирована возможность контролируемого синтеза блок-сополимеров АК, НИПАМ и *n*-БА дисперсионной полимеризацией по механизму ОПЦ. Сочетанием различных физико-химических методов было доказано образование блок-сополимера с контролируемой ММ.

Полученные дисперсии блок-сополимеров АК, НИПАМ и *n*-БА открывают перспективы их дальнейшего использования в качестве затравочных частиц или в качестве матрицы для иммобилизации неорганических наночастиц.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Президента РФ (внутренний номер МК-3358.2019.3, соглашение № 075-15-2019-690).

Литература

- Canning, S.L. A Critical Appraisal of RAFT-Mediated Polymerization-Induced Self-Assembly / S.L. Canning, G.N. Smith, S.P. Armes // *Macromolecules*. – 2016. – Vol. 49. – P. 1985–2001.
- Pioje, S. Sono-RAFT Polymerization-Induced Self-Assembly in Aqueous Dispersion: Synthesis of LCST-type Thermosensitive Nanogels / S. Pioje, T.N. Tran, T.G. McKenzie, S. Pascual, M. Ashokkumar, L. Fontaine, G. Qiao // *Macromolecules*. – 2018. – Vol. 51, № 21. – P. 8862–8869.
- Charleux, B. Polymerization-induced self-assembly: from soluble macromolecules to block copolymer nano-objects in one step / B. Charleux, G. Delaitte, J. Rieger, F. D'Agosto // *Macromolecules*. – 2012. – Vol. 45, № 17. – P. 6753–6765.
- Karagoz, B. Polymerization-Induced Self-Assembly (PISA) – control over the morphology of nanoparticles for drug delivery applications / B. Karagoz, L. Esser, H.T. Duong, J.S. Basuki, C. Boyer, T.P. Davis // *Polym. Chem.* – 2014. – Vol. 5. – P. 350–355.
- Hinde, E. Pair correlation microscopy reveals the role of nano-particle shape in intracellular transport and site of drug release / Hinde, E. Hinde, K. Thammasiraphop, H.T.T. Duong, J. Yeow, B. Karagoz, C. Boyer, J.J. Gooding, K. Gaus // *Nat. Nanotechnol.* – 2016. – Vol. 12. – P. 81–89.
- Huang, J. Salicylaldehydefunctionalized block copolymer nano-objects: one-pot synthesis via polymerization-induced self-assembly and their simultaneous crosslinking and fluorescence modification / H. Zhu, H. Liang, J. Lu // *Polym. Chem.* – 2016. – Vol. 7. – P. 4761–4770.
- Schmaljohann, D. Thermo- and pH-responsive polymers in drug delivery / D. Schmaljohann // *Adv. Drug. Deliv. Rev.* – 2006. – Vol. 58. – P. 1655–1670.
- Moad, G. Living radical polymerization by the RAFT process / G. Moad, E. Rizzardo, S.H. Thang // *Australian Journal of Chemistry*. – 2005. – Vol. 58, № 6. – P. 379–410.
- Moad, G. Radical addition-fragmentation chemistry in polymer synthesis / G. Moad, E. Rizzardo, S.H. Thang // *Polymer* // . – 2008. – Vol. 49, № 5. – P. 1079–1131.
- Chernikova, E.V. Reversible addition-fragmentation chain-transfer polymerization: Fundamentals and use in practice / E.V. Chernikova, E.V. Sivtsov // *Polymer Science, Series B*. – 2017. – Vol. 59, № 2. – P. 117–146.
- Zetterlund, P.B. Controlled/Living Radical Polymerization in Dispersed Systems: An Update / P.B. Zetterlund, S.C. Thickett, S. Perrier, E. Bourgeat-Lami, M. Lansalot // *Chem. Rev.* – 2015. – Vol. 115, № 18. – P. 9745–9801.
- Blackman, L.D. Confinement of Therapeutic Enzymes in Selectively Permeable Polymer Vesicles by Polymerization-Induced Self-Assembly (PISA) Reduces Antibody Binding and Proteolytic Susceptibility / L.D. Blackman, S. Varlas, M.C. Arno, Z.H. Houston, N.L. Fletcher, K.J. Thurecht, M. Hasan, M.I. Gibson, R.K. O'Reilly // *ACS Cent. Sci.* – 2018. – Vol. 4. – P. 718–723.
- Tan, J. Photo-PISA: Shedding Light on Polymerization-Induced Self-Assembly / J. Tan, H. Sun, M. Yu, B.S. Sumerlin, L. Zhang // *ACS Macro Lett.* – 2015. – Vol. 4. – P. 1249–1253.
- McKenzie, T.G. Sono-RAFT Polymerization in Aqueous Medium / T.G. McKenzie, E. Colombo, Q. Fu, M. Ashokkumar, G.G. Qiao // *Angew. Chem., Int. Ed.* – 2017. – Vol. 56. – P. 12302–12306.
- Figg C.A. Polymerization-induced thermal self-assembly (PITSA) / C.A. Figg, A. Simula, K.A. Gebre, B.S. Tucker, D.M. Haddleton, B.S. Sumerlin // *Chem. Sci.* – 2015. – Vol. 6. – P. 1230–1236.
- Halperin, A. Poly(N-isopropylacrylamide) Phase Diagrams: Fifty Years of Research / A. Halperin, M. Kröger, F.M. Winnik // *Angew. Chem., Int. Ed.* – 2015. – Vol. 54. – P. 15342–15367.
- Xia, Y. Thermal Response of Narrow-Disperse Poly(N-isopropylacrylamide) Prepared by Atom Transfer Radical Polymerization / Y. Xia, X. Yin, N.A.D. Burke, H.D.H. Stöver // *Macromolecules*. – 2005. – Vol. 38. – P. 5937–5943.
- Satokawa, Y. Hydration and dynamic behavior of a cyclic poly(N-isopropylacrylamide) in aqueous solution: effects of the polymer chain topology / Y. Satokawa, T. Shikata, F. Tanaka, X.P. Qiu, F. M. Winnik // *Macromolecules*. – 2009. – Vol. 42. – P. 1400–1403.
- Wei, H. Self-assembled thermoresponsive micelles of poly(N-isopropylacrylamide-*b*-methyl methacrylate) / H. Wei, X. Zheng, Y. Zhou et al // *Biomaterials*. – 2006. – Vol. 27. – P. 2028–2034.
- Zhang, W.Q. Thermoresponsive micellization of poly(ethylene glycol)-*b*-poly(N-isopropylacrylamide) in water / W.Q. Zhang, L.Q. Shi, K. Wu et al // *Macromolecules*. – 2005. – Vol. 38. – P. 5743–5747.
- Herfurth, C. Thermoresponsive (star) block copolymers from one-pot sequential RAFT polymerizations and their self-assembly in aqueous solution / C. Herfurth, A. Laschewsky, L. Noirez, B. von Lospichl, M. Gradzielski // *Polymer*. – 2016. – Vol. – P. 107. – P. 422–433.
- Zhou, X.C. Thermoresponsive triblock copolymer aggregates investigated by laser light scattering / X.C. Zhou, X.D. Ye, G.Z. Zhang // *J. Phys. Chem. B* – 2007. – Vol. – 111. – P. 5111–5115.
- Wang, X. Aqueous RAFT Polymerization of N-Isopropylacrylamide-Mediated with Hydrophilic Macro-RAFT Agent: Homogeneous or Heterogeneous Polymerization? / X. Wang, S. Li, Y. Su, F. Huo, W. Zhang // *J. of Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* – 2013. – Vol. 51. – P. 2188–2198.
- Li, Y. Formation of Multidomain Hydrogels via Thermally Induced Assembly of PISA-Generated Triblock Terpolymer Nanogels / Y. Li, Z. Ye, L. Shen, Y. Xu, A. Zhu, P. Wu, Z. An // *Macromolecules*. – Vol. 49, № 8. – P. 3038–3048.
- Cao, M. Synthesis of star thermoresponsive amphiphilic block copolymer nano-assemblies and the effect of topology on their thermoresponse / M. Cao, H. Nie, Y. Hou, G. Han, W. Zhang // *Polym. Chem.*, – 2019. – Vol. 10. – P. 403–411.
- Wang, W. In Situ Synthesis of Thermoresponsive Polystyrene-*b*-poly(N-isopropylacrylamide)-*b*-polystyrene Nanospheres and Comparative Study of the Looped and Linear Poly(N-isopropylacrylamide)s / W. Wang, C. Gao, Y. Qu, Z. Song, W. Zhang // *Macromolecules*. – 2016. Vol. 49, №7.
- Черникова, Е.В. Тройные сополимеры акриловой кислоты, N-изопропилакриламида и бутилакрилата: синтез и агрегативное поведение в разбавленных растворах / Е.В. Черникова, А.В. Плуталова, К.О. Минеева, Д.В. Вишневецкий, Е.А. Лысенко, Н.С. Серхачева, Н.И. Прокопов // *Высокомолекулярные соединения. Серия Б*. – 2015. – Т. 58, № 5. – С. 402–412.
- Черникова, Е.В. Гомо- и гетерофазная полимеризация бутилакрилата под действием полиакриловой кислоты в качестве агента обратной передачи цепи / Е.В. Черникова, А.В. Плуталова, К.О. Минеева, И.Р. Насимова, Е.Ю. Кожунова, А.В. Большакова, А.В. Толкачев, Н.С. Серхачева, С.Д. Зайцев, Н.И. Прокопов, А.Б. Зеин // *Высокомол. соед. Серия Б*. – 2015. – Т. 58, № 5. – С. 402–412.
- Черникова, Е.В. Безэмульгаторная полимеризация *n*-бутилакрилата с участием триглицератов на основе олигомерной акриловой кислоты / Е.В. Черникова, Н.С. Серхачева, О.И. Смирнов, Н.И. Прокопов, А.В. Плуталова, Е.А. Лысенко, Е.Ю. Кожунова // *Высокомол. соед. Серия Б*. – 2016. – Т. 58, № 6. – С. 1–12.
- Giordanengo, R. Analytical strategy for the molecular weight determination of random copolymers of poly(methyl methacrylate) and poly(methacrylic acid) / R. Giordanengo, S. Viel, M. Hidalgo, B. Alard-Breton, A. Thévand, L. Charles // *Journal of the American Society for Mass Spectrometry*. – 2010. – Vol. 21. – №. 6. – P. 1075–1085.