



UPPA, IPREM, Equipe de Physique et Chimie des Polymères, Pau, Франция
Химический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова, Москва
Institute of Macromolecular Chemistry AS CR, v.v.i., Прага, Чехия
Laboratoire Leon Brillouin/LLB CNRS/CEA Saclay, Франция



Синтез и самоорганизация амфифильных рН-чувствительных блок-градиентных сополимеров стирола и акриловой кислоты

*О. Борисова, М. Заремский, L. Billon, З. Бакаева,
A.Lapp, P. Stepanek, О. Борисов.*

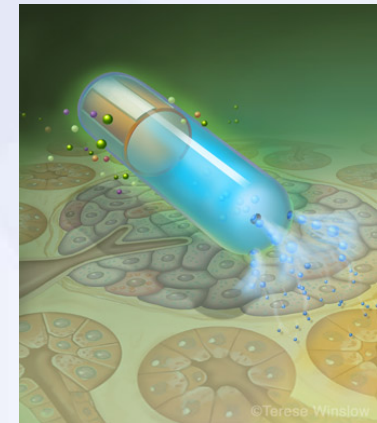
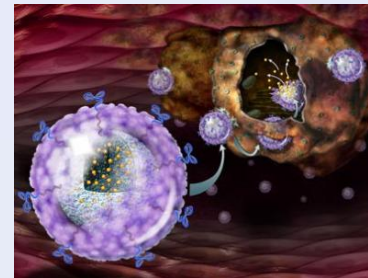
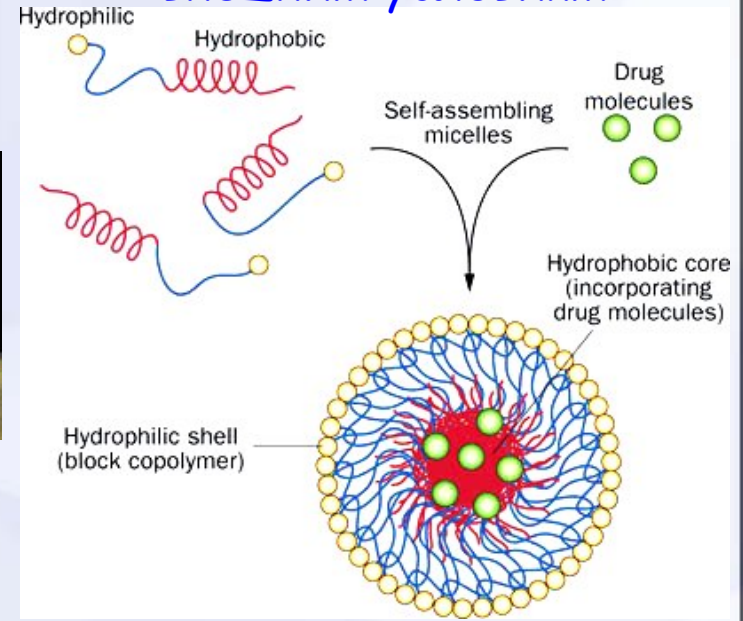
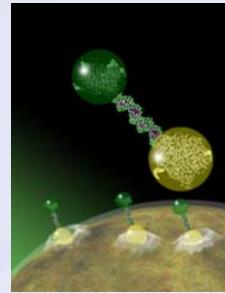
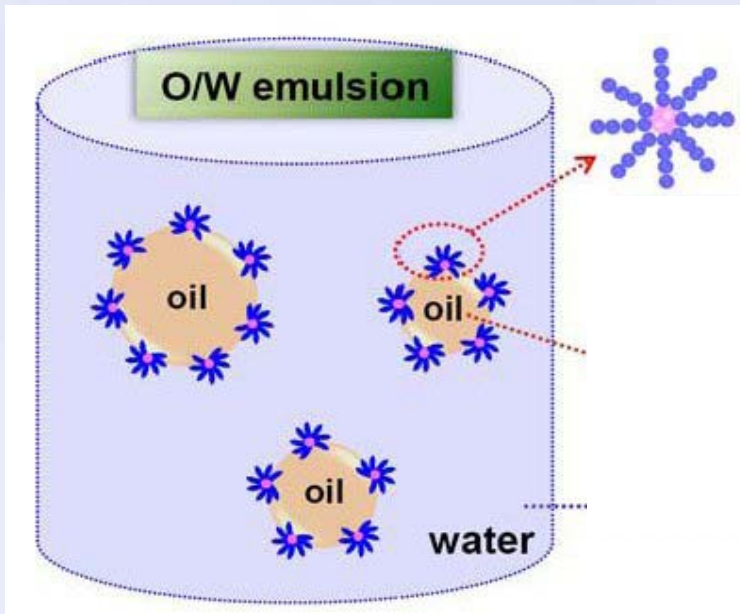
Макромолекулярные ПАВ

Применение

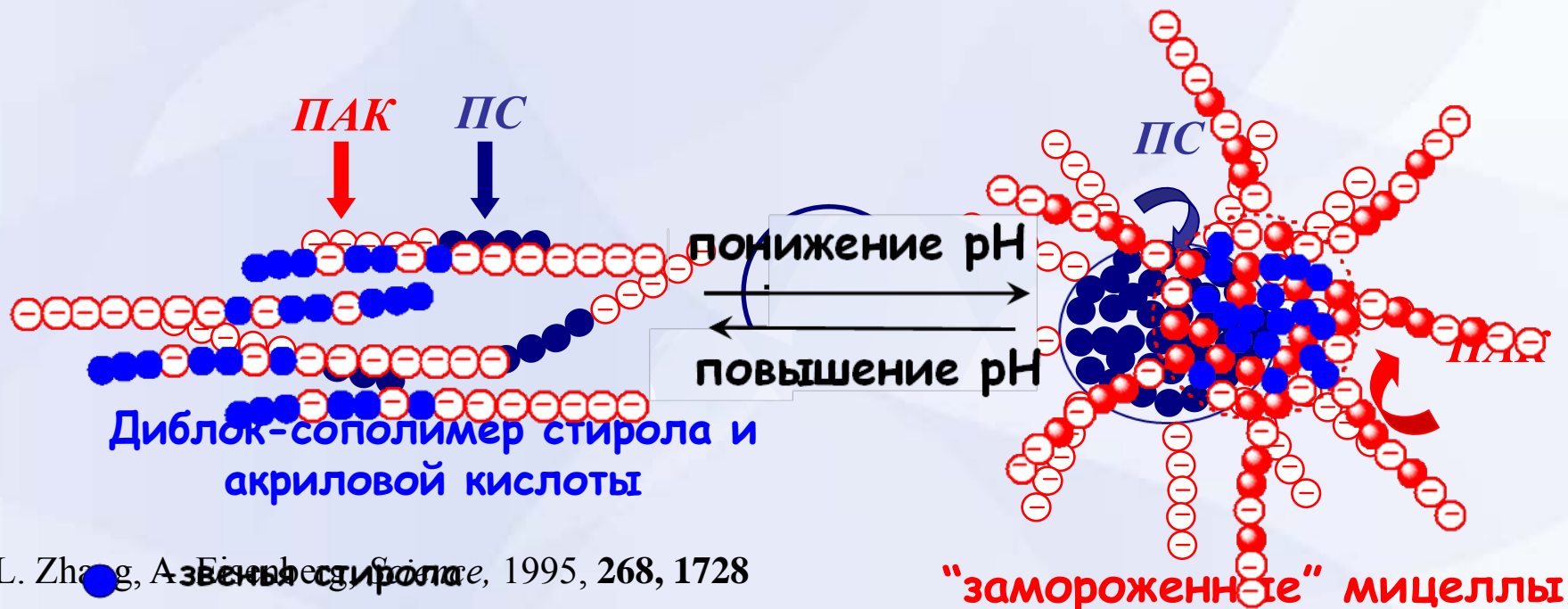
Транспортные системы

↪ Стабильность агрегатов

↪ Чувствительность к внешним условиям



Самоорганизация в растворах амфифильных сополимеров



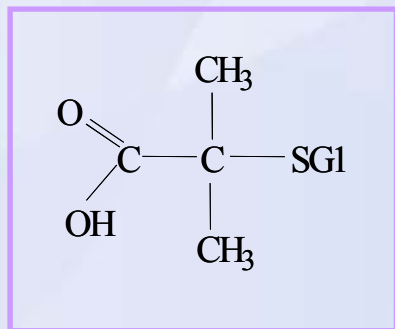
L. Zhang, A. Eisenberg, *Science*, 1995, 268, 1728

- - протонированные звенья акриловой кислоты
- ⊖ - ионизированные звенья акриловой кислоты

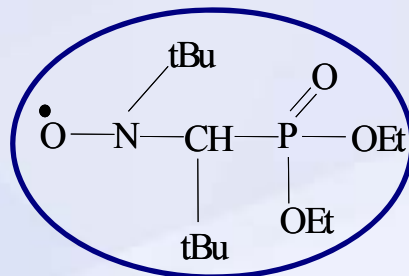
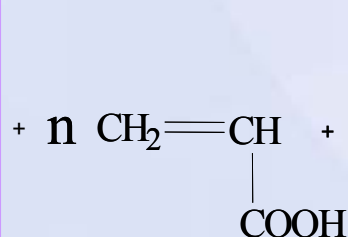
План презентации

- ✓ *Синтез ди- и триблок-градиентных сополимеров стирола и акриловой кислоты*
- ✓ Самоорганизация диблок-градиентных сополимеров в водном растворе, обратимое образование мицелл при изменении pH и ионной силы раствора
- ✓ Самоорганизация триблок-градиентных сополимеров в водном растворе, обратимое образование физического геля при изменении pH и ионной силы раствора

Схема сополимеризации стирола и акриловой кислоты

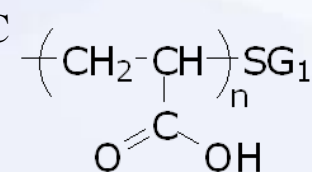


Инициатор

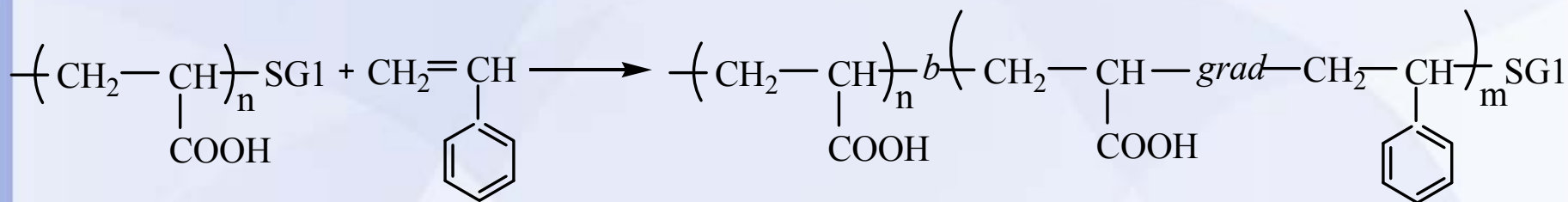


Нитроксил SG1

диоксан, 120 °C



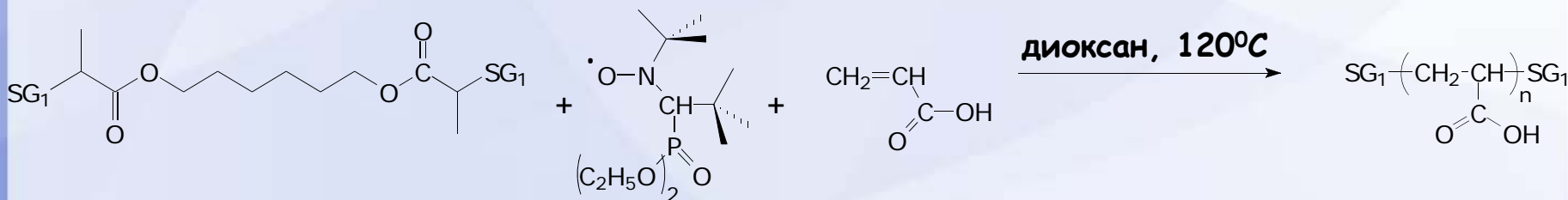
Блок ТАК



Добавление стирола

Диблок-градиентный сополимер стирола
и акриловой кислоты

Синтез симметричных триблок-градиентных сополимеров стирола и акриловой кислоты

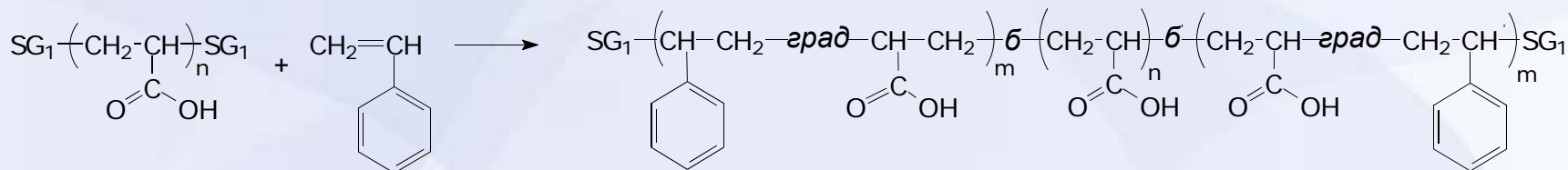


Бифункциональный инициатор

Нитроксил SG1

Акриловая кислота

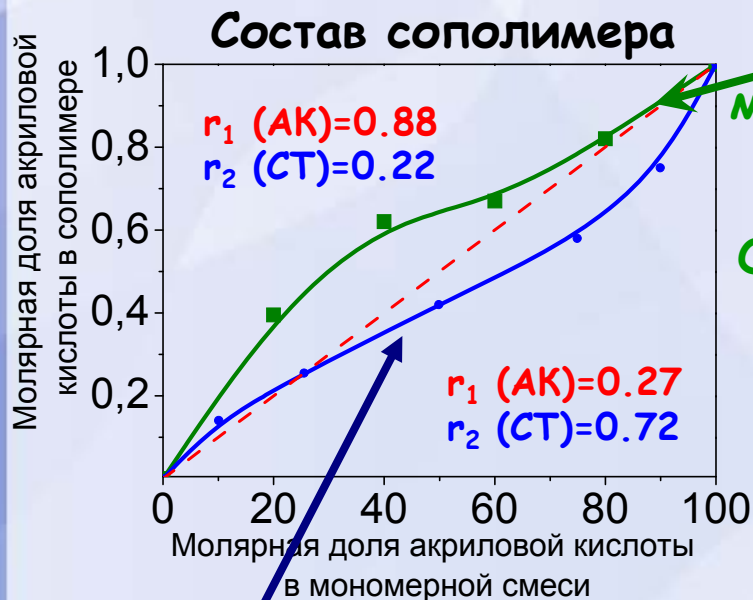
Блок ТАК



Добавление стирола

Триблок-градиентный сополимер стирола и акриловой кислоты

Влияние макроинициатора на значения констант сополимеризации стирола и акриловой кислоты



Система с макроинициатором

Обогащение концов цепей звеньями стирола

“Bootstrap” эффект:
Специфическая сорбция акриловой кислоты на растущей цепи

Стирол

Акриловая кислота

Макроинициатор - ПАК

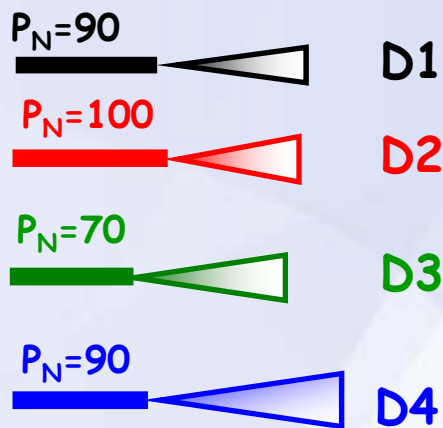
Система с низкомолекулярным инициатором

Обогащение концов цепей звеньями АК,
Слабо выраженное градиентное строение

	Файнман-Росс	Келен-Тьюдош	МНК
r_1 (АК)	0.88 ± 0.04	0.91 ± 0.01	$0,94 \pm 0.04$
r_2 (СТ)	0.22 ± 0.01	0.23 ± 0.03	0.17 ± 0.02

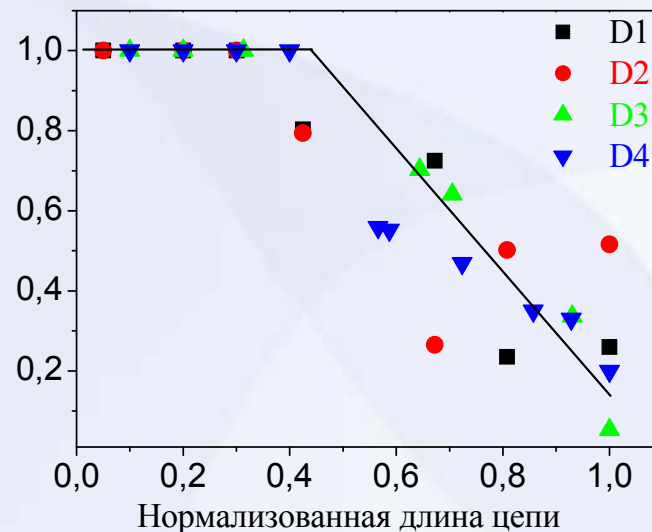
Молекулярно-массовые характеристики диблок-градиентных сополимеров стирола и акриловой кислоты

Образец	M_n , г/моль	M_w/M_n	DP_N ПАК-блок	DP_N Градиентный блок	$F_{AK} \%$	$F_{CT} \%$
D1	15000	1.7	90	80	66	34
D2	14000	1.5	100	70	73	27
D3	17000	1.5	70	100	64	36
D4	21000	1.5	90	160	68	32



$$F_{\text{мгновенная}}(AK) = \frac{\Delta q(AK)[AK]_0}{\Delta q(AK)[AK]_0 + \Delta q(CT)[CT]_0}$$

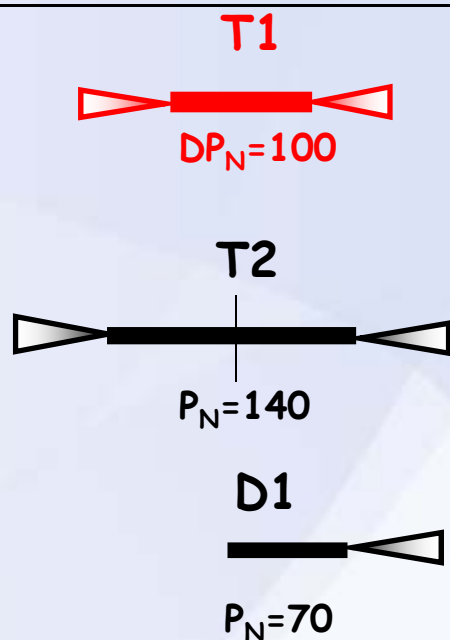
Мгновенная доля акриловой кислоты



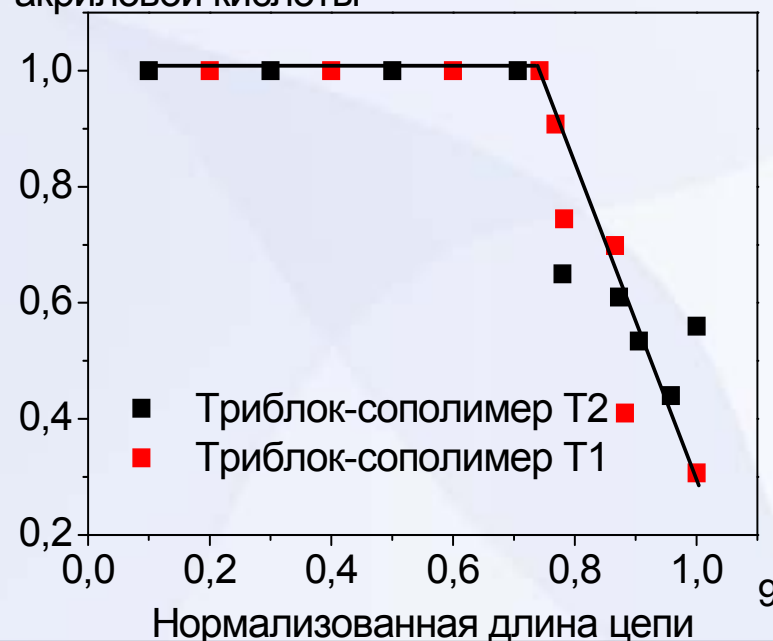
По данным 1H ЯМР

Молекулярно-массовые характеристики триблок-градиентных сополимеров стирола и акриловой кислоты

образец	M_N г/моль	M_w/M_N	P_N блок ПАК	P_N Градиентный блок	$F_{AK\%}$	$F_{CT\%}$
T1	12500	1.25	100	20	72	28
T2	17000	1.33	140	25	77	23
D	8000	1.7	70	30	75	25



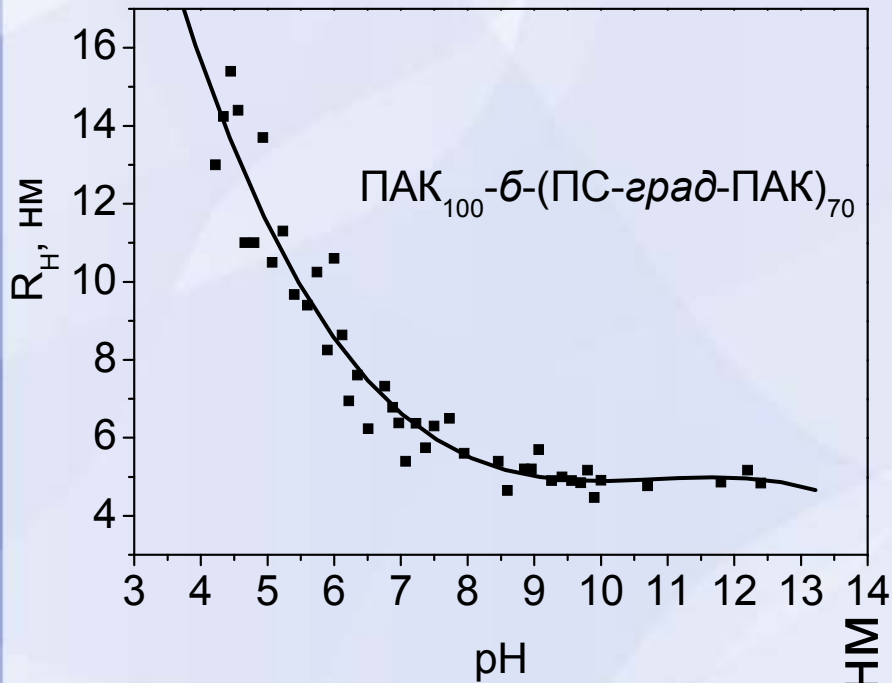
Мгновенная доля
акриловой кислоты



План презентации

- ✓ Синтез ди- и триблок-градиентных сополимеров стирола и акриловой кислоты
- ✓ *Самоорганизация диблок-градиентных сополимеров в водном растворе, обратимое образование мицелл при изменении pH и ионной силы раствора*
- ✓ Самоорганизация триблок-градиентных сополимеров в водном растворе, обратимое образование физического геля при изменении pH и ионной силы раствора

Изучение процесса мицеллообразования методом динамического светорассеяния



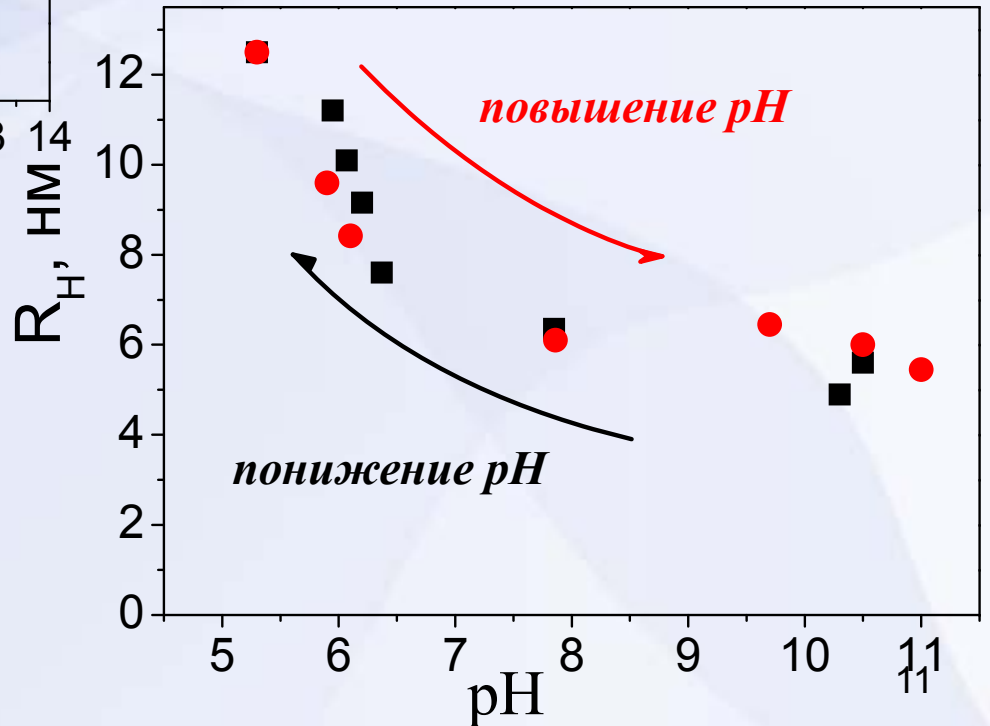
Диблок-градиентный сополимер

Гидродинамический радиус увеличивается с уменьшением pH

Циклический эксперимент

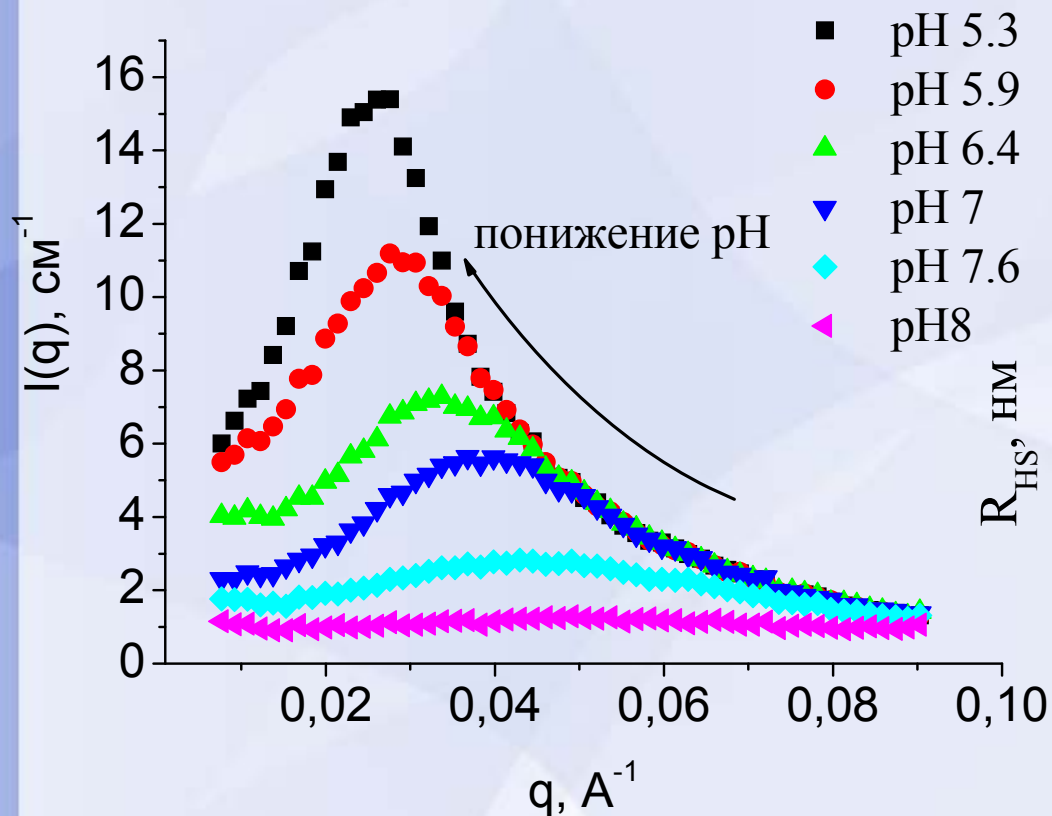


Обратимость



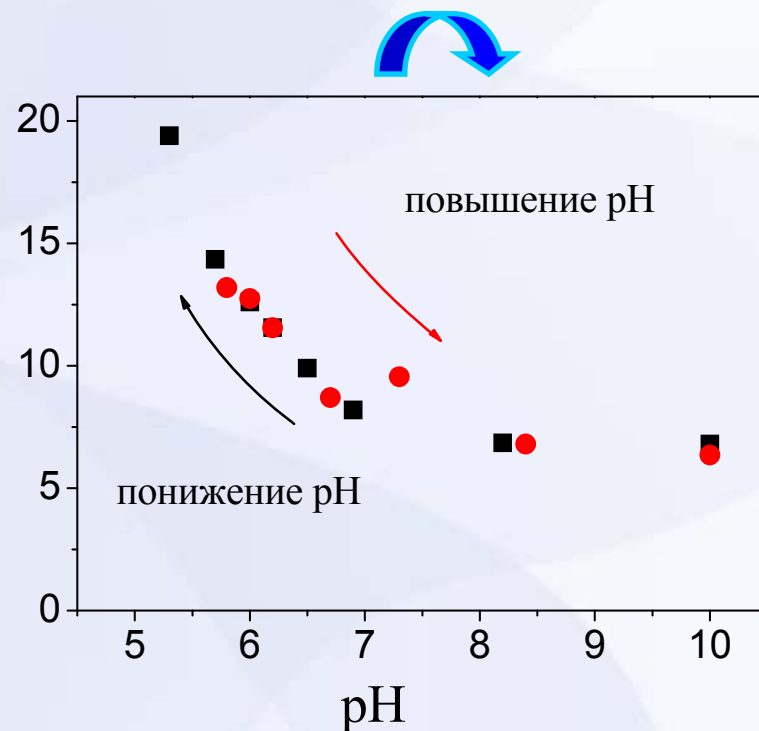
Изучение процесса мицеллообразования методом малоуглового нейтронного рассеяния

Эффект изменения pH



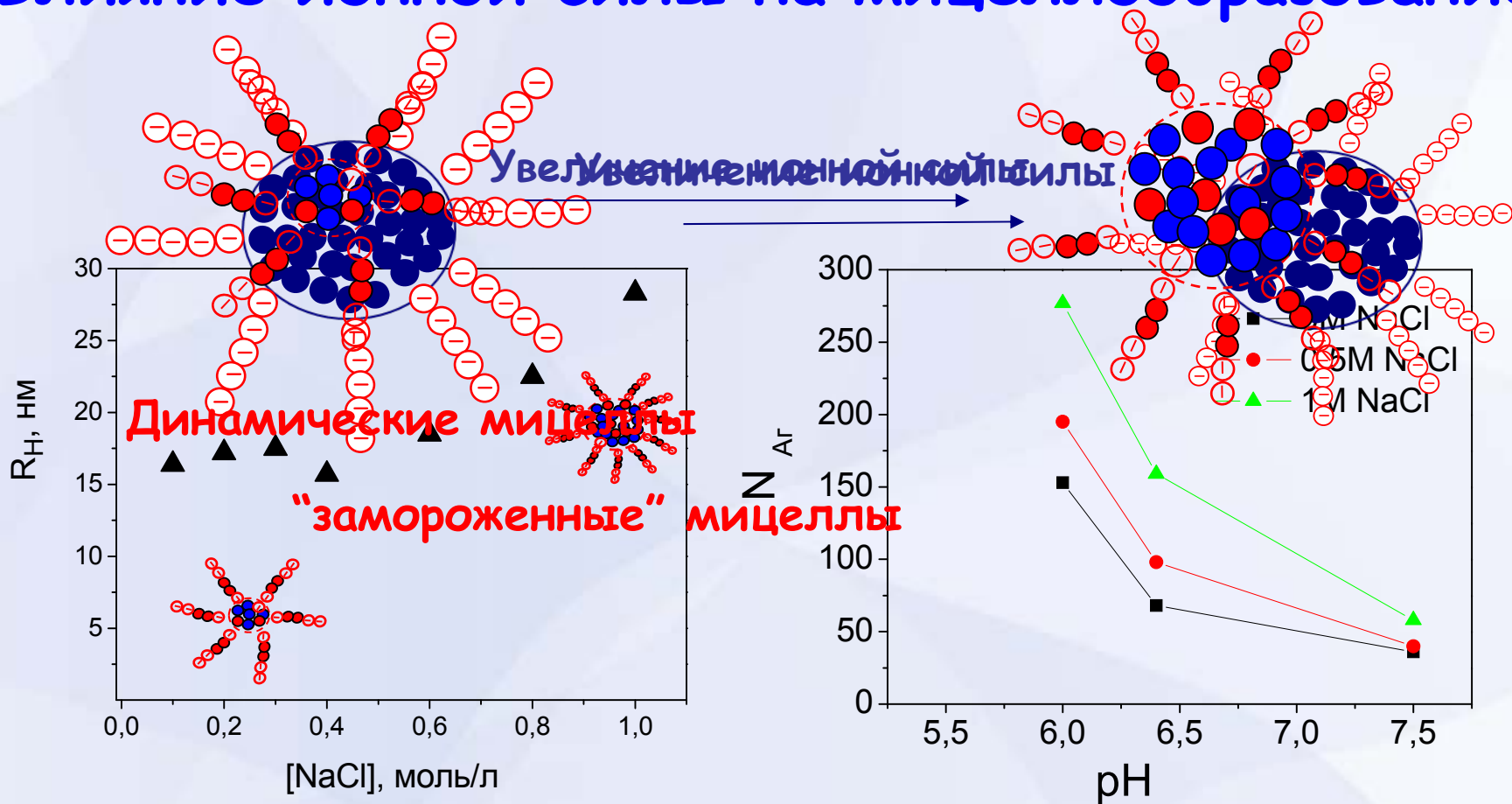
Циклический эксперимент

➔ Обратимость



➔ Появление корреляционного пика и его сдвиг в область меньших q при понижении pH раствора указывает на образование и рост агрегатов

Влияние ионной силы на мицеллообразование



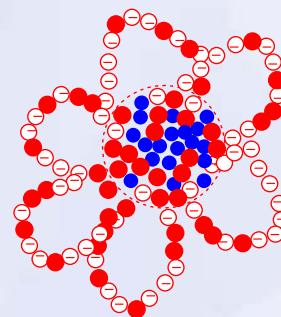
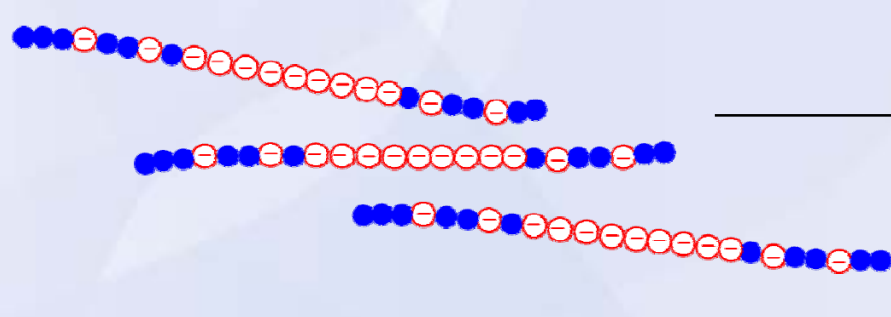
Увеличение ионной силы приводит к росту мицелл

❖ По сравнению с диблок-сополимерами стирола и акриловой кислоты **мицеллы блок-градиентных сополимеров** являются **"динамическими"** и pH-чувствительными: агрегационное число мицелл меняется постепенно и **обратимо** при изменении pH и ионной силы раствора.

План презентации

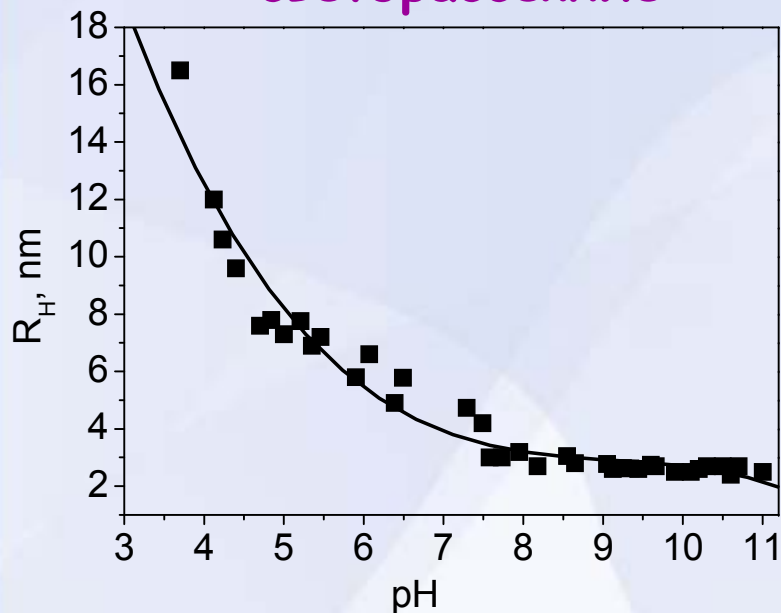
- ✓ Синтез ди- и триблок-градиентных сополимеров стирола и акриловой кислоты
- ✓ Самоорганизация диблок-градиентных сополимеров в водном растворе, обратимое образование мицелл при изменении pH и ионной силы раствора
- ✓ *Самоорганизация триблок-градиентных сополимеров в водном растворе, обратимое образование физического геля при изменении pH и ионной силы раствора*

Самоорганизация триблок-градиентных сополимеров в разбавленном растворе

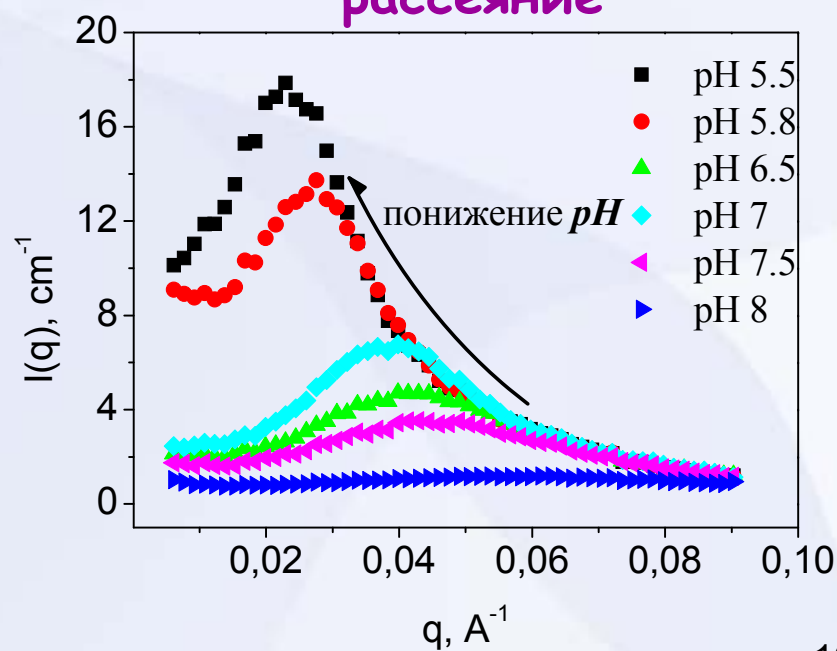


Цветкоподобные мицеллы

Динамическое светорассеяние

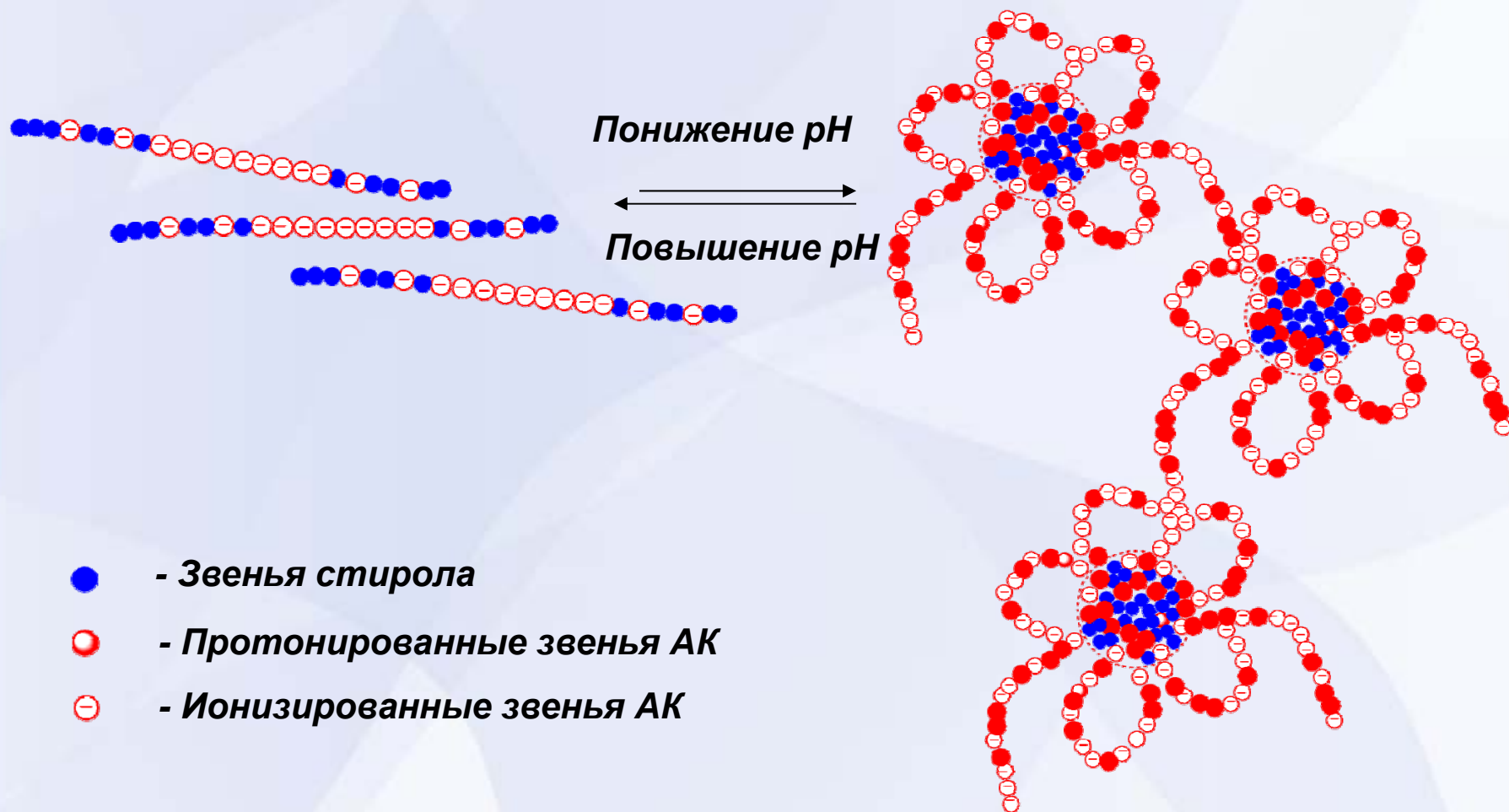


Малоугловое нейтронное рассеяние

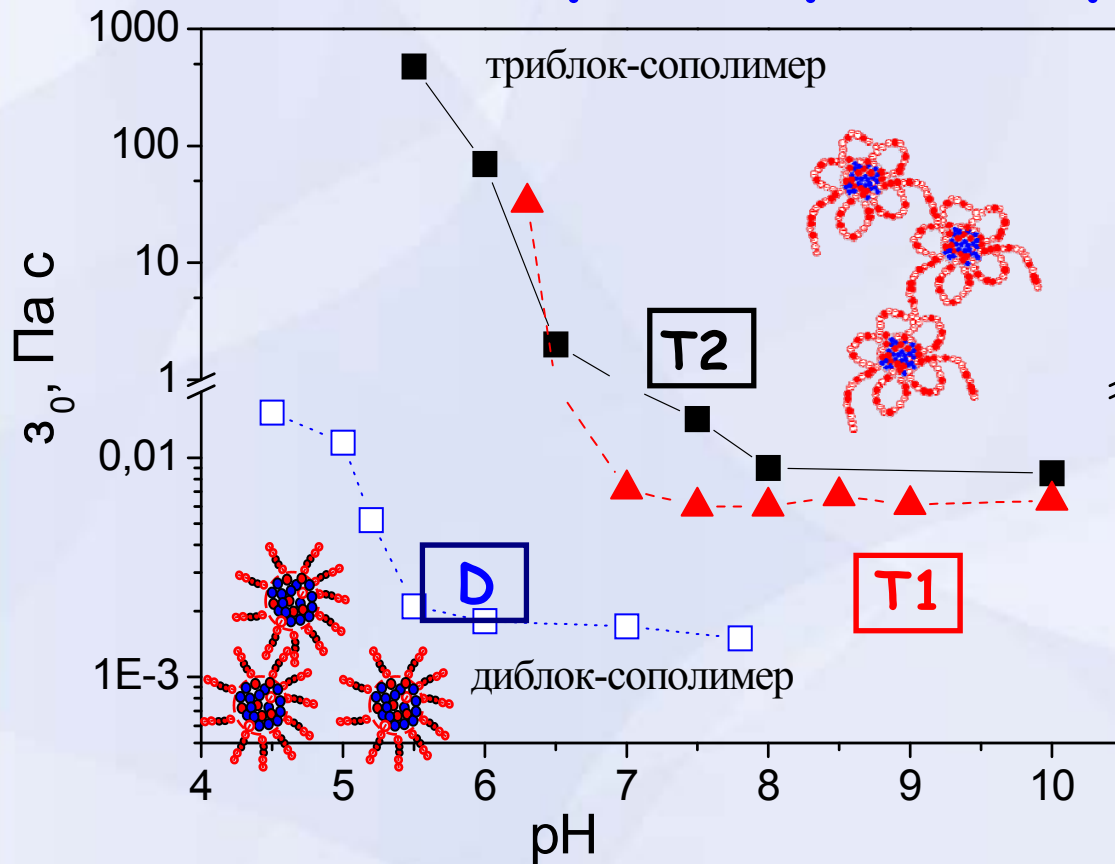


Полуразбавленный раствор:

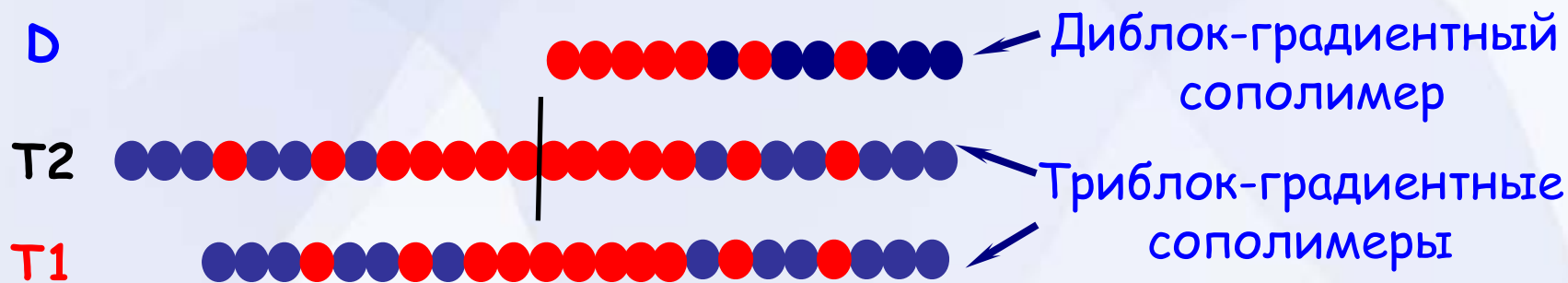
переход золь-гель, вызванный изменением pH?



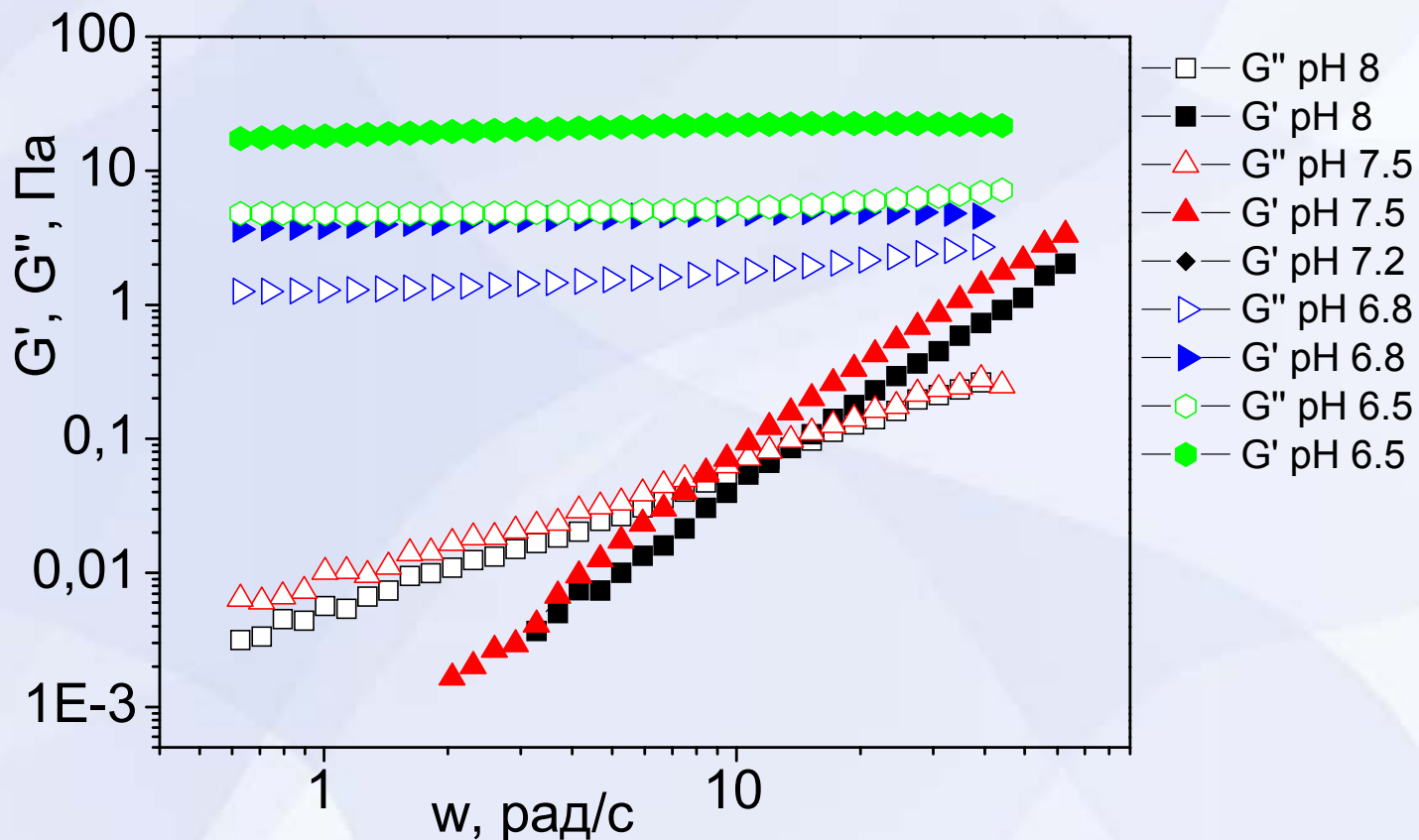
Вязкость раствора как функция рН



Обратимость перехода
золь-гель



Обратимый переход золь-гель в растворе триблок-градиентных сополимеров



Выводы: Триблок-градиентные сополимеры

❖ В растворе *триблок-градиентного сополимера* стирола и акриловой кислоты происходит *обратимый переход золь-гель при изменении pH*



Возможное применение

Эффективные pH-чувствительные модификаторы реологических свойств водных растворов

Впервые показано:

1. Контролируемая радикальная полимеризация в присутствии нитроксидов – эффективный способ получения нового типа *амфифильных блок-градиентных* сополимеров

↪ Диблок-градиентных сополимеров стирола и акриловой кислоты

↪ Триблок-градиентных сополимеров стирола и акриловой кислоты

2. *Диблок-градиентные сополимеры* способны обратимо образовывать мицеллы в водном растворе при изменении pH или ионной силы

3. В полуразбавленном растворе *триблок-градиентных сополимеров* протекает *обратимый переход золь-гель*