

УДК 541.64:615.272

10.15407/polymerj.40.04.246

Синтез полімерів

Подвійні гідрофільні блок-кополімери на основі поліакриламідів та поліакрилової кислоти

Л.Р. Куницька¹, Т.Б. Желтоножська¹, М. Дестарак², С. Мазьєр², Л.М. Гріщенко¹

¹Київський національний університет імені Тараса Шевченка
60, вул. Володимирська, Київ, 01033, Україна

²Університет Поля Сабатьє
118, вул. Нарбонн, Тулуза cedex 9, 31062, Франція

*Запропоновано методологію проведення керованої радикальної блок-кополімеризації акрилової кислоти з акриламідом за механізмом RAFT/MADIX для отримання ди- і триблок-кополімерів заданої архітектури. Синтезовано дві серії асиметричних блок-кополімерів ПАК-*b*-ПАА і ПАА-*b*-ПАК-*b*-ПАА з постійною довжиною блоку ПАК (~10 кДа) та змінною довжиною неіоногенних блоків. Досліджено особливості морфології отриманих блок-кополімерів і вивчено процеси їх міцелювання у водних розчинах. Показано, що зростання довжини блоків ПАА у складі кополімерів, яке приводить до збільшення розміру “корони” міцел, стабілізує міцелярні структури. Встановлено існування в досліджених зразках триблок-кополімерів двох морфологічних форм первинних міцел, що зумовлено принциповою відмінністю механізмів їх утворення.*

Ключові слова: поліакриламід, поліакрилова кислота, міцелярні композиції, «псевдожива» радикальна полімеризація.

Вступ.

Гетерогенні полімери, такі як блок- і прищеплені кополімери, вважаються на сьогодні одними з найбільш перспективних функціональних матеріалів. Це зумовлено широкими можливостями регулювання їх структури і властивостей за рахунок варіювання хімічної природи і довжини полімерних компонентів, а у випадку прищеплених кополімерів – ще й кількості (густини) прищеплених ланцюгів.

Традиційним шляхом створення нанореакторів і наноконтейнерів є синтез диблок-кополімерів з несумісними гідрофобними та гідрофільними блоками різної відносної довжини ланцюгів. Самозбирання таких макромолекул у полярних або неполярних розчинниках забезпечує формування “прямих” чи “обернених” міцелярних або везикулярних структур, які і виконують роль нанореакторів чи наноконтейнерів. На відміну від цього, на кафедрі хімії високомолекулярних сполук хімічного факультету Київського національного університету імені Тараса Шевченка розробляються амфіфільні блок- і прищеплені кополімери принципово іншого типу. Вони складаються з гідрофільних блоків, здатних кооперативно взаємодіяти між собою, і утворюють інтрамолекулярні полікомплекси (ІнтраПК), в яких існують гідрофобні ділянки зв’язування активних груп компонентів і гідрофільні фрагменти незв’язаних

полімерних сегментів.

Одним з перспективних напрямів використання ІнтраПК є розробка наноконтейнерів для цільової доставки ліків в організмі, а також інших лікарських форм для керованого виділення лікарських препаратів. Використання блок- і прищеплених кополімерів, що утворюють ІнтраПК, у тонких нанотехнологіях потребує більш досконалих методів їх синтезу з метою отримання заданої молекулярної маси і молекулярної архітектури.

Традиційний метод, оснований на окисно-відновній реакції ініціювання гідроксильних груп поліетеленгліколю або полівінілового спирту солями металів змінної валентності, не може задовільнити повною мірою у зв’язку з недостатньою керованістю процесу. Між тим останнім часом активно розробляються варіанти керованого радикального синтезу (так званої „псевдоживої” радикальної полімеризації), які дають змогу отримувати лінійні блок- кополімери із заданим складом, молекулярними масами блоків і вузьким ММР. Одним з перспективних варіантів “псевдоживого” радикального процесу є реакція з оберненим передаванням ланцюга, відома як RAFT/MADIX-полімеризація [1–4]. У цих процесах крім звичайних стадій ініціювання та росту ланцюга відбуваються обернені реакції передавання

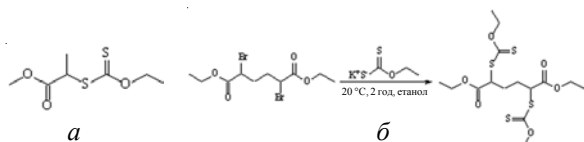


Рис. 1. Формула Rhodixan A1 (а) і схема синтезу диксантату (б)

ланцюга на тіокарбонілтіосполуки (дитіоестери, дитіокарбамати, тритіокарбонати та ксантати) загальної формули $Z-C(=S)SR$ як регулятори росту ланцюга. Багаторазове повторення актів передавання (“оживлення” макрорадикалів) забезпечує зростання макромолекул та їх вирівнювання за довжиною. Будучи ідентичними за механізмом, RAFT і MADIX полімеризації відрізняються природою агентів передавання ланцюга (АПЛ): за методом RAFT використовують будь-які АПЛ формули $Z-C(=S)S-R$, а за методом MADIX – лише ксантати, в яких $Z=OZ'$ [5]. За допомогою MADIX-(ко)-полімеризації отримують гомополімери та блок-кополімери стиролу, (мет)акрилатів, акрилової кислоти, диметилакриламід, етиленоксиду [6].

У роботі показано можливість використання RAFT/MADIX керованої радикальної полімеризації для отримання ди- та триблок-кополімерів на основі хімічно комплементарних поліакриламід і поліакрилової кислоти із заданою молекулярною структурою та досліджено особливості міцелоутворення отриманих блок-кополімерів у водних розчинах залежно від параметрів окремих блоків.

Експериментальна частина.

В роботі використовували акриламід (АМ), акрилову кислоту (АК), етанол, ацетон виробництва «Aldrich» (США) та регулятор Rhodixan A1 виробництва «Rhodia» (Франція) без додаткового очищення.

Для синтезу блок-кополімерів застосовували монофункціональний ксантат: О-етил-S-(1-метоксикарбоніл)етилдитіокарбонат (Rhodixan A1) (рис. 1а) та його біфункціональне похідне, отримане за схемою на рис. 1б.

Наявність функціональних груп ксантату встановлювали за допомогою ЯМР спектрометра Bruker AC200 NMR в дейтерохлороформі: $\delta=4,62$ м.ч. (CH_3-CH_2- , 4H); 4,48 м.ч. (CH_2-CH_2-O- , 4H); 4,42 м.ч. ($CH-S$, 2H); 1,58 м.ч. (CH_3-CH-S , 6H); 1,42 м.ч. (CH_3-CH_2- , 6H).

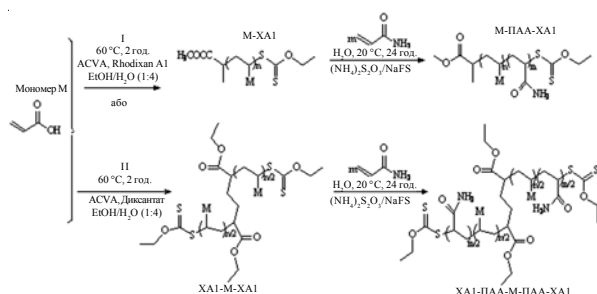


Рис. 2. Схема синтезу кополімерів ПАК-*b*-ПАА і ПАА-*b*-ПАК-*b*-ПАА

Блок-кополімеризацію проводили в дві стадії згідно зі схемою на рис. 2. Ініціатор 4,4'-азобіс(4-пентанову кислоту) (ACVA) перекристалізували з метанолу. На першій стадії отримували преполімери ПАК-ХА1 або ХА1-ПАК-ХА1 із залишками ксантату. Реакцію проводили у розчиннику вода:етанол=4:1 за $T=60$ °С в інертній атмосфері протягом 2 год. Преполімери ПАК-ХА1 і ХА1-ПАК-ХА1 виділяли з реакційного середовища, розчиняли в деіонізованій воді, ліофільно висушували та використовували для нарощування блоків ПАА.

Другу стадію процесу здійснювали у воді за кімнатної температури з використанням системи $(NH_4)_2S_2O_8/NaFS$ (формальдегід сульфоксилат натрію) як ініціатора. Реакційну суміш висаджували в 1,4-діоксан, осад розчиняли у деіонізованій воді та ліофільно сушили. У більшості випадків конверсія мономеру досягала 99 %.

Молекулярні параметри зразків ПАК-*b*-ПАА (ДБК) і ПАА-*b*-ПАК-*b*-ПАА (ТБК) визначали методом рідинної ексклюзійної хроматографії (SEC-RI-MALS). Вимірювання проводили на хроматографі фірми “Varian” (США), оздобленому рефрактометричним детектором та колонками “Shodex SB-807”; швидкість елюювання 1 см³/хв, $T=25$ °С. Хроматограф калібрували за ПЕО-стандартами з $M_w=50$ і 100 кДа ($M_w/M_n=1,01$). Вихід полімерів контролювали рефрактометричним детектором (RI), визначаючи різницю між показниками заломлення розчину полімеру і елюента. Як елюент використовували воду, що містила $NaNO_3$ ($0,1$ моль·л⁻¹) і NaN_3 (бактерицидний агент). Молекулярну масу ПАК-ХА1 розраховували за показниками детектора лазерного ширококутового світлорозсіювання з довжиною хвилі лазера 633 нм, який був приєднаний до хроматографа (MALLS/SEC). Інкременти показника заломлення (dn/dc) визначали рефрактометричним детектором для розчинів ПАК і ПАА відомої концентрації.

Для підтвердження хімічної будови синтезованих кополімерів і визначення середнього ступеня полімеризації блоків ПАА використовували ¹H ЯМР-спектроскопію. Спектри розчинів ДБК і ТБК у D₂O за концентрації 10 кг·м⁻³ записували на ЯМР-спектрометрі Bruker ARX 400 за кімнатної температури на частоті 400,13 МГц за умов накопичення сигналів для підвищення співвідношення сигнал/шум. Відлік значень хімічних зсувів здійснювали відносно сигналу протонів тетраметилсилану.

Для визначення термодинамічних параметрів міцел вимірювали інтенсивність розсіювання вертикально поляризованого світла за допомогою модернізованого приладу ФПС-3 (Росія), що містив світлодіод WP7113VGC/A ($\lambda=520$ нм) від “Kingbright”, контролер ADC-CPU™ фірми “Insoftus” (Україна) і програму “WINRECORDER”. Експерименти проводили за $T=25$ °С у вертикально-поляризованому світлі за кута розсіювання $\theta=90^\circ$ в інтервалі концентрацій блок-кополімерів $0,01\div 1,00$ кг·м⁻³.

Дослідження морфології та розмірів міцел здійсню-

Таблиця 1. Основні молекулярні параметри ДБК та ТБК за даними ексклюзійної хроматографії

Кополімер	Теоретичні значення за складом суміші			M _w ДБК(ТБК), кДа
	M _n ПАК, кДа	M _n ДБК(ТБК), кДа	M _n ПАА, кДа	
ДБК1	10,0	30,0	20,0	48,43
ДБК2	10,0	50,0	40,0	100,20
ДБК3	10,0	110,0	100,0	229,90
ТБК1	10,0	30,0	10,0	51,25
ТБК2	10,0	50,0	20,0	86,23
ТБК3	10,0	110,0	50,0	214,90

вали за допомогою електронного мікроскопа JEM-1230 фірми "JEOL" (Японія) за напруги 90 кВ. Для цього краплини ($1 \cdot 10^{-4} \text{ см}^3$) міцелярних розчинів кополімерів за концентрації $0,2 \div 0,3 \text{ кг} \cdot \text{м}^{-3}$ наносили на мідні сіточки, нагріті до $T \sim 50 \text{ C}$, висушували спочатку за кімнатної температури протягом $\sim 0,5-1,0$ хв на повітрі, далі – 1 добу у вакуум-ексикаторі.

Результати дослідження та їх обговорення.

В ¹H ЯМР-спектрах ПАК-ХА1 було виявлено сигнали дитіокарбонатних і пропіонатних груп: $\delta = 1,4$ м.ч. для $-S(C=S)OCH_2-CH_3$ та $1,18$ м.ч. для $CH_3O(C=O)CH(CH_3)$. Це означало, що Rhodixan A1 сприяв швидкому приєднанню полімерного радикала до C=S зв'язку та швидкій фрагментації "живих" пропіонільних радикалів. Вибір біфункціонального диксантату для синтезу триблок-кополімерів був цілком зрозумілим. Дійсно, Rhodixan A1 і диксантат мають однакові дитіокарбонатні фрагменти та пропіонатні "живі" радикали $Alk-O(CO)-CH(CH_3)-$, тому при використанні диксантату слід було очікувати зростання ланцюгів ПАК, а потім і ПАА за двома напрямками від кожної дитіокарбонатної групи. Ретельна характеристика продуктів синтезу показала, що RAFT/MADIX блок-кополімеризації і використання Rhodixan A1 або диксантату як регуляторів росту ланцюга уможливило отримання ди- та триблок-кополімерів за участі ПАК і ПАА з кількісним виходом і заданою молекулярною архітектурою. За допомогою цього методу було синтезовано дві серії асиметричних блок-кополімерів ПАК-*b*-ПАА і ПАА-*b*-ПАК-*b*-ПАА з хімічно комплементарними блоками, в яких молекулярна маса блоків ПАК була постійною (~ 10 кДа), а ММ неіоногенних блоків змінювалась

у достатньо широких межах (табл. 1).

Для всіх зразків ДБК і ТБК спостерігали унімодальні та симетричні хроматограми з низьким коефіцієнтом полідисперсності (рис. 3).

Хроматограми закономірно зміщувались у бік меншого часу утримання (більших молекулярних мас) при зростанні концентрації ксантат-агентів, що сприяло подовженню відповідних блоків. Розраховані з цих даних молекулярні параметри блок-кополімерів зібрані в табл. 1. Отже, розроблена RAFT/MADIX радикальна блок-кополімеризація АК і АА з використанням регуляторів росту ланцюгів Rhodixan A1 та його біфункціонального похідного дала змогу отримати за м'яких і сприятливих з екологічної точки зору умов дві серії асиметричних блок-кополімерів заданої ММ, складу і структури з хімічно комплементарними компонентами. В обох серіях кополімерів довжина поліелектролітного блоку не змінювалась, а довжина неіоногенних блоків варіювалась у широких межах.

Процеси міцелоутворення отриманих блок-кополімерів у водних розчинах вивчали за допомогою методу статистичного світлорозсіювання. Наявність міцелярних структур у водних розчинах ДБК і ТБК, про що свідчать подані нижче результати (рис. 4), є прямим підтвердженням утворення в їх макромолекулах ІнтраПК [7, 8]. Як видно з рисунка, в досліджених розчинах за $C > 0,05 \text{ кг} \cdot \text{м}^{-3}$ спостерігається стрибкоподібне зростання інтенсивності світлорозсіювання, що вказує на різкий перехід макромолекул блок-кополімерів в асоційований (міцелярний) стан. Концентрація, за якої починається цей перехід, позначається як критична концентрація міцелоутворення (ККМ) [9]. Значення ККМ, а також розраховані за співвідношенням:

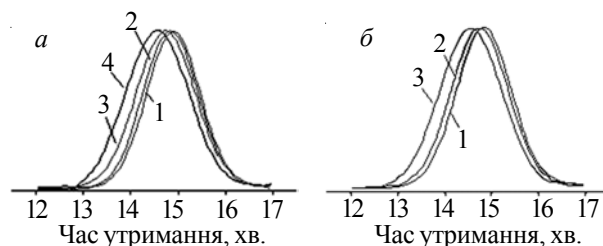


Рис. 3. Хроматограми водних розчинів: ДБК1 – 1а; ДБК2 – 2а; ДБК3 – 3а; ДБК4 – 4а та ТБК1 – 1б; ТБК2 – 2б і ТБК3 – 3б

Таблиця 2. Термодинамічні параметри процесу міцелоутворення ДБК і ТБК

Кополімер	ККМ · 10 ⁷ , моль · дм ⁻³	-ΔG°, кДж · моль ⁻¹
ДБК1	20,65	32,43
ДБК2	4,99	35,95
ДБК3	4,35	36,29
ТБК1	16,20	33,04
ТБК2	11,60	33,86
ТБК3	2,33	37,84

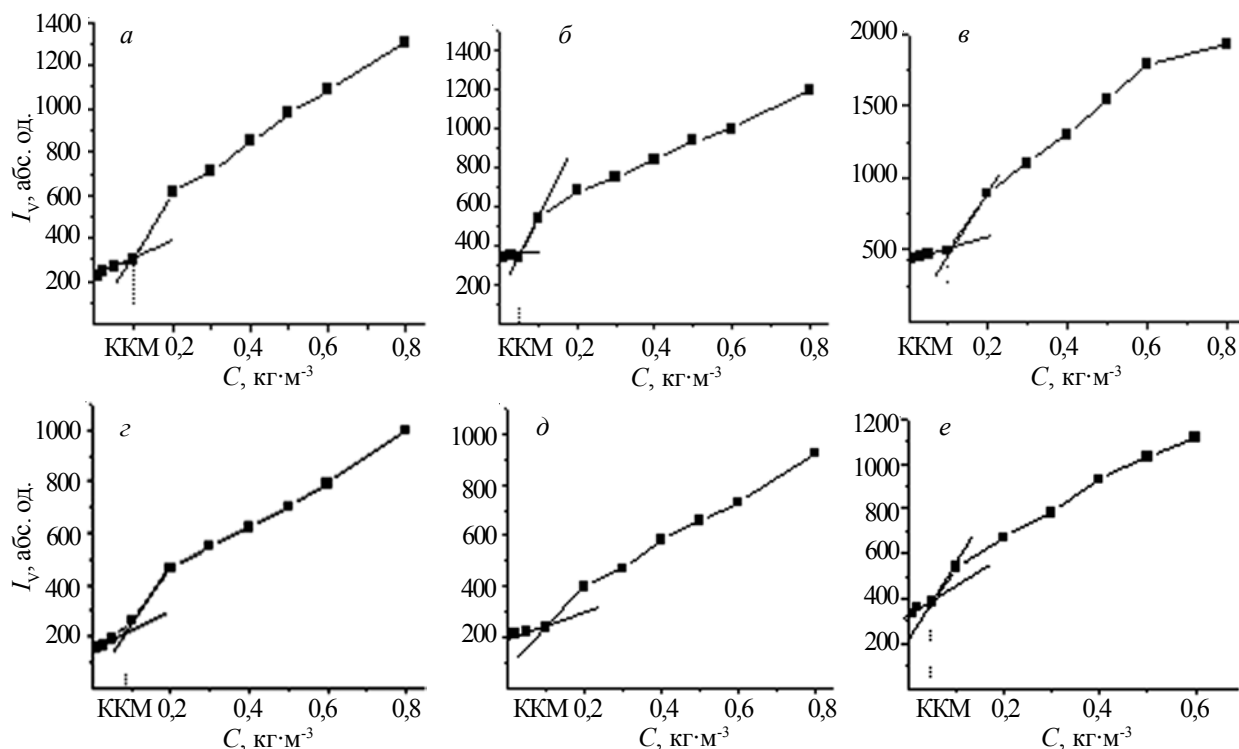


Рис. 4. Концентраційні залежності інтенсивності розсіювання вертикально-поляризованого світла ($\theta=90^\circ$, $\lambda=520$ нм) у водних розчинах: ДБК1 (а); ДБК2 (б); ДБК3 (в); ТБК1 (г); ТБК2 (д) та ТБК3 (е). $T=25^\circ\text{C}$

$\Delta G^\circ = RT \cdot \ln(\text{ККМ})$ [2, 4, 5] стандарні вільні енергії міцелування Гіббса зібрані в табл. 2.

За даними табл. 2 в кожному ряду блок-кополімерів спостерігається неухильне зменшення ККМ при зростанні довжини блоку ПАА. Тобто, процес міцелування відбувається найбільш інтенсивно в розчинах блок-кополімерів, які мають найдовші коронуєтворюючі блоки. Вільна енергія міцелування зростає при збільшенні довжини ПАА блоку і свідчить про підвищення стабільності мицелярних структур.

Як було показано нами раніше [7, 8], процес міцелування в розчинах асиметричних блок-кополімерів з хімічно комплементарними компонентами, які утворюють кооперативну систему нековалентних зв'язків (солевих чи водневих), розвивається за рахунок гідрофобізації ділянок зв'язування компонентів і сегрегації (самозбірки) таких ділянок у водному середовищі. Гідрофобне "ядро" утворених мицелярних структур містить зв'язані сегменти обох компонентів і тому є комплексним, у той час як гідрофільна "корона" мицел, що стабілізує всю структуру, включає лише надлишкові (незв'язані) сегменти довших блоків. У синтезованих нами кополімерах ланцюги ПАК і ПАА взаємодіють за рахунок кооперативної системи водневих зв'язків [10], тому саме вони зумовлюють утворення ІнтраПАК з подальшим їх зумовлюванням у мицелярні структури в розбавлених водних розчинах.

Слід звернути увагу на те, що обидва ряди кополімерів ДБК і ТБК містять відносно короткі блоки ПАК

постійної довжини та довші блоки ПАА змінної довжини (табл. 1). У таких випадках можна очікувати формування однакових за довжиною гідрофобних ділянок зв'язування блоків ПАК і ПАА, а отже, однакових за розміром гідрофобних "ядер" мицел але з різною "короною" [11]. Завдяки цьому можна отримати інформацію про вплив розміру "короли" на стабільність мицел. Аналізуючи з такої точки зору дані табл. 2, правомірно зробити висновок, що зростання довжини блоків ПАА у складі кополімерів, яке приводить до збільшення розміру "короли" мицел, відіграє ключову роль щодо стабілізації мицелярних структур і процесів міцелування в цілому.

Реальну морфологію мицел ДБК і ТБК у водному середовищі за $\text{pH} \sim 3,6-4,0$ відображають дані ТЕМ, подані на рис. 5 і в табл. 3. Мицелярні структури диблок-кополімеру ДБК1 (рис. 5а, б) характеризує різноманіття форм і розмірів, причому помітно, що найменші мицели за формою близькі до сферичних, а великі мицели не суцільні, а мають фрактальну структуру, тобто об'єднують у своєму складі декілька малих мицел. Такі

Таблиця 3. Характеристика мицелярних структур блок-кополімерів за даними ТЕМ

Кополімер	Розміри мицелярних структур, нм*		
	Первинні	Агрегати	"Гілки"
ДБК1	4÷12	14÷148	24÷110
ДБК2	4÷10	12÷290	20÷90
ТБК1	4÷8	17÷390	36÷750
ТБК3	6÷16	20÷550	62÷960

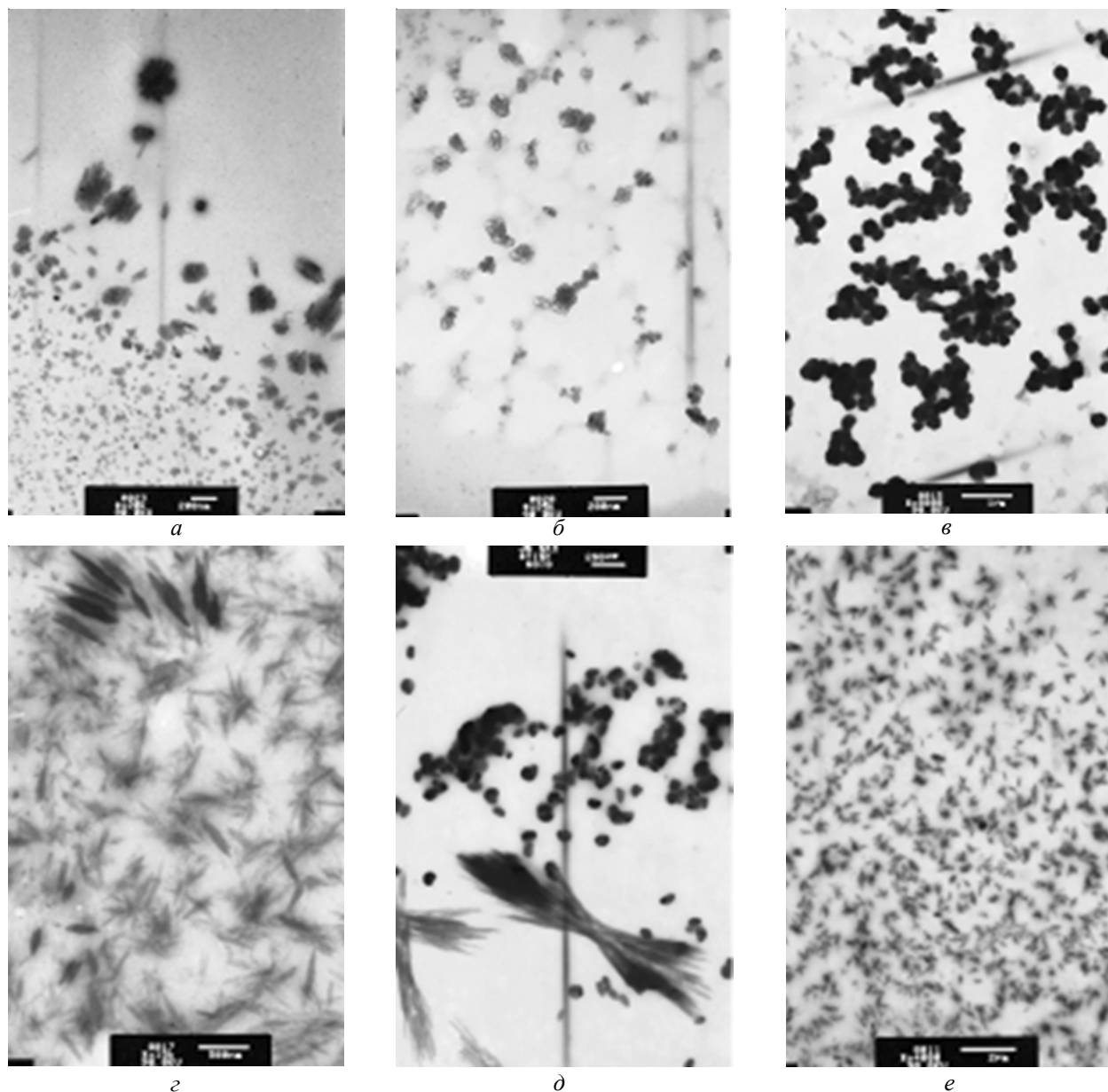


Рис. 5. Електронні мікрофотографії міцелярних структур ДБК1 (а); ДБК3 (б); ТБК1 (в, з) і ТБК3 (д, е)

структури можуть виникати тоді, коли малі міцели (які можна назвати первинними) взаємодіють між собою своїми “коронами”. Розміри міцел коливаються переважно в межах від 9 до 109 нм, але в окремих випадках, як на рис. 5б, можуть досягати і 290 нм. Аналогічну картину демонструє електронна мікрофотографія для диблок-кополімеру ДБК3 (рис. 5в), але в цьому випадку розмір первинних міцел дещо більший і досягає 14 нм. Масимальний розмір міцелярних структур для цього зразка кополімеру, що був зафіксований на цій мікрофотографії, становить 143 нм.

Зовсім інша ситуація характерна для міцелярних структур триблок-кополімерів ТБК1 (рис. 5з–е) і ТБК3 (рис. 5д–ж). Дійсно, крім малих міцел та їх фрактальних агрегатів (рис. 5з, д, е, ж), характерних і для диблок-кополімерів, мікрофотографії триблок-кополімерів

демонструють також незвичайні “голкоподібні” міцели та їх дивовижні агрегати, які співіснують поряд з більш традиційними міцелярними структурами (рис. 5е, ж, з). Цей цікавий факт вказує на існування в досліджених зразках ТБК_{ПАК/ПАА} двох морфологічних форм первинних міцел, що зумовлено принциповою відмінністю механізмів їх утворення. Перша форма, яка близька до сферичної, утворюється внаслідок інтрамолекулярної взаємодії блоків ПАК і ПАА (утворення ІнтраПК у межах окремої макромолекули) та подальшого самозбирання декількох ІнтраПК. Друга форма, голкоподібна, є результатом переважно інтермолекулярної взаємодії блоків ПАК і ПАА, які належать різним макромолекулам триблок-кополімеру. Подані мікрофотографії триблок-кополімерів дають широкий спектр розмірів міцелярних структур. Зокрема, для ТБК1

розмір первинних сферичних і “голкоподібних” міцел виявився 17 (рис. 5з) і 36 нм (рис. 5е) відповідно, в той час як розмір їх фрактальних агрегатів міг досягати 390 (рис. 5д) і 750 нм (рис. 5е) відповідно. Щодо зразка ТБКЗ, первинні, “голкоподібні” міцели мали розмір 10 (рис. 5е) і 62 нм (рис. 5з) відповідно, а максимальний розмір агрегатів досягав 550 (рис. 5е) і 960 нм (рис. 5з) відповідно.

Висновки.

Розроблено методологію та здійснено за м'яких умов керований радикальний синтез асиметричних блок-кополімерів ПАК-*b*-ПАА і ПАА-*b*-ПАК-*b*-ПАА на основі поліакрилової кислоти та поліакриламиду за механізмом RAFT/MADIX. Доведено високий рівень керованості ММ обох блоків і вузький ММ отриманих асиметричних ди- та триблок-кополімерів з постійною ММ блоків ПАК та змінною ММ блоків ПАА.

Асиметричні диблок- і триблок-кополімери, що містять блоки ПАК постійної довжини ланцюга та

блоки ПАА зі змінною ланцюговою довжиною, утворюють у водному середовищі міцели, які мають відносно мале гідрофобне “ядро”, сформоване ділянками зв'язування блоків ПАК і ПАА, і розвинутою “коронаю”, яку утворюють залишкові (не зв'язані) сегменти ПАА. Стабільність таких міцел зростає зі збільшенням довжини коронуують ПАА блоків і зменшенням рН розчину.

Встановлено, що у водних розчинах за рН= 3,6–4,0 диблок-кополімери ПАК-*b*-ПАА утворюють сферичні міцели (9–14 нм) та їх фрактальні агрегати. Разом з тим, у розчинах триблок-кополімерів ПАА-*b*-ПАК-*b*-ПАА крім сферичних міцел (10–17 нм) виявлені незвичайні “голкоподібні” міцели та їх агрегати як результат інтермолекулярної взаємодії хімічно комплементарних блоків. В обох рядах кополімерів стабільність міцел у водному середовищі зростає при подовженні блоків ПАА.

Література

1. Destarac M., Brochon C., Catala J.-M., Wilczewska A., Zard S.Z. Macromolecular Design via the Interchange of Xanthates (MADIX): Polymerization of Styrene with O-Ethyl Xanthates as Controlling Agents. *Chem. Phys.* 2002. 203: 2281–2289.
2. Chernikova E., Morozov A., Leonova E., Garina E., Golubev V., Bui Ch., Charleux B. Controlled Free-Radical Polymerization of n-Butyl Acrylate by Reversible Addition-Fragmentation Chain Transfer (RAFT) in the Presence of tert-Butyl dithiobenzoate. A Kinetic Study. *Macromolecules*. 2004. 37: 6329–6339. <https://doi.org/10.1021/ma049757r>
3. Moad G., Rizzardo E., Thang S.H. Living radical polymerization by the RAFT process a first update. *Aust. J. Chem.* 2006. 59: 669–692. <https://doi.org/10.1071/CH06250>
4. Matyjaszewski K. Controlled radical polymerization. Oxford Univ. Press: 1998: 484.
5. Taton D., Destarac M., Zard S.Z. Macromolecular Design by Interchange of Xanthates: Background, Design, Scope and Applications. *Handbook of RAFT polymerization*. Edit. C.B.Kowollik. 2008. Ch. 10: 315–372.
6. Zheltonozhskaya T.B., Fedorchuk S.V., Syromyatnikov V.G. Protsesy polucheniya lineinykh block copolymerov. *Uspekhi khimii*. 2007. 76: 784–820.
7. Zheltonozhskaya T.B., Nedashkovskaya V.V., Fedorchuk S.V., Partsevskaya S.V., Permyakova N.M., Kostenko L.S. Mitselyrni nanokonteynery na osnovi block-copolimeriv z khimichno komplementarnymy componentamy dlya toksychnykh nerozchynnykh u void likars'kykh substansiy. *Dopovidi NAN Ukrainy*. 2011. 6: 143–150.
8. Zheltonozhskaya T.B., Partsevskaya S.V., Klymchuk D.O. Micellar structures of PAAm-*b*-PEO-*b*-PAAm triblock copolymers: formation, morphology and application as drug carriers. *J. Proc. Int. Conf. “Nanomaterials: Application and Properties”*. 2012. 1: 01PCN05.
9. Riess G. Micellization of block copolymers. *Prog. Polym. Sci.* 2003. 28: 1107–1170. [https://doi.org/10.1016/S0079-6700\(03\)00015-7](https://doi.org/10.1016/S0079-6700(03)00015-7)
10. Zheltonozhskaya T., Permyakova N., Momot L. Intramolecular polycomplexes in block and graft copolymers. In *Hydrogen-bonded interpolymer complexes: formation, structure and applications*. Eds. V.Khutoryanskiy, G.Staikos World Scientific Publ. Co.: 2009. Ch. 5: 85–153. https://doi.org/10.1142/9789812709776_0005
11. Permyakova N., Zheltonozhskaya T., Revko O., Grischenko L. Self-assembly and metalation of pH-sensitive double hydrophilic block copolymers with interacting polymer components. *Macromol. Symp.* 2012. 317-318: 63–74. <https://doi.org/10.1002/masy.201100079>

Надійшла до редакції 22 жовтня 2018 р.

Двойные гидрофильные блок-сополимеры на основе полиакриламида и полиакриловой кислоты

Л.Р. Куницкая¹, Т.Б. Желтоножская¹, М. Дестарак², С. Мазьер², Л.М. Грищенко¹

¹Киевский национальный университет имени Тараса Шевченко
60, ул. Владимирская, Киев, 01033, Украина

²Университет Поля Сабатье
118, ул. Нарбонн, Тулуза cedex 9, 31062, Франция

*Описана методология проведения управляемой радикальной блок-сополимеризации акриловой кислоты с акриламидом по механизму RAFT/MADIX для получения ди- и триблок-сополимеров заданной архитектуры. Синтезированы две серии ассиметричных блок-сополимеров ПАК-*b*-ПAA и ПAA-*b*-ПАК-*b*-ПAA с постоянной длиной блока ПАК (~10 кДа) и переменной длиной неионогенных блоков. Исследованы особенности морфологии полученных блок-сополимеров и изучены процессы их мицеллообразования в водных растворах. Показано, что увеличение длины блоков ПAA в составе сополимеров, которое приводит к возрастанию размеров “короны” мицелл, играет позитивную роль в процессе стабилизации мицеллярных структур. Установлено наличие в исследованных образцах триблок-сополимеров двух морфологических форм первичных мицелл, что обусловлено принципиально разным механизмом их образования.*

Ключевые слова: полиакриламид, полиакриловая кислота, мицеллярные композиции, “псевдоживая” радикальная полимеризация.

Double hydrophilic block copolymers containing polyacrylamide and polyacrylic acid

L.R. Kunitskaya¹, T.B. Zheltonozhskaya¹, M. Destarac², S. Mazieres², L.M. Grishchenko¹

¹Taras Shevchenko National University of Kyiv

60, Volodymyrska str., Kyiv, 01033, Ukraine

²UMR CNRS 5623 Universite de Toulouse

118, route de Narbonne, Toulouse Cedex 9, 31062, France

The synthesis of block copolymers with incompatible hydrophilic and hydrophobic blocks is one of the traditional approaches for creation of nanocontainers and nanoreactors. Opposing to this, amphiphilic block copolymers of another type are being developed in the Macromolecular Chemistry Department of Taras Shevchenko National University of Kyiv. They consist of hydrophilic blocks which are capable to cooperative interactions and form intramolecular polycomplexes (IntraPC). One of the perspective directions of IntraPC application is development of nanocontainers for target drugs delivery. So to use block copolymers forming IntraPC in nanotechnologies their synthesis techniques should be improved. This is necessary for obtaining strictly controlled molecular mass and molecular architecture. The “living” radical technique being developed for the late years makes it possible to obtain block copolymers with required molecular weight of blocks and narrow chain-length distribution. Reversible addition/fragmentation chain transfer (RAFT) and macromolecular design via the interchange of xanthates (MADIX) can be called as one of the most original and perspective types of «living» radical process. In the present work two series of asymmetric diblock copolymers PAAc-b-PAAm (DBC) and triblock copolymers PAAm-b-PAAc-b-PAAm (TBC) consisting of PAAc blocks of constant block length (~10 kDa) and PAAm blocks with variable chain length were obtained using RAFT/MADIX technique. The morphology of the obtained block copolymers and the processes of their micelle formation in aqueous solutions were studied. It was shown that of PAA blocks which are “corona”-forming blocks, play the key role in the process of micelle formation and respond for the micelles stability. The existence of two morphological types of primary micelles which could be stipulated by the difference mechanism of their formation was found. The reasons for a simultaneous coexistence of different morphological types are discussed.

Key words: polyacrylamide, polyacrylic acid, micellar compositions, controlled-living radical polymerization.