

УДК 678.7-13:[669.71:541.183]

СИНТЕЗ ТЕРМОЧУВСТВИТЕЛЬНЫХ БЛОК-СОПОЛИМЕРОВ НА ОСНОВЕ ПОЛИ-*N*-ИЗОПРОПИЛАКРИЛАМИДА ДЛЯ МОДИФИЦИРОВАНИЯ ПОВЕРХНОСТИ АЛЮМИНИЯ

© 2013 г. *В.В. Климов*¹, *Е.В. Брюзгин*¹, *И.Д. Гришин*², *А.В. Навроцкий*¹, *И.А. Новаков*¹

¹Волгоградский государственный технический университет

²Нижегородский госуниверситет им. Н.И. Лобачевского

bryuzgin_e@mail.ru

Поступила в редакцию 07.11.2012

Методом живой радикальной полимеризации с переносом атома синтезированы блок-сополимеры на основе *N*-изопропилакриламида и глицидилметакралата. Их строение доказано методами ЯМР-спектроскопии и масс-спектрометрии. Полученные блок-сополимеры использовались для модификации поверхности алюминия по методу «привитие к», что позволяет управлять ее гидрофильными свойствами в широких пределах в интервале температур 27–42°C.

Ключевые слова: адаптивные полимеры, радикальная полимеризация с переносом атома, модификация поверхности, метод «привитие к», поли-*N*-изопропилакриламид, полиглицидилметакрилат.

Введение

Управление поверхностными характеристиками твердых субстратов имеет решающее значение во многих областях науки, таких как микроэлектроника, нанотехнология, медицина [1, 2]. В настоящее время развиваются многочисленные методы модификации поверхности, такие как плазменная обработка, литография, электроосаждение, прививка полимерных цепей и др. [3]. Методы прививки имеют ряд преимуществ перед другими способами модификации: ковалентное закрепление привитых цепей, возможность передачи специфических свойств полимера поверхности субстрата, получение «умных» поверхностей [4].

Закрепление на поверхности полимерных слоев может быть осуществлено методами «привитие к» и «привитие от» [4]. Согласно первому, полимеры с концевыми функциональными группами реагируют с комплементарными группами на поверхности. Главным его преимуществом является возможность предварительно охарактеризовать полимеры традиционными методами ЯМР-спектроскопии, гель-проникающей хроматографии [5].

Одним из перспективных направлений является модификация поверхности полимерами «адаптивной» природы, способными изменять свои свойства под действием внешних раздражителей [3, 6, 7]. Типичным примером адаптивного полимера является поли-*N*-изопропилакриламид (поли-*N*-ИПААм), обладающий нижней критической температурой растворения в водных растворах 32°C [8, 9]. Прививка этого полимера по-

зволяет получать материалы с управляемыми гидрофильными и сорбционными свойствами.

В предыдущих работах по модификации поверхности алюминия привитыми полимерами и блок-сополимерами по методу «привитие от» нами показана возможность регулирования гидрофильных свойств путем варьирования химического строения полимерных цепей, изменения температуры или показателя pH [10–12]. Актуальной остается проблема получения устойчивого полимерного покрытия на поверхности металлов, для чего предлагается синтезировать блок-сополимеры, содержащие функциональный блок адаптивного полимера и блок полиглицидилметакралата (поли-ГМА) [13] с реакционноспособными эпокси-группами, способными к взаимодействию с гидроксильными группами на поверхности алюминия.

Цель работы – получение привитых термочувствительных полимерных покрытий на поверхности алюминия по методу «привитие к» и изучение их адаптивных свойств.

Экспериментальная часть

Материалы

В работе использовались следующие реактивы: *N*-изопропилакриламид (*N*-ИПААм), 97%, фирмы «Acros»; бромид меди(I) (CuBr), 98%; этил-2-бромизобутират, 98%, фирмы «Aldrich»; 1,1,4,7,7-пентаметилдиэтилентетраамин (ПМД-ЭТА, 98%) фирмы «Alfa Aesar». Глицидилметакрилат (ГМА) перед использованием перегоняли под вакуумом. В исследовании использовался конструкционный алюминий ($\omega(\text{Mg}) = 6\%$) в виде пластинок прямоугольной формы 30 × 10 мм.

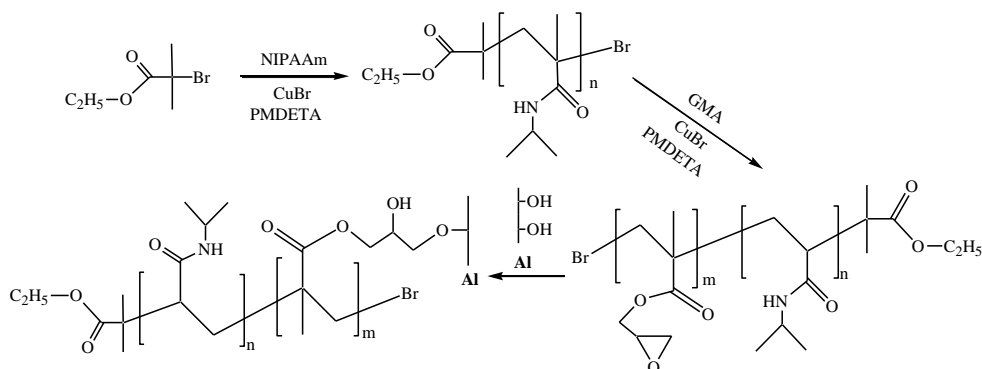


Схема. Синтез блок-сополимера поли-(*N*-ИПААм-б-ГМА) и его закрепление на поверхности алюминия

Таблица

Условные обозначения полимеров

Образец	[M]:[I]:[MacroI]:[Cat]:[Lig]	Обозначение
Поли- <i>N</i> -ИПААм	200:1:1:2	№ 1
Поли-(<i>N</i> -ИПААм-б-ГМА)	50:1:1:2	№ 2
Поли-(<i>N</i> -ИПААм-б-ГМА)	100:1:1:2	№ 3

Синтез поли-*N*-ИПААм

Поли-*N*-изопропилакриламид синтезировали методом живой радикальной полимеризации с переносом атома (ATRP) [14] с начальным соотношением компонентов мономер (M), инициатор (I), катализатор (Cat), лиганд (Lig) [M]:[I]:[Cat]:[Lig] = 200:1:1:2. Готовили раствор каталитического комплекса (0.0110 г, 0.075 ммоль CuBr и 0.0266 г, 0.15 ммоль ПМДЭТА) и мономера *N*-ИПААм (1.6974 г, 0.015 моль) в 15 мл дистиллированной воды, продували аргоном в течение 10–15 мин, затем добавляли инициатор этил-2-бромизобутират (0.0146 г, 0.075 ммоль). Полимеризацию проводили при комнатной температуре в течение 24 ч. Полимер выделяли путем нагрева реакционной смеси до 40°C. При этом поли-*N*-ИПААм выпал в осадок, который отделяли от раствора. Для удаления примесей катализатора и остаточного мономера осадок растворяли в холодной дистиллированной воде и снова подогревали до 40°C, процедуру повторяли 3–4 раза. Затем полимер лиофильно сушили.

Синтез блок-сополимера поли-(N-изопропилакриламид-б-глицидилметакрилат) (поли-(N-ИПААм-б-ГМА))

Блок-сополимеризацию также проводили методом ATRP [15]. Поли-*N*-изопропилакриламид с концевыми группами брома выступал в качестве макроинициатора (MacroI). Для синтеза блока ГМА использовалось различное содержание мономера, соотношение компонентов приведено в таблице. Например, каталитический комплекс (0.0034 г, 0.023 ммоль CuBr и 0.0080 г, 0.046 ммоль ПМДЭТА) и макроинициатор (0.3000 г) растворяли в 6 мл метилэтилкетона. Дегазацию осуществляли процессом «заморажи-

вание-продувка-оттаивание», затем добавляли мономер ГМА (0.1644 г, 1.15 ммоль) и повторяли процесс дегазации дважды. Полимеризация проводилась в шейкере при 70°C в течение 24 часов. Далее блок-сополимер высаживали в холодный гексан. Очистку от каталитической системы осуществляли трехкратным переосаждением. Затем блок-сополимер сушили при пониженном давлении при комнатной температуре в течение 20 ч.

Закрепление блок-сополимера поли-(N-ИПААм-б-ГМА) на поверхности алюминия

Закрепление блок-сополимера на поверхности проводили согласно схеме. Гидрокселирование поверхности алюминия производилось по методике, описанной ранее [11]. Закрепление проводили в 2% растворе блок-сополимера в метилэтилкетоне при 70°C в течение 24 часов. Далее пластинки отмывали в ацетоне, метилэтилкетоне и тетрагидрофуране; сушили под вакуумом в течение 15 часов при комнатной температуре.

Анализ строения синтезированных гомополимеров и блок-сополимеров проводили методом ЯМР-спектроскопии на ядрах ¹H и ¹³C с использованием ЯМР-спектрометра фирмы «Аджилент» 400 MHz. В качестве растворителя использовался дейтерированный хлороформ.

Молекулярную массу и молекулярно-массовое распределение полимеров определяли методом гель-проникающей хроматографии на установке (Knauer) с каскадом из двух колонок (Phenomenex Phenogel с размером пор 10³ и 10⁵ Å). В качестве детекторов использовали дифференциальный рефрактометр RI Detektor K-2301 и УФ-детектор UV Detektor K-2501. Элюентом служил тетрагидрофуран. Для калибровки

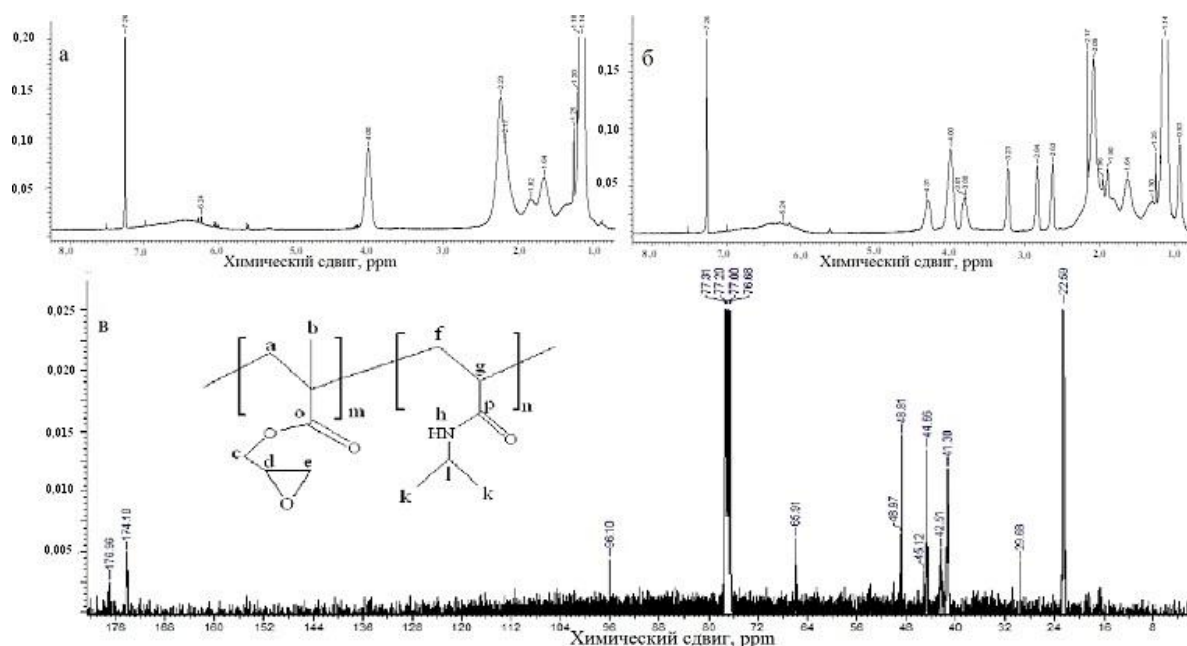


Рис. 1. Данные ЯМР-анализа: а – ^1H спектр для гомополимера поли-*N*-ИПААм; б – ^1H спектр для блок-сополимера поли-(*N*-ИПААм-*b*-ГМА) № 2; в – ^{13}C спектр для блок-сополимера поли-(*N*-ИПААм-*b*-ГМА) № 2

применяли узкодисперсные стандарты на основе ПММА производства Waters. Хроматографические данные интерпретировали с помощью программы ChomGate. Определение молекулярных масс поли-*N*-ИПААм проводили по универсальной калибровочной зависимости в соответствии с уравнением Марка–Куна–Хаувинка.

Анализ полимеров методом времяпролетной масс-спектрометрии MALDI-TOF проводили на приборе Bruker Microflex LT с азотным лазером (длина волны 337.1 нм) в линейном режиме. Калибровку спектрометра проводили по пикам $(\text{ПММА}+\text{Na})^+$ узкодисперсных стандартов ПММА (Waters, $M_n = 2.58$ и 8.2 кДа). Калибровочная зависимость аппроксимирована полиномом третьей степени. Интерпретацию экспериментальных данных проводили с помощью программного обеспечения Bruker flexControl и flexAnalysis. В качестве матрицы использовался *транс*-2-[3-(4-*трет*-бутилфенил)-2-метил-2-пропенилиден]малонитрил (DCTB). Приготовление пробы образцов проводили путем смешения в микропробирке 5 мкл раствора полимера (10 мг/мл), 10 мкл раствора матрицы (20 мг/мл) и 3 мкл трифторацетата натрия (5 мг/мл) в тетрагидрафуране. 2 мкл полученного раствора наносили на подложку из нержавеющей стали и проводили анализ.

Для изучения фазовых переходов синтезированных продуктов использовался метод дифференциальной сканирующей калориметрии на приборе NETZSCH DSC F1. Образцы исследовали в температурном интервале -20 – 150°C , скорость нагрева 10 К/мин, в атмосфере аргона с расходом 25 мл/мин.

Определения контактного угла смачивания модифицированных поверхностей алюминия проводили по описанной ранее методике [10].

Обсуждение результатов

Синтез полимеров и блок-сополимеров проводился методом живой радикальной полимеризации с переносом атома, поскольку он позволяет синтезировать полимеры с заданной молекулярной массой, узким молекулярно-массовым распределением и молекулярной архитектурой [16]. Важно отметить, что полимеры, полученные по методу ATRP, благодаря своей функциональности могут служить в качестве макроинициаторов для синтеза блок-сополимеров, а также участвовать в пост-полимеризационных модификациях.

Структуру блок-сополимеров подтверждали анализом ^1H и ^{13}C ЯМР-спектров (рис. 1) [17]. На спектрах ^1H блок-сополимеров присутствуют пики, характерные для обоих полимеров, отсутствуют пики двойных связей (6.257, 6.155, 5.602 м.д.). ЯМР-спектры синтезированных блок-сополимеров № 2 и № 3 практически идентичны, на рис. 1 (б, в) приведены данные на примере образца № 3. На спектрах ^1H блок-сополимеров № 2 и № 3 появились химические сдвиги, соответствующие полиглицидилметакрилату, δ_{H} (м.д.): а – 0.93; б – 1.9; с – 4.31, 3.8; д – 3.23; ф – 2.84, 2.63. Спектры, снятые на ядрах ^{13}C , показали наличие пиков, присущих эпоксициклам поли-ГМА и карбонильным группам

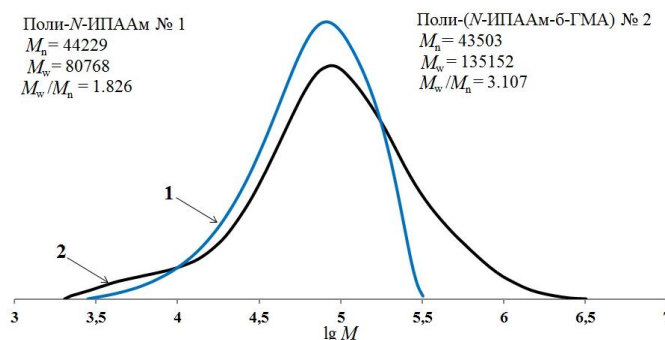


Рис. 2. Кривые молекулярно-массового распределения макроинициатора поли-N-ИПААм (1) и блок-сополимера поли-(N-ИПААм-6-ГМА) № 2 (2)

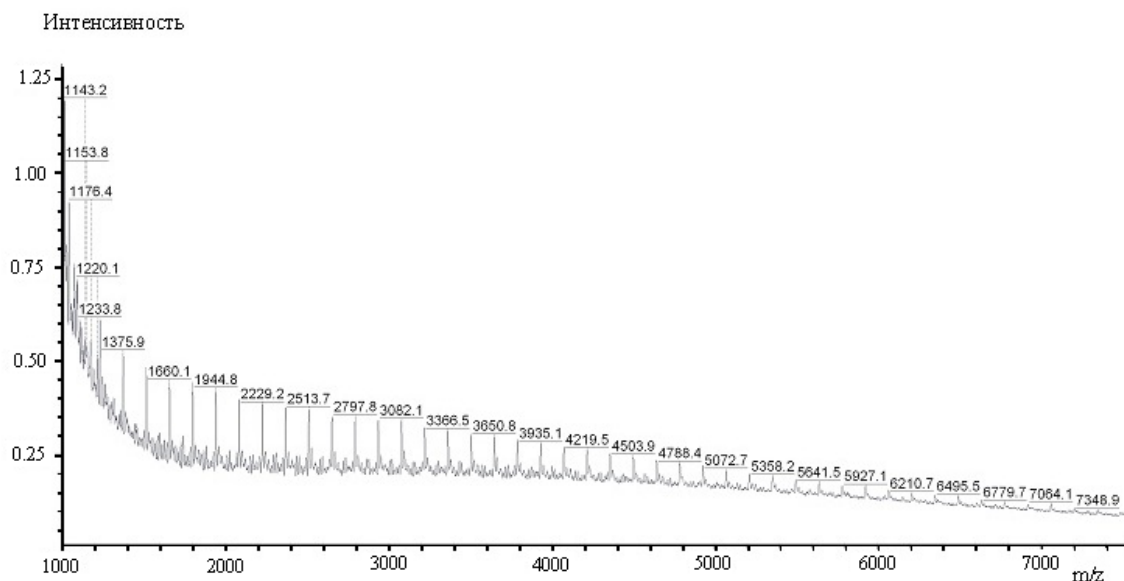


Рис. 3. Масс-спектр блок-сополимера поли-(N-ИПААм-6-ГМА) № 2

обоих блоков, δ_n (м.д.): с – 65.91; d – 48.81; e – 44.66; o – 176.96; p – 174.10.

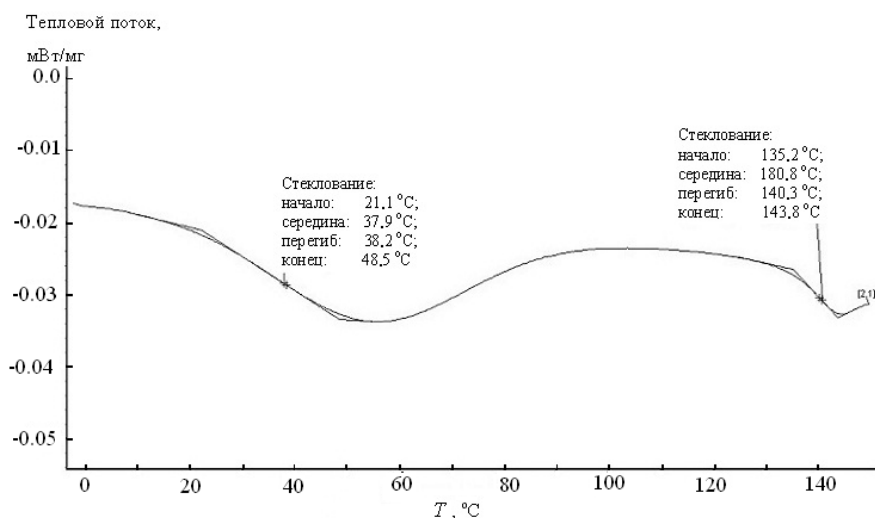
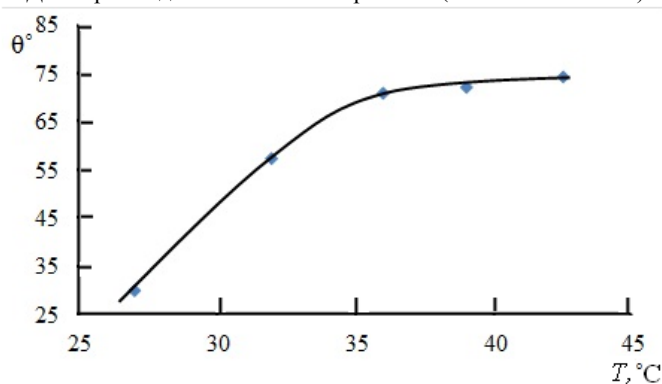
Средний выход блок-сополимеров составил 75%. Кривые молекулярно-массового распределения гомополимера и блок-сополимера представлены на рис. 2. Из их сравнения видно, что гомополимер поли-N-ИПААм обладает высокой молекулярной массой и относительно узкой полидисперсностью (кривая 1). Блок-сополимер поли-(N-ИПААм-6-ГМА) характеризуется большим значением молекулярной массы по сравнению с исходным макроинициатором. Наблюдается смещение кривой в высокомолекулярную область (кривая 2), сопровождающееся значительным увеличением полидисперсности. Это может быть объяснено образованием низкомолекулярной примеси гомополимера поли-ГМА. Данное предположение подтверждается также данными, полученными методом MALDI-TOF масс-спектрометрии (рис. 3). На зарегистрированном спектре виден сигнал от сополимера в виде широкого горба и возвышающиеся над ним отдельные пики, отличающиеся на молекулярную массу мономерного звена ГМА. По

виду спектра можно сказать, что изучаемый образец помимо блок-сополимера содержит примесь гомополимера поли-ГМА.

Образование гомополимера поли-ГМА наряду с блок-сополимером, возможно, объясняется параллельным протеканием свободнорадикальной полимеризации вследствие попадания кислорода в реакционную смесь.

Согласно термограммам ДСК (рис. 4) установлено, что исследуемый блок-сополимер № 2 имеет две температуры стеклования: 38.3°C и 140.8°C, характерные для блока поли-ГМА и блока поли-N-ИПААм соответственно, что согласуется с литературными данными для гомополимеров поли-ГМА (49.1°C) и поли-N-ИПААм (137°C) [18, 19]. Изменение температур стеклования можно объяснить взаимным влиянием блоков в сополимере. Значения температур стеклования получены с высокой воспроизводимостью (менее 1°C) после 3 последовательных циклов.

Модификация поверхности алюминия привитыми блок-сополимерами, содержащими термочувствительный блок поли-N-ИПААм, позволила получить покрытие с обратимой сма-

Рис. 4. ДСК-кривая для блок-сополимера поли-(*N*-ИПААм-б-ГМА) № 2Рис. 5. Зависимость краевого угла смачивания от температуры для поверхности алюминия, модифицированной блок-сополимером поли-(*N*-ИПААм-б-ГМА) № 3

чиваемостью в интервале температур 25–42°C. Лучшей термочувствительностью обладает поверхность, модифицированная блок-сополимером № 3, краевой угол смачивания в указанном интервале температур изменялся с 29° до 74° (рис. 5). Основной скачок значений угла смачивания происходит в пределах 29–35°C за счет конформационных изменений макромолекул блока поли-*N*-ИПААм. Образцы, модифицированные блок-сополимером № 2, имеют меньшую термочувствительность, значения контактного угла изменяются в пределах 51°–69° в том же интервале температур. Это может быть связано с присутствием в блок-сополимере примеси низкомолекулярного гомополимера поли-ГМА, конкурирующего на стадии прививки с целевым продуктом, что приводит к ухудшению термочувствительности.

Выводы

Таким образом, модификация поверхности алюминия блок-сополимерами на основе *N*-изопропилакриламида и глицидилметакрилата по методу «привитие к» позволяет получить

термочувствительное покрытие. Показано, что привитые блок-сополимеры поли-(*N*-ИПААм-б-ГМА) обеспечивают изменение контактного угла смачивания от 29° до 74° в интервале температур 25–42°C, следовательно, позволяют управлять лиофильными свойствами поверхности.

Коллектив авторов благодарит к.х.н., старшего преподавателя кафедры органической химии ННГУ Малышеву Юлию Борисовну за проведение исследований методом ЯМР-спектроскопии и к.х.н., доцента кафедры физической химии ННГУ Маркина Алексея Владимировича за исследования методом ДСК.

Работа выполнена при поддержке ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009–2013 годы (№№ 2012-1.4-12-000-1013-7374, 14.В37.21.2039).

Список литературы

1. Wool R.P. Polymer Interfaces: Structure and Strength. New York: Hanser/Gardner, 1995. 494 p.
2. Химия привитых поверхностных соединений / Под ред. Г.В. Лисичкина. М.: Физматлит, 2003. 592 с.

3. Бойнович Л.Б., Емельяненко А.М. // Успехи химии. 2008. Т. 77. С. 619–638.
4. Minko S. // Polymer Reviews. 2006. V. 46. P. 397–420.
5. Zdyrko B., Luzinov I. // Macromol. Rapid Commun. 2011. V. 32. P. 859–869.
6. Drelich J., Chibowski E., Meng D., Terpilowski K. // Soft Matter. 2011. V. 7. P. 9804–9828.
7. Bhushan B., Jung Y. // Progress in Materials Science. 2011. V. 56. P. 1–108.
8. Li C., Buurma N., Naq I., Turner C., Armes S. // Langmuir. 2005. V. 21. P. 11026–11033.
9. Sun T., Wang G., Feng L., Liu B., Ma Y., Jiang L., Zhu D. // Angew. Chem. Int. Ed. 2004. V. 43. P. 357–360.
10. Брюзгин Е.В., Лапшина А.С., Навроцкий А.В. // Журн. прикл. химии. 2009. Т. 82. № 12. С. 2065–2068.
11. Брюзгин Е.В., Такахаши К., Навроцкий А.В., Нишиде Х., Новаков И.А. // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2012. Т. 48. № 2. С. 164–170.
12. Hyakutake T., Navrotsky A.V., Morita K., Kato J., Sakaue H., Novakov I.A., Nishide H. // Polymer International. 2010. V. 59. Is. 10. P. 1436–1440.
13. Liu Y., Klep V., Zdyrko B., Luzinov I. // Langmuir. 2004. V. 20. P. 6710–6718.
14. Masci G., Giacomelli L., Crescenzi V. // Macromol. Rapid Commun. 2004. V. 25. P. 559–564.
15. Canamero P.F., De la Fuente J.L., Madruga E.L., Fernandez-Garcia M. // Chem. Phys. 2004. V. 205. P. 2221–2228.
16. Lena F., Matyjaszewski K. // Progr. Polym. Sci. 2010. V. 35. P. 959–1021.
17. Абдыев О.Б. // Высокомолек. соед. Б. 2011. Т. 53. № 5. С. 803–807.
18. Djouani F., Herbst F., Chehimi M., Benzarti K. // Construction and Building Materials. 2011. V. 25. P. 424–431.
19. Mano V., Silva M. // Materials Research. 2007. V. 10. № 2. P. 165–170.

SYNTHESIS OF THERMOSENSITIVE BLOCK COPOLYMERS BASED ON POLY(N-ISOPROPYLACRYLAMIDE) FOR MODIFICATION OF ALUMINUM SURFACE

V.V. Klimov, E.V. Bryuzgin, I.D. Grishin, A.V. Navrotsky, I.A. Novakov

Block copolymers based on *N*-isopropylacrylamide and glycidyl methacrylate have been synthesized by atom transfer radical polymerization. The chemical structure of the block copolymers has been confirmed by NMR spectroscopy and mass spectrometry. The block copolymers were used to modify aluminum surfaces by the «grafting to» method that allows one to control the hydrophilic properties over a wide range in the temperature interval 27–42°C.

Keywords: adaptive polymers, atom transfer radical polymerization, surface modification, «grafting to» method, poly(*N*-isopropylacrylamide), poly(glycidyl methacrylate).