

УДК 544.3.01 : 544.3.032.1 : 544.3.032.4 : 541.64

СИНТЕЗ И ОПРЕДЕЛЕНИЕ СТРУКТУРНЫХ ХАРАКТЕРИСТИК ПОЛИИМИДНЫХ ЩЕТОК С БОКОВЫМИ ЦЕПЯМИ ПОЛИ-ТРЕТ-БУТИЛМЕТАКРИЛАТА

Д.М. Ильгач, Н.В. Захарова, А.П. Филиппов, А.В. Якиманский

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт высокомолекулярных соединений Российской академии наук
г. Санкт-Петербург

Методом контролируемой радикальной полимеризации с переносом атома синтезирован привитой сополимер с полиимидной основной цепью и боковыми цепями поли-трет-бутилметакрилата. Его структура подтверждена методом ^1H ЯМР спектроскопии. Боковые цепи выделены путем щелочного гидролиза. Молекулярно-массовые характеристики привитых сополимеров, полиимидного макроинициатора и выделенных боковых цепей определены методами светорассеяния и ГПХ. Густота прививки боковых цепей z вычислена по данным конверсии мономера и мольного соотношения реагентов и по значениям молекулярных масс привитого сополимера и его компонентов.

Ключевые слова: *полиимидные щетки, поли-трет-бутилметакрилат, молекулярно-массовые характеристики, светорассеяние*

В последние десятилетия в полимерной химии активно развивается направление, связанное с синтезом и исследованием привитых сополимеров с хорошо определенной структурой [1 – 4]. Вследствие особой топологии и химической функциональности молекулярные щетки обладают уникальными свойствами, определяющими перспективность их использования в различных областях, например, для создания высокоактивных катализаторов с развитой поверхностью, нанореакторов, наноконтейнеров для целевой доставки лекарств, нанопористых мембран и т.д. [2 – 4].

Синтез полимерных щеток стал возможен благодаря развитию методов контролируемого синтеза, позволяющих получать узкодисперсные полимеры заданной молекулярной массы (ММ) с определенной функциональностью концевых групп [5; 6]. Получение новых полимерных мультицентровых инициаторов способствовало развитию химии полимеров сложной архитектуры [2; 3]. Большое число работ посвящено исследованию полимерных щеток, синтезированных методом контролируемой радикальной полимеризации с переносом атома (ATRP) на мультицентровых макроинициаторах карбоцепных полимеров, у которых боковые цепи при стопроцентной эффективности инициирования расположены на расстоянии одной σ связи [3; 4].

В данной работе мы использовали полиимидный (ПИ) макроинициатор [7], инициирующие группы которого находятся на расстоянии на порядок больше, чем в упомянутых выше макроинициаторах. Это открывает более широкие возможности управления конформацией макромолекул полимерных щеток в селективных растворителях вследствие существенного различия природы основной и боковых цепей. Цель работы – синтез привитых сополимеров ПИ-прив-ПТБМА с полиимидной основной цепью и с боковыми цепями поли-трет-бутилметакрилата (ПТБМА) и определение их молекулярно-массовых и структурных характеристик.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

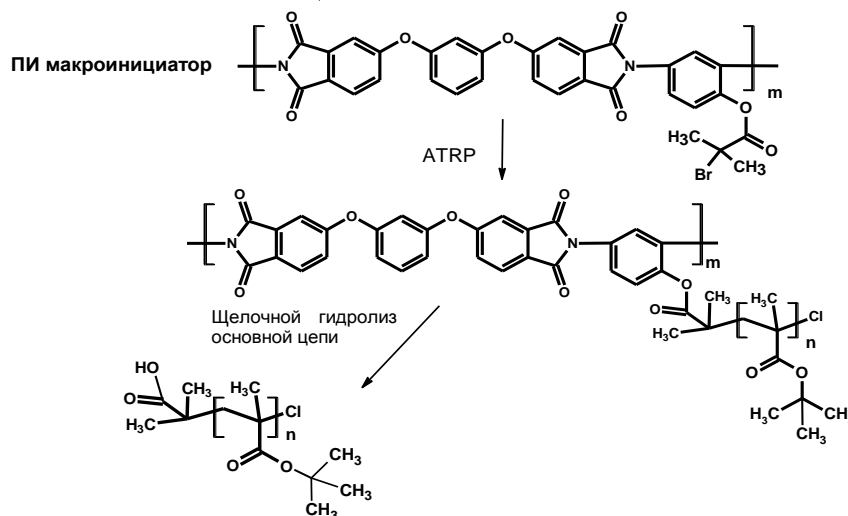
Использованный образец ПИ макроинициатора был синтезирован и исследован нами ранее [7]. Его ММ составляла $M_{\text{ПИ}} = 72000$ г/моль. Синтез сополимера ПИ-прив-ПТБМА описан в работе [8]. Для получения сополимера использовали следующее мольное соотношение – инициирующие группы: трет-бутилметакрилат : CuCl : лиганд 1,1',4,7,10,10'-гексаметилтриэтилентетрамин = 1 : 200 : 1 : 1.5. Температура синтеза 50°C , продолжительность реакции – 240 мин. Конверсию мономера определяли гравиметрически. Выделение боковых цепей ПТБМА проводили по методу, предложенному в работе [8]. Навеску привитого сополимера (0.1 г) растворяли в 15 мл ТГФ, затем добавляли 10 мл раствора KOH (5 масс.%) в метаноле. Реакционную смесь выдерживали 45 ч при 80°C . По окончании реакции продукт концентрировали и высаживали в воду, промывали осадителем, переосаждали из ТГФ и сушили при 50°C в вакууме.

ММ и гидродинамические характеристики ПИ-прив-ПТБМА были определены методами светорассеяния в разбавленных растворах в хлороформе (установка Photocor Complex (Photocor Instruments Inc., Россия). Эксперименты проводились при температуре 21°C . Молекулярно-массовые характеристики выделенных цепей ПТБМА были измерены методом ГПХ (Agilent-1200, элюент – ТГФ, стандарт – ПТБМА). Этим же методом исследована молекулярная щетка ПИ-прив-ПТБМА.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

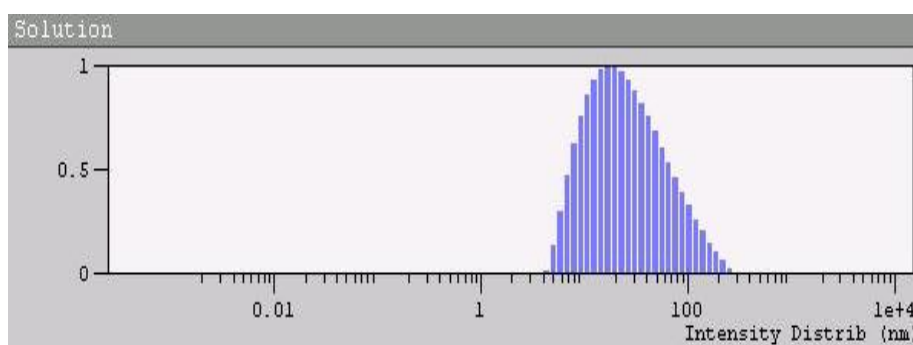
Схема синтеза ПИ-прив-ПТБМА и выделения ПТБМА приведена на рис. 1. Структуру сополимера подтверждали методом ^1H ЯМР спектроскопии. В спектре присутствуют сигналы ароматических протонов основной цепи при 6.5-8.5 м.д. и сигналы, соответствующие протонам боковой цепи: CH_3 - групп в области 0.5–1.1 м.д., CH_3 - трет-бутильных групп в области 1.3–1.5 м.д. По соотношению интегралов сигналов ос-

новой и боковой цепей оценили степень полимеризации боковых цепей $n = 37$ при их стопроцентной прививке. Однако низкая интенсивность сигналов основной цепи и уширенные сигналы свидетельствуют о невысокой точности этой оценки.



Р и с . 1. Схема синтеза привитого сополимера ПИ-прив-ПТБМА и выделения боковых ПТБМА цепей

Сополимер ПИ-прив-ПТБМА также был охарактеризован методом ГПХ. Хроматограмма была унимодальной, что свидетельствует об отсутствии примеси линейного полимера. Эти результаты находятся в соответствии с данными динамического светорассеяния. Как видно на рис. 2, распределение рассеивающих объектов по гидродинамическим размерам имеет один пик. Он достаточно широкий, что может говорить о высокой полидисперсности образца и качественно согласуется с данными ГПХ для макроинициатора, для которого фактор полидисперсности $PDI = 2.8$ [7]. Среднее значение гидродинамического радиуса макромолекул ПИ-прив-ПТБМА составляет $R_h = 16$ нм.



Р и с . 2. Распределение рассеивающих объектов по гидродинамическим размерам для ПИ-прив-ПТБМА в хлороформе при $c = 0.0081$ г/см³

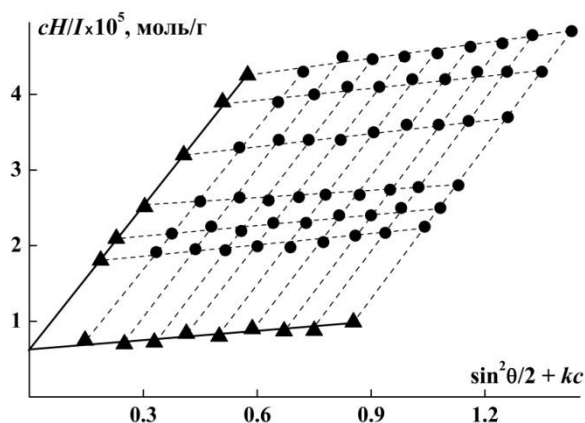


Рис. 3. Экстраполяция Зимма для ПИ-прив-ПТБМА в хлороформе

ММ образца исследованной полимерной щетки была определена с использованием данных светорассеяния путем двойной экстраполяции Зимма (рис. 3). Отметим, что хлороформ является термодинамически хорошим растворителем для сополимера ПИ-прив-ПТБМА (второй вириальный коэффициент $A_2 = 1.5 \times 10^{-4} \text{ см}^3 \text{ моль/г}^2$), несмотря на то, что для основной ПИ цепи это плохой растворитель [9]. Вероятно, растворимость привитого сополимера в хлороформе обеспечивается большим содержанием цепей ПТБМА, для которых данный растворитель является термодинамически хорошим. Средневесовая ММ исследованного образца ПИ-прив-ПТБМА $M_{\text{ПИ-ПТБМА}} = 1.6 \times 10^6 \text{ г/моль}$.

ММ боковых ПТБМА цепей, определенная методом ГПХ с использованием поли-трет-бутилметакрилатных стандартов, составила $M_{\text{б.ц.}} = 15.5 \times 10^3 \text{ г/моль}$, а их полидисперсность $PDI = 1.63$.

Густоту прививки боковых цепей z можно оценить двумя способами: (1) используя данные по конверсии мономера, мольному соотношению реагентов и ММ выделенных цепей ПТБМА; (2) сопоставляя экспериментальные значения ММ привитого сополимера, ПИ макроинициатора и боковых цепей.

Конверсия мономера составляла $k = 0.16$, а мольное соотношение иницирующие группы/мономер — $r = 1/200$. Соответственно, густоту прививки цепей ПТБМА можно вычислить по соотношению

$$z = k M_{0\text{-ПТБМА}} PDI / r M_{\text{б.ц.}}, \quad (1)$$

справедливой для метода АТРП [10]. $M_{0\text{-ПТБМА}} = 142 \text{ г/моль}$ — ММ мономерного звена ПТБМА. Соответственно, использование формулы (1) приводит к $z = 0.48$. Отметим, что близкое значение $z = 0.44$ было получено ранее для привитого ПИ с боковыми цепями полидиметиламиноэтилметакрилата [11]. Однако в работе [11] густота прививки z рассчитывалась по ММ компонентов привитого сополимера. Для исследован-

ной молекулярной щетки ПИ-прив-ПТБМА использованная в [11] формула будет иметь следующий вид:

$$z = \frac{M_{\text{ПИ-ПТБМА}} - M_{\text{ПИ}}}{m(M_{0\text{-ПИ}} + M_{\text{б.ц.}})}, \quad (2)$$

где $M_{0\text{-ПИ}} = 639$ г/моль – ММ мономерного звена ПИ и $m = M_{\text{ПИ}}/M_{0\text{-ПИ}}$ – степень полимеризации основной цепи.

Подставляя экспериментальные значения ММ привитого сополимера, ПИ макроинициатора и боковых цепей, получаем, что густота прививки боковых цепей $z = 0.78$, что заметно выше значения густоты прививки, вычисленного, исходя из условий синтеза и конверсии полимера. С другой стороны, это значение близко к z для привитых сополимеров с ПИ основной цепью и боковыми цепями полистирола [12] и полиметилметакрилата [13].

Понять причину расхождения величин z для ПИ-прив-ПТБМА, вычисленных по соотношениям (1) и (2), не представляется возможным. Этот вопрос требует дополнительных исследований на большем количестве образцов ПИ-прив-ПТБМА, полученных при разных условиях синтеза и различающихся по ММ как основной, так и боковой цепей.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (проект № 14-03-31809-мол_а).

Список литературы

1. Polymer Brushes / Ed. by Advincula R. C., Brittain W. J., Caster K. C., R  he J. Weinheim: Wiley. 2004. 483 p.
2. Zhang M., M  ller A.H.E. // J. Polym. Sci., Polym. Chem. 2005. V. 43. P. 3461.
3. Sheiko S.S., Sumerlin B.S., Matyjaszewski K. // Progr. Polym. Sci. 2008. V. 33. P. 759.
4. Lee H., Pietrasik J., Sheiko S.S., Matyjaszewski K. // Progr. Polym. Sci. 2010. V. 35. P. 24.
5. Controlled and living polymerizations / Ed. by M  ller A.H.E., Matyjaszewski K. Weinheim: Wiley, 2009. 612 p.
6. Matyjaszewski K. // Macromolecules. 2012. V. 45. P. 4015.
7. Tarabukina E., Amirova A., Belyaeva E., et al. // J. Macromol. Sci. Part B: Physics. 2013. V. 52. P. 1545.
8. Yakimansky A.V., Meleshko T.K., Ilgach D.M., et al. // J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem. 2013. V. 51. P. 4267.
9. Филиппов А.П., Беляева Е.В., Игнатъева А.В. и др. // Физико-химия полимеров: синтез, свойства и применение. Тверь: ТвГУ, 2013. Вып. 19. С. 236.
10. Якиманский А.В. // Высокомолек. соед. С. 2005. Т. 47. № 7. С. 1241.
11. Filippov A.P., Belyaeva E.V., Zakharova N.V., et al. // Colloid. Polym. Sci. 2015. V. 293. P. 555.
12. Filippov A.P., Belyaeva E.V., Meleshko T.K., Yakimansky A.V. // J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys. 2014. V. 52. P. 1539.
13. Krasova A., Simonova M., Tarabukina E., et al. // J. Macromol. Sci. Part B: Physics. (in press)

**SYNTHESIS AND STRUCTURAL CHARACTERISTICS
OF THE POLYIMIDE BRUSHES
WITH POLY-*tert*-BUTYLMETHACRYLATE SIDE CHAINS**

D.M. Ilgach, N.V. Zakharova, A.P. Filippov, A.V. Yakimansky

Institute of Macromolecular Compounds, Russian Academy of Sciences
St. Petersburg

Graft copolymer with polyimide backbone and poly-*tert*-butylmethacrylate side chains was synthesized by the method of ATRP. Copolymer structure was confirmed by ^1H NMR spectroscopy. Side chains were cleaved by alkaline hydrolysis. Molar mass characteristics of the graft copolymers, polyimide macroinitiator and cleaved side chains were determined using light scattering and GPC. Copolymer grafting density z was calculated using (i) monomer conversion, mole relations of the reagents and (ii) molar mass values of the graft copolymer and its components.

Keywords: *polyimide brush, poly-*tert*-butylmethacrylate, molar mass characteristics, light scattering*

Об авторах:

ИЛЬГАЧ Дмитрий Михайлович – кандидат химических наук, научный сотрудник ИВС РАН, e-mail: ilgach@yahoo.com

ЗАХАРОВА Наталья Владимировна – кандидат химических наук, научный сотрудник ИВС РАН, e-mail: na_zar@inbox.ru

ФИЛИППОВ Александр Павлович – доктор физико-математических наук, заведующий лабораторией молекулярной физики полимеров ИВС РАН, e-mail: afil@imc.macro.ru

ЯКИМАНСКИЙ Александр Вадимович – доктор химических наук, заведующий лабораторией синтеза полимерных наноматериалов и композиций для оптических сред ИВС РАН, e-mail: yakimansky@yahoo.com