

УДК 541.64:542.06:543.429.23:544.3.032.73

СИНТЕЗ ПОЛИИМИДНЫХ ЩЕТОК С БОКОВЫМИ ЦЕПЯМИ ПОЛИМЕТАКРИЛОВОЙ КИСЛОТЫ И АНАЛИЗ ВЛИЯНИЯ РАСТВОРИТЕЛЯ И pH НА РАЗМЕР ИХ ЧАСТИЦ

Д.М. Ильгач, В.А. Байгильдин, А.В. Якиманский

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

Методом контролируемой радикальной полимеризации синтезированы привитые сополимеры с полиимидной основной цепью и боковыми цепями полиэтоксипропилакрилата. Термически из них получены сополимеры с боковыми цепями полиметакриловой кислоты. Структура сополимеров подтверждена методом ^1H ЯМР спектроскопии. Найдено, что степень полимеризации боковых цепей сополимеров составляет 30 и 50 звеньев. Второй сополимер растворим в воде. Проанализированы размеры частиц этого сополимера в водных растворах NaCl при разных pH. Показано, что с уменьшением pH раствора размеры частиц увеличиваются из-за агрегации (от 7.5 до 24 нм). Также они увеличиваются при переходе от водных растворов к метанолу (25 нм) и при увеличении ММ сополимера.

***Ключевые слова:** полиимидные щетки, полиметакриловая кислота, размеры частиц в растворе.*

Развитие методов контролируемой радикальной полимеризации позволило синтезировать различные сложные полимерные системы с заданной архитектурой и функциональностью [1; 2]. Например, были получены так называемые «полимерные щетки», у которых высокая плотность прививки боковых цепей привитого сополимера приводит к образованию вытянутой конформации цепей [3; 4].

Описано большое разнообразие структур полимерных щеток [4; 5]. Интерес к ним можно объяснить возможностью управлять конформацией макромолекул полимерных щеток и способностью к структурированию, меняя природу растворителя, pH [6; 7], ионную силу и температуру раствора [8–11]. В этой связи наибольший интерес вызывают полимерные щетки с амфифильной природой цепей [5].

В своей работе мы к гидрофобной полиимидной (ПИ) основной цепи прививали цепи полиметакриловой кислоты. Такая архитектура привитого сополимера существенно отличается от хорошо изученных сополимеров с карбоцепной основной цепью [3] тем, что боковые цепи полиимидной щетки находятся на расстоянии на порядок выше одной сигма связи. Этот факт, как мы считаем, открывает более широкие воз-

возможности управления конформацией макромолекул полимерных щеток в селективных растворителях вследствие существенного различия природы основной и боковых цепей. Кроме того, такие сополимеры могут служить наноконтейнерами для больших молекул и комплексов [12].

Известно, что методом контролируемой радикальной полимеризации с переносом атома (ATRP) провести полимеризацию метакриловой кислоты нельзя из-за отравления катализатора [6; 7]. Поэтому мы сначала получили защищенную метакриловую кислоту – этоксиэтилметакрилат, полимер которого по сравнению с поли-трет-бутилметакрилатом легче превращается в кислоту путем нагревания в вакууме без необходимости кислотного катализа [13].

Цель работы – синтез полиимидных щеток (ПИ-прив-ПМАК) с боковыми цепями полиметакриловой кислоты (ПМАК) и определение размеров (гидродинамического радиуса) образуемых этими щетками структур в зависимости от pH водных растворов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез этоксиэтилметакрилата (ЭЭМА). К раствору, содержащему 114.9 мл (1.2 моль) этилвинилового эфира и 0.2 г (0.002 моль) фосфорной кислоты медленно при 0°C в атмосфере аргона прибавили 85.2 мл (1 моль) метакриловой кислоты. Реакционную смесь перемешивали при комнатной температуре 2 дня. Затем добавили $Mg_6Al_2(OH)_{16}CO_3$, чтобы связать катализатор, отфильтровали и перегнали при пониженном давлении. Для удаления небольшой примеси метакриловой кислоты раствор пропустили через основную Al_2O_3 [13].

Использованный образец ПИ макроинициатора был синтезирован по методике, описанной нами ранее [14]. $M_n=38000$, $M_w/M_n=2.1$.

Синтез полиимидной щетки с боковыми цепями этоксиэтилметакрилата (ПИ-прив-ПЭЭМА). В колбу Шленка объемом 25 мл, снабженную магнитной мешалкой, поместили 0.015 г ПИ макроинициатора и растворили в 4 мл N-метил-2-пирролидона. Добавили в колбу 9 мкл лиганда НМТЭТА. Колбу герметично закрыли резиновой септой и продували реакционную смесь аргоном в течение одного часа. Затем в колбу внесли 2.2 мг CuCl и предварительно продутый аргоном ЭЭМА (1.4 мл). Для полного освобождения от кислорода реакционную колбу как минимум трижды замораживали и вакуумировали, давали оттаять в вакууме. Затем колбу Шленка заполняли аргоном и термостатировали при 80°C в течение одного часа. После завершения полимеризации реакционную смесь быстро охлаждали, открывали на воздухе и разбавляли в 2 раза тетрагидрофураном. После окисления Cu(I) до Cu(II) раствор сополимера очищали от комплексов меди, пропуская его через колонку, заполненную нейтральной окисью алюминия. Далее раствор концентрировали на ротационном испарителе и полимер высаживали в смесь метано-

ла с водой (объемное соотношение 6:1). Осадок отфильтровывали, промывали осадителем, переосаждали из тетрагидрофурана и сушили в вакууме при 50°C трое суток. В процессе сушки в вакууме ЭЭМА превратился в ПМАК, т.е. получили полиимидную щетку ПИ-прив-ПМАК.

Спектры ^1H ЯМР записывали на спектрометре «Bruker AC-400» (400 МГц) в DMCO-d_6 или CDCl_3 . Молекулярно-массовые характеристики ПИ макроинициатора определяли на приборе Agilent 1260 Infinity Multi-Detector GPC/SEC System в ДМФА с LiBr при 60°C. Размеры структур, образующихся в растворах ПИ-прив-ПМАК определяли с помощью прибора Malvern Zetasizer Nano ZS при 25°C. Для этого готовили серию растворов 0.001 N NaCl объемом 20 мл с различным pH (от 2.3 до 10.1) и внесли в них по 5 мг образца сополимера. После растворения через 2 часа растворы отфильтровали и проводили измерения.

Параметр pH измеряли pH-метром с комбинированным электродом.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Полиимидные щетки ПИ-прив-ПЭЭМА и ПИ-прив-ПМАК получали по схеме, показанной на рис. 1. Для синтеза были выбраны условия, аналогичные изученной нами ранее полимеризации трет-бутилметакрилата на ПИ макроинициаторе [12]. При этом было использовано мольное отношение – иницирующие группы (In) : ЭЭМА = 1/200 и 1/400 при одинаковой концентрации мономера для получения привитых сополимеров с различной длиной боковых цепей при небольшой конверсии мономера. Это объясняется тем, что, как известно, при высоких конверсиях мономера существенный вклад начинают вносить реакции необратимого обрыва цепи. Поэтому при синтезе полимерных щеток обычно конверсия мономера не должна превышать 20% [3].

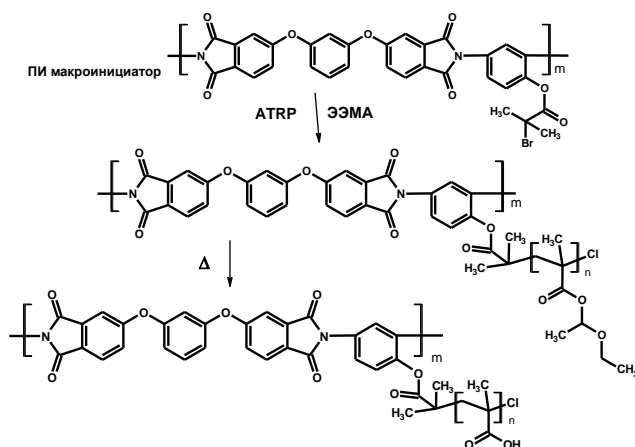


Рис. 1. Схема синтеза сополимера ПИ-прив-ПЭЭМА и ПИ-прив-ПМАК

Выделяли полимеры по стандартной методике. Однако оказалось, что при сушке сополимера ПИ-прив-ПЭЭМА при температуре 50°C в вакууме в течение трех суток, он полностью превратился в сополимер ПИ-прив-ПМАК, что подтверждается данными ЯМР ¹H спектроскопии (рис. 2).

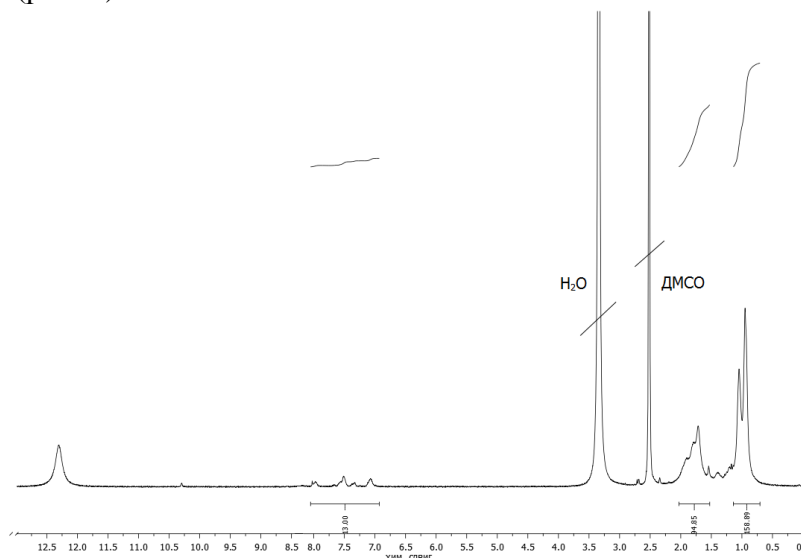


Рис. 2. ЯМР ¹H спектр сополимера ПИ-прив-ПМАК (Br2)

В ЯМР спектре (рис. 2) присутствуют сигналы ароматических протонов основной цепи при 7–8.2 м.д. и сигналы, соответствующие протонам боковой цепи: CH₃– групп в области 0.5–1.1 м.д., и CH₂– групп в области 1.5–2.2 м.д. По соотношению интегралов сигналов основной и боковой цепи оценили степень полимеризации боковой цепи – n при условии 100% эффективности инициирования. Точное определение ММ боковых цепей затруднено из-за проблем анализа ПМАК методом ГПХ. Данные по значениям n и молекулярной массе (ММ) ПИ-прив-ПМАК приведены в табл. 1. ММ сополимера оценили по значению степени полимеризации основной цепи – m и боковой цепи – n.

Таблица 1
Характеристики сополимеров ПИ-прив-ПМАК.

| Соотношение In : ЭЭМА | Образец | m* | n** | Конверсия M, %** | ММ ПИ-прив-ПМАК |
|-----------------------|---------|----|-----|------------------|-----------------|
| 1 : 200 | Br1 | 60 | 30 | 15 | 190000 |
| 1 : 400 | Br2 | | 50 | 12.5 | 300000 |

* m - степень полимеризации (см. рис. 1).

** по данным ЯМР спектроскопии

Различие в длине боковых цепей образцов Br1 и Br2 привело к тому, что сополимер с более длинной боковой цепью Br2 оказался растворим в воде, в отличие от сополимера Br1, который в воде не растворяется, только в метаноле.

Методом динамического светорассеяния были проанализированы размеры структур сополимера Br2 в водных растворах при различных рН и в метаноле, а также сополимера Br1 в метаноле. Для подавления агрегации использовали 0.001 N раствор NaCl. Результаты приведены в табл. 2.

Таблица 2

Средний гидродинамический диаметр частиц сополимеров ПИ-прив-ПМАК в водном растворе при разных рН и в метаноле

| Сополимер | рН р-ра* | рН р-ра с полимером | Гидродинамический диаметр частиц, нм |
|-----------|----------|---------------------|--------------------------------------|
| Br1 | 10.1 | 5.9 | 7.5 |
| | 8.3 | 4.75 | 13 |
| | 4.05 | 3.95 | 21 |
| | 2.3 | 2.5 | 24 |
| | Метанол | | 25 |
| Br2 | Метанол | | 13 |

* до внесения навески сополимера

Распределение частиц по гидродинамическим размерам имеет один пик. Он достаточно широкий, что может говорить о достаточно высокой полидисперсности сополимера ПИ-прив-ПМАК, которая определяется полидисперсностью макроинициатора $M_w/M_n = 2.1$. Из данных, приведенных в табл. 2, видно, что чем выше рН раствора, тем меньше размер образующихся частиц. Это, очевидно, является следствием отталкивания одноименно заряженных карбоксилат анионов, образующихся в щелочной среде. При этом видно, как сильно меняется рН раствора из-за взаимодействия щелочи с карбоксильными группами. В более кислой среде размеры частиц больше, вероятно, из-за образования агрегатов. Сопоставление размеров частиц сополимеров Br1 и Br2 в метаноле (табл. 2) показало их соответствие с ММ образцов (см. табл. 1): чем больше ММ, тем больше размер. Для нахождения причины различия в размерах частиц в воде и метаноле требуются дополнительные исследования.

Таким образом, сополимер ПИ-прив-ПМАК является рН-чувствительным. Размером его частиц в растворе можно управлять, меняя рН водного раствора, природу растворителя и длину боковых цепей. Работа выполнена при поддержке РФФИ (проект № 14-03-31809-мол_а).

Список литературы

1. Controlled and living polymerizations / Ed. by Müller A.H.E., Matyjaszewski K. Weinheim: Wiley. 2009. 612 p.
2. Matyjaszewski K. // *Macromolecules*. 2012. V. 45. P. 4015.
3. Zhang M., Müller A.H.E. // *J. Polym. Sci., Polym. Chem.* 2005. V. 43. P. 3461.
4. Sheiko S.S., Sumerlin B.S., Matyjaszewski K. // *Progr. Polym. Sci.* 2008. V. 33. P. 759.
5. Lee H., Pietrasik J., Sheiko S.S., Matyjaszewski K. // *Progr. Polym. Sci.* 2010. V. 35. P. 24.
6. Cheng G., Boeker A., Zhang M., Krausch G., Müller A.H.E. // *Macromolecules*. 2001. V. 34. P. 6883.
7. Zhang M., Breiner T., Mori H., Müller A.H.E. // *Polymer*. 2003. V. 44. P. 1449.
8. Pietrasik J., Sumerlin B.S., Lee R.Y., Matyjaszewski K. // *Macromol. Chem. Phys.* 2007. V. 208. P. 30.
9. Xu Y., Bolisetty S., Drechsler M., Fang B., Yuan J., Ballauff M., Müller A.H.E. // *Polymer*. 2008. V. 49. P. 3957.
10. Lee H-i., Pietrasik J., Matyjaszewski K. // *Macromolecules*. 2006. V. 39. P. 3914.
11. Hu D., Cheng Z., Zhu J., Zhu X. // *Polymer*. 2005. V. 46. P. 7563.
12. Yakimansky A.V., Meleshko T.K., Ilgach D.M., et al. // *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* 2013. V. 51. P. 4267.
13. Parnell A.J., Martin S.J., Dang C.C., et al. // *Polymer*. 2009. V. 50. P. 1005.
14. Мелешко Т.К., Ильгач Д.М., Богорад Н.Н. и др. // *Высокомолек. соед. Б.* 2010. Т. 52. С. 1840.

SYNTHESIS OF POLYIMIDE BRUSHES WITH POLYMETHACRYLIC ACID SIDE CHAINS AND ANALYSIS OF SOLVENT AND pH EFFECTS ON SIZES OF THEIR PARTICLES

D.M. Ilgach, V.A. Baygildin, A.V. Yakimansky

Institute of Macromolecular Compounds, Russian Academy of Sciences
Bolshoi pr. 31, St. Petersburg, 199004, Russia

Graft-copolymers with polyimide backbone and polyethoxyethylmethacrylate side chains were synthesized by the method of controlled atom transfer radical polymerization. They were thermally converted to copolymers with polymethacrylic acid side chains. The chemical structure of the obtained graft-copolymers was confirmed by ^1H NMR spectroscopy. It was found that for two studied samples of these graft-copolymers, the polymerization degree of polymethacrylic acid side chains was 30 and 50. The latter sample is water-soluble, and sizes of its particles in aqueous NaCl solutions are determined at different pH values. It is shown that sizes of particles grow from 7.5 nm to 24 nm with a decrease in pH due to aggregation. The particles sizes also grow upon either the transition from aqueous to methanol solutions (up to 25 nm) or an increase in the molecular weight.

Keywords: *polyimide brush, polymethacrylic acid, partical size in solution*

Об авторах:

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

БАЙГИЛЬДИН Вадим Азаматович – аспирант, инженер исследователь ИВС РАН, e-mail: sir-vadim21-07@yandex.ru

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