

ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ ПОЛИМЕРЫ

УДК 541.64:542.954:547.269

СИНТЕЗ ПОЛИЭФИР-ГРАФТ-ПОЛИОКСАЗОЛИНОВ НА ОСНОВЕ МАКРОИНИЦИАТОРОВ СУЛЬФОНИЛХЛОРИДНОГО ТИПА

© 2019 г. А. Б. Разина^а, А. В. Теньковцев^{а,*}

^аИнститут высокомолекулярных соединений Российской академии наук,
199004 Санкт-Петербург, Большой пр., 31, Россия

* e-mail: avt@hq.macro.ru

Поступила в редакцию 07.03.2019 г.

После доработки 03.04.2019 г.

Принята к публикации 11.04.2019 г.

На макроинициаторах сульфохлоридного типа методом катионной полимеризации 2-этил-2-оксазолина синтезированы гребнеобразные термочувствительные полимеры. Доказано, что полимеризация на мультисульфохлоридных инициаторах протекает в режиме “живых” цепей и позволяет получать полимеры с узким молекулярно-массовым распределением, в том числе без промежуточного выделения макроинициатора.

DOI: 10.1134/S2308113919040119

ВВЕДЕНИЕ

Полимерные щетки – класс сополимеров, состоящих из длинной основной цепи и часто привитых относительно коротких боковых фрагментов, обладают уникальной способностью сохранять вытянутую конформацию макромолекулы вследствие стерических требований, препятствующих сворачиванию основной цепи [1]. Среди полимеров такого типа наиболее интересны гетероструктуры, в которых основная и боковые цепи являются полимерами принципиально разной химической природы. Такое строение макромолекулы обеспечивает возможность сегрегирования ее фрагментов при растворении и, как следствие, образования супрамолекулярных наноструктур, получение которых для полимеров с другой архитектурой невозможно [2–4]. Особый интерес представляют щетки, гидрофильно-гидрофобный баланс которых обеспечивает способность полимера к обратимым фазовым переходам в водном растворе при повышении температуры. Учитывая способность цилиндрических щеток с гидрофильными боковыми цепями сольубилизировать низкомолекулярные соединения различной природы, подобная высокая чувствительность к внешним воздействиям может быть использована в биомедицинских и инженерных технологиях, например при создании систем доставки лекарств, сенсорных датчиков и темплатного синтеза наночастиц [5–7]. В настоящее время повышенный интерес вызывают цилиндрические щетки с регулярно, но относительно редко расположенными боковыми цепями, что дает

возможность изменять конформацию макромолекулы благодаря взаимодействию боковых цепей [8]. Описанные в литературе методы синтеза поликонденсационно-полимеризационных щеток полиэфирного [9] и полиимидного [10] типа с полиакрилатными и полиоксазолиновыми боковыми цепями основаны на получении мультицентровых макроинициаторов, расстояние между иницирующими группами в которых определяется строением основной цепи поликонденсационного полимера. При этом следует обратить внимание на следующий факт: предложенные пути синтеза привитых макромолекул указанного типа являются многостадийными процессами, что ограничивает возможность получения таких полимеров в мультиграммовых количествах. В настоящей работе описан синтетический подход, позволяющий синтезировать полиэфир-графт-полиоксазолины с использованием коммерчески доступных мономеров, в том числе в “one pot” режиме.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для синтеза полимеров использовали 5-хлорсульфонилизобутироилхлорид, полученный по известной методике [11]. 2-этил-2-оксазолин и 1,10-декандиол перегоняли над гидридом кальция в вакууме, ПЭГ 200 сушили над молекулярными ситами 4А, 2,2-бис-(4-оксифенил)пропан перекристаллизовывали из толуола. Растворители абсолютировали с использованием стандартных методик.

Спектры ЯМР ¹H получали на приборе “Bruker” AC400 (400 МГц) для растворов в хлоро-

форме. Диализ проводили с использованием диализных мешков ("CellaSep", "Orange Scientific") с MWCO 3500 D. Хроматографический анализ (определение молекулярных масс и коэффициентов полидисперсности) осуществляли на хроматографе "Shimadzu LC-20AD" с колонкой TSKgel G5000HHR (5 мкм, 7.8 × 300 мм, "TosohBioscience"), с использованием рефрактометрического детектора и детектора по светорассеянию. Подвижной фазой служил раствор LiBr (0.1 моль/л) в ДМФА при 60°C.

Получение поли-1,10-декаметилена-(5'-хлорсульфонил)изофталата

К раствору 3.01 г (0.01 моля) 5-хлорсульфонил-изофталатоилхлорида и 1.71 г (0.01 моля) 1,10-декандиола в 20 мл хлористого метилена, охлажденному до 0°C, при перемешивании в течение 15 мин добавляли 2 мл триэтиламина. Через 12 ч полиэфир осаждали метанолом, затем переосаждали из хлороформа в метанол и сушили до постоянной массы. Выход количественный.

ЯМР ^1H (CDCl_3 , δ_{H} , м.д.): 9.01 (1H, с Ar-H) 8.83 (2H, с Ar-H), 4.43 (2H, т, O-CH₂), 1.83 (квинт, 2H, O-CH₂-CH₂), 1.46–1.36 (16H, CH₂).

Макроинициаторы на основе бисфенола А и ПЭГ200 синтезировали аналогично.

Полимер II. ЯМР ^1H (CDCl_3 , δ_{H} , м.д.): 9.30 (1H, с Ar-H) 9.07 (2H, с Ar-H), 7.38, 7.35, 7.22, 7.19 (8H, АВ кв. Ar-H), 1.77 (6H, с, CH₃).

Полимер III. ЯМР ^1H (CDCl_3 , δ_{H} , м.д.): 8.48 (1H, с Ar-H), 8.40 (2H, с Ar-H), 4.55 (2H, т, COO-CH₂), 3.83 (т, 2H, O-CH₂-CH₂), 3.66–3.36 (8H, CH₂).

Полимеризация 2-этил-2-оксазолина с использованием поли-1,10-декаметилена-(5'-хлорсульфонил)изофталата в качестве инициатора

Ампулу с заданным количеством инициатора (около 200 мг, содержащего ~0.5 ммоль сульфохлоридных групп инициатора), соответствующее количество 2-этил-2-оксазолина (соотношение инициатор : мономер 1:50 по функциональным группам) и 3 мл дихлорэтана замораживали до -196°C, воздух удаляли в вакууме 0.1 мм рт. ст., затем смесь размораживали в атмосфере аргона. Цикл повторяли трижды, после чего ампулу запаяли и нагревали при 100°C в течение 120 ч. Далее ампулу вскрывали, добавляли 50%-ный водный этанол (1 мл) и выдерживали при комнатной температуре 24 ч. Растворитель удаляли в вакууме 0.1 мм рт. ст. при комнатной температуре. Полученный продукт растворяли в воде, подвергали диализу относительно воды в течение 24 ч и лиофильно сушили.

Полимер IV. ЯМР ^1H (CDCl_3 , δ_{H} , м.д.): 8.81 (шс., Ar-H), 8.66 (шс., Ar-H), 3.5 (шс.,

NHCH₂CH₂), 2.2–2.6 (шс., COCH₂CH₃), 1.89–1.35 (м, CH₂), 1.12 (шс., COCH₂CH₃).

Полимер V. ЯМР ^1H (DMCO-d_6 , δ_{H} , м.д.): 8.74 (шс., Ar-H), 8.66 (шс., Ar-H), 7.34 (м, Ar-H), 3.35 (шс., NHCH₂CH₂), 2.3 (шс., COCH₂CH₃), 1.79 (шс, CH₃), 1.12 (шс., COCH₂CH₃).

Полимер VI. ЯМР ^1H (CDCl_3 , δ_{H} , м.д.): 8.45 (1H, с Ar-H) 8.38 (2H, с Ar-H), 4.51 (т, COO-CH₂), 3.83 (т, O-CH₂-CH₂), 3.66–3.36 (CH₂).

Получение полиэфир-графт-поли-2-этилоксазина в режиме "one-pot"

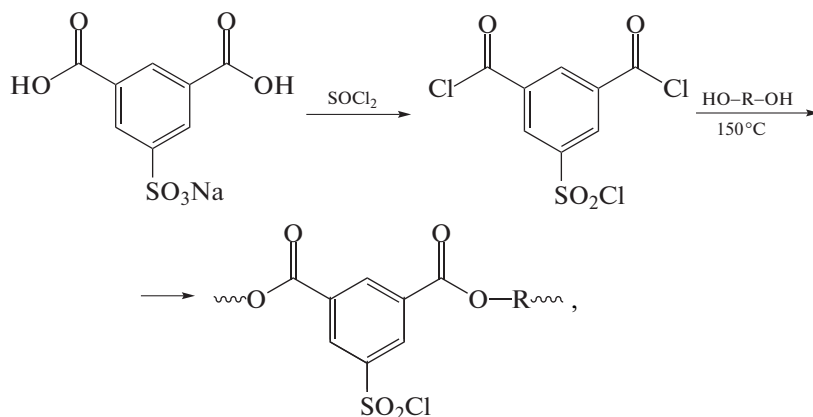
В пробирку, снабженную барботером для ввода инертного газа, поместили 0.30 г (1 ммоль) 5-хлорсульфонилизофталатоилхлорида, 0.17 г (1 ммоль) 1,10-декандиола и 1 мл 1,2-дихлорбензола. Смесь продули сухим аргоном в течение 15 мин, после чего, не прекращая ток инертного газа, нагревали в течение 2 ч при температуре 150°C. Раствор охладили до комнатной температуры, добавляли 3 мл 2-этил-2-оксазолина (30 ммоль), затем смесь нагревали в течение 72 ч при 100°C. Растворитель удаляли в вакууме 0.1 мм рт. ст. при комнатной температуре. Полученный продукт растворяли в воде, подвергали диализу относительно воды в течение 24 ч и лиофильно сушили. Выход 2.5 г (74%).

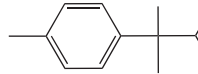
РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Как известно [12], реакционная способность хлорангидридной и сульфохлоридной групп по отношению к нуклеофилам, в частности гидроксильным и аминогруппам существенно различается. Так, например, константы скорости реакции 3-хлорсульфонилбензоилхлорида с алифатическими спиртами в условиях реакции акцепторной этерификации в присутствии триэтиламина отличаются более чем на 2 порядка, что позволяет селективно получать ароматические сложные эфиры с незатронутой сульфохлоридной функциональной группой. Данный факт дает возможность предположить, что при взаимодействии диолов с хлорангидридами ароматических дикарбоновых кислот, содержащих в качестве дополнительной функции сульфохлоридную группу, возможно получение полиэфиров с фрагментами SO₂Cl в основной цепи. Как было показано нами ранее [13, 14], сульфохлориды являются эффективными инициаторами катионной полимеризации оксазолинов, которая протекает в отсутствие необратимого обрыва цепи и позволяет получать термочувствительные градиентные и блок-сополимеры. В связи с этим можно полагать, что последовательные реакции 5-хлорсульфонилизофталатоилхлорида с диолом и 2-алкил-2-оксазолином дадут возможность получать полиэфир-графт-полиоксазолины, в том числе и без выделения макроинициаторов полиэфирного типа.

Синтез гибридных щеток проводили двумя альтернативными путями – с выделением и без выделения макроинициатора. В первом случае

полиэфиры с хлорсульфонильными группами в основной цепи получали в условиях акцепторной поликонденсации по схеме

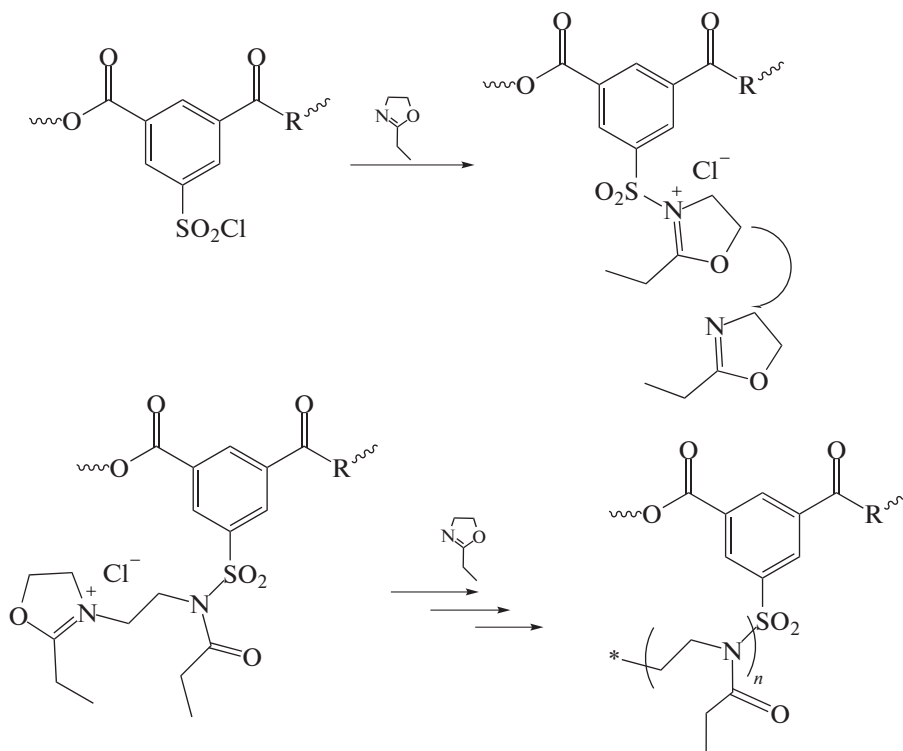


где R = (CH₂)₁₀ (I),  (II) и HO(CH₂CH₂O)_nH (M = 200) (III).

В качестве сомономеров использовали диолы различной химической природы: 1,10-декандиол, бисфенол А и ПЭГ 200. Растворителем служил хлористый метилен, а катализатором и акцептором хлористого водорода – триэтиламин. Применение вместо триэтиламина более слабого основания (пиридин), а также стерически затрудненного диизо-

пропилэтиламина, не привело к увеличению молекулярной массы полиэфира. Свойства полученных макроинициаторов приведены в табл. 1.

На следующем этапе с использованием полученных макроинициаторов методом катионной полимеризации с раскрытием цикла была получена серия полиэфир-графт-полиоксазолинов:



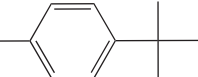
R = (CH₂)₁₀ (IV),  (V) и HO(CH₂CH₂O)_nH (M = 200) (VI).

Таблица 1. Молекулярно-массовые характеристики поли-*R*-5-хлорсульфонилофтальатов

Полимер	$M_w \times 10^{-3}$	\bar{D}
I	26	1.7
II	28	2.6
III	17	2.4

Сложные полиэфиры растворимы в небольшом числе растворителей (хлорированные углеводороды, CF_3COOH , *m*-крезол), что существенно ограничивает выбор среды для проведения полимеризации. Очевидно, что протонные кислоты непригодны для проведения катионной полимеризации. Хлорированные углеводороды являются для алкиленароматических макроинициаторов при комнатной температуре [15] близкими к θ -растворителям, т.е., скорее плохими, в то время как для ароматического полиэфира качество растворителя снижается еще больше. Общеизвестно, что в плохих растворителях реакции в цепях не могут обеспечить достаточной полноты прививки вследствие стерической недоступности значительной части функциональных групп. Термодинамическое качество растворителя, как правило, улучшается с повышением температуры. В связи с этим прививку полиоксазолиновых цепей проводили в среде дихлорэтана при 100°C.

Сульфонилогалогениды способны инициировать полимеризацию 2-алкил-2-оксазолинов, которая может протекать по механизму “живых” цепей или по механизму обрыв–реиницирование [16]. Критериями контролируемости процесса являются постоянство концентрации активных центров роста при отсутствии необратимого

обрыва цепей, а также линейная зависимость молекулярной массы от конверсии [17]. Анализ кинетических данных полимеризации 2-этил-2-оксазолина на полиэфире I указывает (рис. 1 и 2) на то, что в описываемом случае рост привитых цепей происходит в условиях, характерных для “живой” полимеризации.

Следует отметить, что скорость полимеризации 2-этил-2-оксазолина на макроинициаторе I оказалась выше скорости полимеризации на модельном соединении – тозилхлориде (рис. 2).

Указанный эффект наблюдался нами ранее при синтезе полиэфир-графт-полиоксазинов на макроинициаторах алкилгалогенидного типа [18] и был объяснен тем, что в случае привитого сополимера скорость роста цепи повышается в результате локального увеличения полярности среды. Это происходит из-за присутствия вблизи реакционного центра других полиоксазолиновых фрагментов, привитых к той же основной цепи.

Как известно [19], плотность прививки боковых цепей влияет на ряд важных физических характеристик гребнеобразных полимеров, в частности их жесткость и форму макромолекулы в растворе.

С целью определения молекулярно-массовых характеристик привитых цепей, а также плотности прививки, образцы полимеров были подвергнуты щелочному гидролизу в условиях, обеспечивающих количественное расщепление полиэфирной цепи: 1М раствор КОН в этилцеллозолье при 120°C в течение 10 мин [20]. В модельном эксперименте было установлено, что в аналогичных условиях поли-2-этил-2-оксазолин

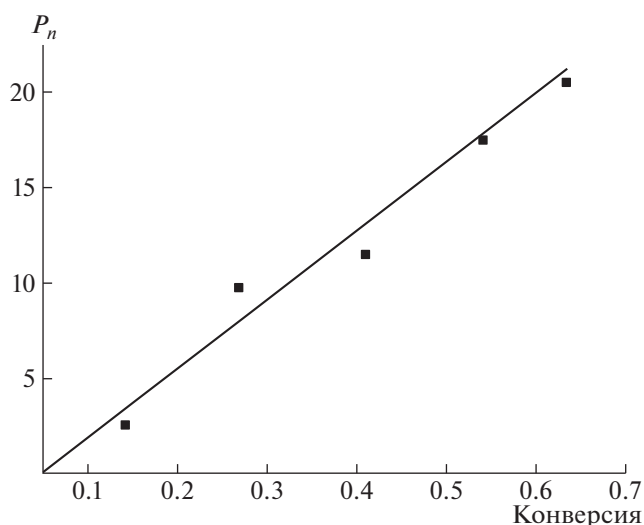
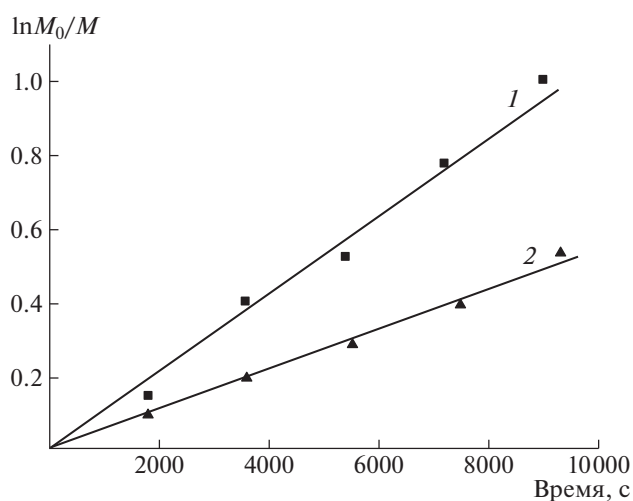
**Рис. 1.** Зависимость степени полимеризации привитых цепей полимера IV от конверсии.**Рис. 2.** Зависимость логарифма обратной конверсии 2-этил-2-оксазолина от времени при полимеризации с использованием в качестве инициатора полимера I (1) и 4-толуолсульфохлорида (2).

Таблица 2. Молекулярно-массовые характеристики щеток поли-2-этил-2-оксазолинов на основе 5-сульфоизофталевой кислоты (по данным ГПХ)

Полимер	Щетки		Привитые цепи		Плотность прививки
	$M_w \times 10^{-3}$	\bar{D}	M_w	\bar{D}	
IV	340	3.6	7.3	1.40	0.67
V	150	3.9	9.2	1.47	0.24
VI	160	4.0	3.0	1.37	0.62

устойчив как минимум в течение 1 ч. Свойства полученных полимеров приведены в табл. 2.

Плотность прививки боковых цепей находили из соотношения молекулярных масс основной и привитой цепей сополимера. В случае регулярного распределения иницирующих групп вдоль цепи макроинициатора плотность прививки определяется эффективностью иницирования полимеризации. Под этим параметром обычно понимают долю вступивших в реакцию иницирующих групп макроинициатора от общего числа иницирующих групп, которая рассчитывается как отношение теоретической ММ боковых цепей к экспериментально найденному значению [21, 22].

Как видно из приведенных данных, плотность прививки в случае полимера с полностью ароматической основной цепью существенно ниже по сравнению с алкиленароматическим полимером. Такое различие, вероятно, связано с ухудшением термодинамического качества растворителя при переходе от алкиленароматических к ароматическим макроинициаторам, что уменьшает стерическую доступность части сульфохлоридных

групп и соответственно плотность прививки оксазолиновых цепей.

Для упрощения процедуры синтеза полиэфир-графт-полиоксазолинов на примере получения IV нами была опробована методика синтеза целевого полимера в режиме “one pot”. Очевидно, что использование в данном случае методов акцепторной поликонденсации для получения макроинициатора невозможно. В связи с этим полимер I был синтезирован методом высокотемпературной безакцепторной поликонденсации в растворе. В качестве растворителя использовали 1,2-дихлорбензол. Поликонденсацию осуществляли в течение 3 ч при температуре 150°C, поскольку, как было установлено, при более высоких температурах происходит термическое разложение сульфохлоридных групп. По окончании поликонденсации в реакционную смесь добавили расчетное количество 2-этил-2-оксазолина и проводили полимеризацию при 100°C в течение 72 ч. В результате был получен гребнеобразный полиэфир-графт-поли-2-этил-2-оксазолин с $M_w = 49.5 \times 10^4$ и коэффициентом полидисперсности 3.45.

Водные растворы всех синтезированных гребнеобразных поли-2-этил-2-оксазолинов при повышении температуры претерпевают переход клубок—глобула, который сопровождается потерей растворимости полимера (рис. 3). При этом точка помутнения полученных растворов существенно зависит как от химической природы основной цепи, так и концентрации раствора. Детальное изучение термочувствительности описанных в настоящей работе полимеров, как и оптимизация условий синтеза привитых полимеров без выделения макроинициатора, является предметом исследований, проводящихся в настоящее время.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На основе 5-хлорсульфонилизобутирилхлорида в условиях акцепторно-каталитической поликонденсации в растворе получена серия полиэфиров, содержащих хлорсульфонильные группы в основной цепи. Синтезированные полимеры могут быть использованы в качестве макроинициаторов для синтеза полиэфир-графт-полиок-

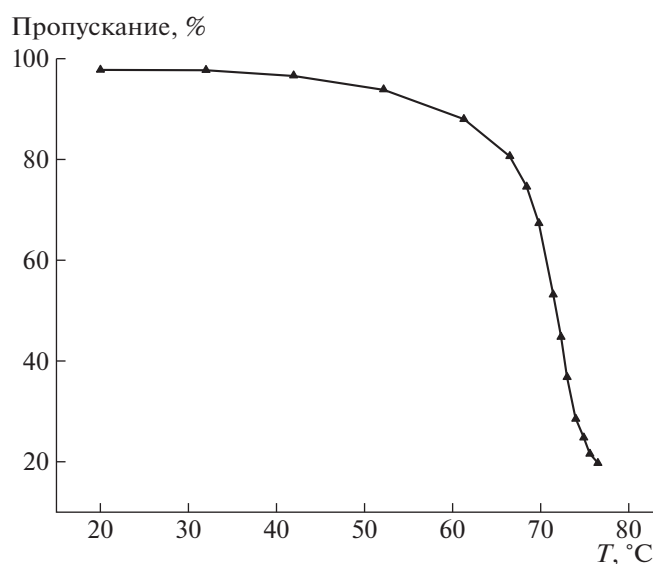


Рис. 3. Температурная зависимость пропускания ($\lambda = 650$ нм) 0.5%-ного водного раствора полимера IV.

сазолинов при катионной полимеризации с раскрытием цикла. Установлено, что полимеризация оксазолинов на синтезированных макроинициаторах протекает в режиме “живых” цепей. Показана принципиальная возможность получения цилиндрических полимерных щеток данного типа при проведении синтеза в режиме “one pot” при использовании высокотемпературной безцепторной поликонденсации для синтеза макроинициатора.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Правительства Российской Федерации для государственной поддержки научных исследований, проводимых под руководством ведущих ученых (договор № 14.W03.31.0022).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Sheiko S.S., Sumerlin B.S., Matyjaszewski K.* // Prog. Polym. Sci. 2008. V. 33. P.759.
2. *Zhanga M., Breinerb T., Moria H., Müller A.H.E.* // Polymer. 2003. V. 44. P. 1449.
3. *Zheng Z., Daniel A., Yu W., Weber B., Ling J., Müller A.H.E.* // Chem. Mater. 2013. V. 25. P. 4585.
4. *Yu-Su S.Y., Sheiko S.S., Lee H., Jakubowski W., Nese A., Matyjaszewski K., Anokhin D., Ivanov A.* // Macromolecules. 2009. V. 42. P. 09008.
5. *Du J.-Z., Tang L.-Ya., Song W.J., Shi Yu., Wang J.* // Biomacromolecules. 2009. V. 10. P. 2169.
6. *Müllner M., Yuan J., Weiss S., Walther A., Fortsch M., Drechsler M., Müller A.H.E.* // J. Am. Chem. Soc. 2010. V. 132. P. 16587.
7. *Zheng Z., Daniel A., Yu W., Weber B., Ling J., Müller A.H.E.* // Chem. Mater. 2013. V. 25. P. 4585.
8. *Wu D., Song X., Tang T., Zhao H.* // J. Polym. Sci., Polym. Chem. 2010. V. 48. P. 443.
9. *Kurlykin M.P., Bursian A.E., Tenkovtsev A.V.* // Polymer Science B. 2017. V. 59. № 2. P. 157.
10. *Meleshko T.K., Ivanov I.V., Kashina A.V., Bogorad N.N., Simonova M.A., Zakharova N.V., Filippov A.P., Yakimansky A.V.* // Polymer Science B. 2018. V. 60. № 1. P. 35.
11. *Navarro R., Pérez Perrino M., Gómez M., Reinecke H.* // Macromolecules. 2010. V. 43. P. 2377.
12. *Москвичев Ю.А., Тарасов А.В., Алов Е.М., Герасимов Н.П.* // Рос. хим. журн. 2005. Т. 49. С. 21.
13. *Kurlykin M.P., Razina A.B., Ten'kovtsev A.V.* // Polymer Science B. 2015. V. 57. № 5. P. 395.
14. *Blokhin A.N., Kurlykin M.P., Razina A.B., Dudkina M.M., Ten'kovtsev A.V.* // Polymer Science B. 2018. V. 60. № 4. P. 421.
15. *Kudryavtseva A.A., Kurlykin M.P., Tarabukina E.B., Ten'kovtsev A.V., Filippov A.P.* // Int. J. Polym. Analysis Charact. 2017. V. 22. V. 6. P. 526.
16. *Fijten M.W.M., Hoogenboom R., Schubert U.S.* // J. Polym. Sci., Polym. Chem. 2008. V. 46. P. 4804.
17. *Glassner M., Vergaelen M., Hoogenboom R.* // Polym. Int. 2018. V. 67. P. 32.
18. *Kurlykin M., Bursian A., Filippov A., Dudkina M., Tenkovtsev A.* // Macromol. Symp. 2017. V. 375. P. 1600162.
19. *Paturej J., Sheiko S.S., Panyukov S.* // Sci. Advances. 2016. V. 2. № 11. P. e1601478.
20. *Allen B.J., Elsea G.M., Keller K.P., Kinder H.D.* // Anal. Chem. 1977. V. 49. P. 741.
21. *Sumerlin B.S., Neugebauer D., Matyjaszewski K.* // Macromolecules. 2005. V. 38. P. 702.
22. *Meleshko T.K., Il'gach D.M., Bogorad N.N., Kukarkina N.V., Yakimansky A.V.* // Polymer Science B. 2014. V. 56. № 2. P. 118.