ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ. Серия Б, 2021, том 63, № 4, с. 251–257

\_\_\_\_\_ ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ \_\_\_\_\_ ПОЛИМЕРЫ

УДК 541(64+515):547.398

# СИНТЕЗ ПОЛИЭФИР-ГРАФТ-МЕТИЛМЕТАКРИЛАТА НА МАКРОИНИЦИАТОРЕ С ЛАТЕРАЛЬНЫМИ СУЛЬФОНИЛХЛОРИДНЫМИ ГРУППАМИ МЕТОДОМ РАДИКАЛЬНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ С ПЕРЕНОСОМ АТОМА

© 2021 г. Т. К. Мелешко<sup>*a*</sup>, А. Б. Разина<sup>*a*</sup>, Н. Н. Богорад<sup>*a*</sup>, М. П. Курлыкин<sup>*a*</sup>, А. В. Кашина<sup>*a*,\*</sup>, И. В. Гофман<sup>*a*</sup>, А. В. Теньковцев<sup>*a*</sup>, А. В. Якиманский<sup>*a*</sup>

<sup>а</sup> Институт высокомолекулярных соединений Российской академии наук 199004 Санкт-Петербург, Большой пр., 31, Россия \*e-mail: kashina.anna@mail.ru Поступила в редакцию 15.03.2021 г. После доработки 05.04.2021 г. Принята к публикации 20.04.2021 г.

С использованием методов поликонденсации и полимеризации получены новые полимерные щетки со сложноэфирной основной цепью и полиметилметакрилатными боковыми цепями. Инициирующими группами служили сульфонилхлоридные группы, латерально присоединенные к полиэфирной цепи. Боковые цепи ПММА прививали методом ATRP, применяя стратегию "прививки от" мультицентрового макроинициатора. Подобраны условия проведения изучаемых процессов полимеризации в контролируемом режиме и определены пути целенаправленного регулирования степени полимеризации метакрилатных блоков боковых цепей. На основе синтезированных сополимеров получены самонесущие пленки и изучены их физико-механические свойства.

DOI: 10.31857/S2308113921040070

Синтез и исследования разветвленных полимерных систем с хорошо определенной структурой, носящих название "полимерные щетки", активно развиваются в последнее десятилетие. Среди подобных систем можно выделить цилиндрические полимерные шетки – особый вид привитых сополимеров с регулярно привитыми узкодисперсными боковыми цепями, которые вызывают большой практический и теоретический интерес из-за их уникальных химических и физических свойств [1-3]. Такие полимеры представляют собой гребнеобразные сополимеры регулярного строения, состоящие из основной цепи и достаточно часто ковалентно присоединенных к ней узкодисперсных боковых цепей. Большая часть исследований в области макромолекулярных щеток сосредоточена на разработке методов синтеза и изучении свойств щеток с карбоцепными основной и боковыми цепями. Данных о синтезе щеток с основной цепью принципиально другой природы (полиэфирной, полиимидной) относительно мало [4, 5].

Привитые полимеры с длинной основной цепью, короткими боковыми цепями и высокой степенью прививки обладают уникальной способностью сохранять свою червеобразную конформацию [6]. При этом следует отметить, что значительное различие в природе основной цепи и карбоцепных боковых цепей обусловливает амфифильность гибридных щеток из-за селективности компонентов по отношению к растворителям разной природы. Подобная структурная особенность приводит к сегрегации фрагментов привитого полимера в растворе и формированию супрамолекулярных структур, которые не могут быть получены для полимеров с другой архитектурой [7–10]. Помимо этого для таких щеток характерна существенно более редкая по сравнению с карбоцепными молекулярными щетками прививка боковых цепей, что допускает значительно более выраженную конформационную свободу как основной, так и боковых цепей. Перечисленные особенности делают гибридные щетки интересными объектами не только для фундаментальных исследований, но и для различных практических приложений [11–14]. Так, привитые сополимеры с полиимидной основной цепью и боковыми цепями ПММА были использованы для формования наноразмерных гомополимерных и композитных пленок Лэнгмюра-Блодже, перспективных для использования в современных электронных приборах [15]. Они показали себя как перспективные допирующие агенты для промышленно выпускаемых полиме-

### МЕЛЕШКО и др.

Инициатор	Состав реакционной смеси SO <sub>2</sub> Cl* : CuCl : dNbpy : MMA	Растворитель	T, °C	Время, ч	Конверсия, %
Ι	1:1:1.5:200	Хлорбензол	50	20	35
II	1:2:3:200	ΤΓΦ	70	3	16
	1:1:1.5:200	ΤΓΦ	70	15	23
	1:1:1.5:200	Хлорбензол	90	23	46
	1:1:1.5:200	Хлорбензол	90	6	15
	1:1:1.5:200	ДМФА	90	24	27

Таблица 1. Условия проведения полимеризации ПММА на макроинициаторах I, II

\* SO<sub>2</sub>Cl показывает наличие в макроинициаторе сульфохлоридных групп.

ров в процессе создания композиционных полимерных мембран для процессов первапорации и газоразделения [16, 17]. Привитые сополиимиды с боковыми цепями гидрофильной полиметакриловой кислоты (ПИ-*прив*-ПМАК) были использованы как солюбилизирующие наноконтейнеры для агентов фотодинамической тераностики на основе цианопорфиразинов [18, 19]. Молекулярные щетки с боковыми цепями поли-N,N-диметиламиноэтилметакрилата (ПИ-*прив*-ПДМАЭМА) были апробированы в качестве нанореакторов и стабилизирующих агентов для темплатного синтеза композиционных структур, содержащих наночастицы серебра [20].

В настоящее время метод радикальной полимеризации с переносом атома (ATRP) является наиболее часто применяемым подходом для контролируемого синтеза макромолекулярных щеток путем полимеризации мономера на мультицентровом макроинициаторе, который получают введением инициирующих ATRP групп в его повторяющиеся звенья.

Ранее нами были предложены методы синтеза полиэфир(полиамид)-графт-полиоксазолинов, основанные на использовании макроинициатора полиэфирного (полиамидного) типа, содержаще-го сульфонилхлоридные группы [21, 22].

Как известно, сульфонилхлоридные группы могут выступать в качестве инициирующих при проведении полимеризации методом ATRP [23–25].

В связи с этим представляло интерес исследовать возможность применения такого макроинициатора с латеральными сульфонил-хлоридными группами для получения также привитых карбоцепных сополимеров методом ATRP.

Настоящая работа посвящена исследованию данного вопроса.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Макроинициаторы, использованные в настоящей работе, получали по известным методикам [26]. Метилметакрилат (**MMA**) (99%, "Aldrich") перед применением дважды перегоняли в вакууме. CuCl (≥99%, "Aldrich") очищали от примесей Cu(II) выдерживанием в ледяной уксусной кислоте, отфильтровывали, промывали метанолом (х.ч., "Вектон") и сушили в вакууме при 35–40°С в течение недели. ТГФ (х.ч., "Вектон") сушили гидридом кальция и перегоняли. 4,4'-динонил-2,2'-бипиридин (**dNbpy**) (97%, "Aldrich"), 2-этилгексаноат Sn II (~95%, "Aldrich"), ДМФА и хлорбензол (99%, "Aldrich") сушили над гидридом кальция, перегоняли в вакууме.

#### Синтез привитых сополимеров

В колбу Шленка объемом 25 мл. снабженную магнитной мешалкой. помешали навески макроинициатора и 4,4'-динонил-2,2'-бипиридина в количествах, приведенных в табл. 1. Колбу герметично закрывали резиновой септой, вакуумировали в течение 10 мин и заполняли аргоном. Затем в колбу вносили с помощью шприца растворитель и ММА, смесь перемешивали до полного растворения порошка. После этого проводили три цикла замораживание-вакуумирование-размораживание (вакуумирование в течение 15 мин), затем заполняли колбу аргоном. Потом вскрывали септу и добавляли в токе аргона CuCl, после чего колбу вновь закрывали септой, проводили еще три цикла замораживание-вакуумирование-размораживание (вакуумирование в течение 15 мин) реакционной смеси и заполняли колбу аргоном и термостатировали в масляной бане, помещенной на магнитной мешалке с регулятором температуры, в условиях приведенных в табл. 1.

После заданной продолжительности полимеризации реакционную смесь быстро охлаждали до комнатной температуры и, вскрыв септу, разбавляли равным объемом ТГФ. Полученный раствор очищали от соединений меди фильтрованием через колонку, заполненную  $Al_2O_3$ . Растворитель удаляли в вакууме, затем полимер переосаждали из ТГФ в метанол. Осадок отфильтровывали, промывали метанолом и сушили в вакууме при 50°C до постоянной массы.

#### Приготовление пленок

Для приготовления пленок образцов сополиимидов использовали формовочные растворы в хлороформе или в ТГФ (c = 8-12 мас. %). Пленки получали методом полива предварительно отфильтрованных и дегазированных формовочных растворов на стеклянную подложку с последующей сушкой путем испарения растворителя в специальной камере при повышенной температуре и кондиционированием в вакууме при комнатной температуре в течение недели.

## Методы исследования

Спектры ЯМР <sup>1</sup>Н регистрировали на приборе "Bruker" AC400 (400 МГц) для растворов в дейтерированном хлороформе. Хроматографический анализ (определение молекулярных масс и коэффициентов полидисперсности) проводили на хроматографическом комплексе "Agilent-1260 Infinity", оборудованном двумя колонками с сорбентом PLgel MIXED-C (размер колонок  $7.5 \times 300$  мм, размер частиц 5 мкм). Режим элюирования изократический, элюент – ДМФА, содержащий 0.1 моль/л LiBr (скорость потока 1 мл/мин при 50°С). При хроматографировании использовали комбинацию рефрактометрического и вискозиметрического детектора с детектором по светорассеянию (так называемое "тройное" детектирование). ММ оценивали, не применяя калибровку. ИК-спектры регистрировали на спектрофотометре "Shimadzu IR Affinity-1S" в режиме многократного нарушенного полного внутреннего отражения с разрешением 4 см<sup>-1</sup>, число сканов -30.

Механические характеристики образцов пленок определяли при комнатной температуре в режиме одноосного растяжения с помощью универсальной испытательной установки "AG-100 kN X Plus" ("Shimadzu Corp.", Japan). Испытания пленочных образцов с размерами рабочей части  $20 \times 2$  мм проводили со скоростью растяжения 10 мм/мин. В процессе испытаний находили модуль упругости *E*, прочность  $\sigma_p$  и предельную деформацию до разрушения  $\varepsilon_p$ .

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Хлорсульфонильная группа, несмотря на простоту введения в различные низкомолекулярные и полимерные структуры, достаточно редко применяется в качестве инициирующей для проведения катионной и радикальной полимеризаций. Как было показано нами ранее [26], использование различной реакционной способности сульфохлоридной и хлорангидридной групп в условиях безакцепторной поликонденсации, позволяет получать полиэфиры с латеральной сульфонилхлоридной группой и применять их как макроинициаторы катионной полимеризации оксазолинов. Кроме того, потенциальная пригодность таких полиэфиров выступать в качестве макроинициаторов радикальной полимеризации позволила бы получать аналогичные привитые сополимеры с лучами полиакрилатного типа.

Было установлено, что полиэфиры, синтезированные поликонденсацией дихлорангидрида 5-хлорсульфонилизофталевой кислоты с диолами являются инициаторами радикальной полимеризации MMA в условиях ATRP-процесса



(*n* = 3 (I,III) и 10 (II, IV)).

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ. Серия Б том 63 № 4 2021



Рис. 1. Спектры ЯМР<sup>1</sup>Н макроинициатора II (1) и полученной на нем полимерной щетки IV (2). CDCl<sub>3</sub>.

В связи с этим нами был проведен поиск оптимальных условий получения привитых сополимеров с полиэфирной основной цепью и боковыми цепями полиметилметакрилата (ПЭФ-прив-ПММА), который включал варьирование условий проведения прививочной полимеризации: растворителя, температуры и количества катализатора процесса (табл. 1). Макроинициаторами служили полиэфиры I и II, различающиеся длиной алифатического спейсера, что позволило в три раза изменять плотность прививки боковых цепей. Было установлено, что гомогенные условия полимеризации обеспечивало проведение ATRP в среде ТГФ, ДМФА или хлорбензола. Наиболее подходящими условиями прививки боковых цепей ПММА к полиэфирам I и II являются температура 50-90°С и использование хлорбензола в качестве растворителя. При этом оптимальное соотношение мономер : растворитель составило 2 : 1, если катализатором полимеризации служил комплекс CuCl/4,4'-динонил-2,2'-бипиридин.

Выделенные полимерные продукты анализировали методами ЯМР <sup>1</sup>Н, ИК-спектроскопии и ЭЖХ, конверсию мономера определяли гравиметрически. В спектре ЯМР <sup>1</sup>Н макроинициатора II (рис. 1) наблюдались сигналы ароматических протонов в области 8.5—9.0 м.д. и сигналы при 7.4 м.д., соответствующие двум ароматическим протонам в *орто*-положении к сульфогруппе. При 4.4 и 3.8 м.д. видны сигналы протонов метиленовых групп, соседствующих с карбоксилатной и алкоксильной группами соответственно. Сигналы остальных восьми метиленовых групп перекрываются, образуя два мультиплета в диапазоне 1.25-1.5 и 1.7-1.9 м.д. В спектре ЯМР продуктов полимеризации, полученных на макроинициаторе II, появились сигналы ПММА-блока: групп ОСН<sub>3</sub> при 3.5-3.7 м.д. и метильных групп при 0.7-1.1 м.д. Низкое содержание ароматических протонов основной цепи макроинициатора II по сравнению с числом протонов боковых цепей ПММА, очевидно, обусловило малую интенсивность (на уровне шума) сигналов этих протонов в спектре продуктов прививки.

Прививка цепей ПММА к макроинициатору II в ИК-спектре характеризовалась изменением вида полос в области  $2800-3000 \text{ см}^{-1}$  (за счет образования групп CH<sub>3</sub>) и 1730 см<sup>-1</sup> и появлением полос в области 1140 см<sup>-1</sup> (рис. 2). Соответствующие асимметричным и симметричным валентным колебаниям группы SO<sub>2</sub> полосы поглощения в области 1375–1340 и 1190–1160 см<sup>-1</sup>, имевшиеся в ИК-спектре макроинициатора, также практически не видны в спектре, очевидно, из-за малого относительного содержания сульфогрупп в конечном продукте.

В табл. 2 представлены молекулярно-массовые характеристики образцов макроиницииаторов I, II и продуктов полимеризации MMA на них, полученных в средах трех указанных выше растворителей. По данным ЭЖХ, продукты, полученные в ТГФ и ДМФА, имели мультимодальные хроматограммы, что свидетельствует о получении



Рис. 2. ИК-спектры макроинициатора II (I) и полученной на нем полимерной щетки IV (2).

смеси полимеров. Например, при проведении полимеризации в среде ДМФА хроматограмма продукта имела два отдельных пика (рис. 3, кривая 2). Молекулярные массы, отвечающие этим пикам, приведены в табл. 2. Более высокомолекулярный пик, очевидно, относится к привитому сополимеру, ММ которого выше ММ инициатора. Низкомолекулярный пик, соответствующий продукту с ММ ниже ММ инициатора, можно отнести к образованию линейного гомополимерного ПММА за счет передачи цепи на мономер в полярной среде ДМФА, поскольку данный продукт не детектируется при УФ-облучении в области поглощения ароматических фрагментов полиэфира. Хроматограммы продуктов, полученных в среде хлорбензола, имели симметричный мономодальный вид. ММ этих продуктов существенно превосходили ММ соответствующих инициаторов (табл. 2).

Инициатор	$M_n \times 10^{-3}$	Ð	Степень полимеризации боковых групп, рассчитанная по конверсии		Продукт ATRP			
				Растворитель	Пик	$M_n \times 10^{-3}$	Ð	Доля пика
Ι	19.8	1.6	73	Хлорбензол	1	167	1.24	_
II	18.8	1.6	50	Хлорбензол	1	273	1.7	_
				*	1	435	1.95	-
				ДМФА	1	85.7	1.46	65
				*	2	4.5	1.57	34
				τΓΦ	1	196	1.7	43
				*	2	16.5	1.03	57

Таблица 2. Молекулярно-массовые характеристики инициаторов I, II и продуктов полимеризации на них, полученные в условиях ATRP\*

\*Мольное соотношение  $SO_2Cl$ : CuCl: dNbpy: MMA = 1 : 1 : 1.5 : 200.



**Рис. 3.** Хроматограммы мультицентрового макроинициатора II (1) и продуктов ATRP на нем, полученные в среде ДМФА (2) и хлорбензола (3).

Образцы полимеров I и II были подвергнуты гидролизу в условиях, обеспечивающих полное разложение сложноэфирной цепочки [21]. ГПХ анализ полученных олигомеров ПММА, представляющих собой привитые цепи исходных привитых сополимеров показал, что их молекулярная масса составила  $30 \times 10^3$  для сополимера I и  $10 \times 10^3$  для сополимера II, что соответствует степени прививки 25 и 50%.

Образцы привитых сополимеров представляли собой хорошо растворимые в большинстве органических растворителей рассыпчатые белые порошки. Прозрачные самонесущие пленки сополимеров толщиной 30–50 мкм были получены формованием из растворов в ТГФ или хлороформе на стеклянную подложку. Следует отметить, что исходные полиэфиры и гомо-ПММА, отвечающие цепным компонентам IV, не способны образовывать столь тонкие самонесущие пленки. ПММА образует отделяемые без разрушения от подложки пленки при существенно большей их толщине (около 100 мкм). Деформационно-прочностные характеристики пленок образцов III и IV, имеющих одинаковую основную полиэфирную цепь, но различающихся длиной боковых цепей ПММА, приведены в табл. 3. Как видно, механические характеристики пленок несущественно зависят от длины боковых цепей. Пленки имели низкие значения предельной деформации до разрушения ( $\varepsilon_p$  на границе области хрупкого разрушения). Такой уровень механических характеристик характерен для пленок гомо-ПММА ( $\sigma_p = 20-30$  МПа,  $\varepsilon_p = 1.5-3.0\%$ , E = 2.0-2.4 ГПа), имеющих значительно большую толщину.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На основе макроинициаторов полиэфирного типа, содержащих латеральные сульфонильные группы, в условиях ATRP-процесса получена серия полиэфир—графт—ПММА. Определено влияние на ход полимеризации температуры, растворителя и других параметров процесса. Показано, что при использовании макроинициаторов сульфонилхлоридного типа оптимальным является применение хлорбензола в качестве растворите-

Таблица 3. Деформационно-прочностные свойства пленок III и IV

Инициатор	Растворитель	Толщина, мкм	<i>Е</i> , ГПа	<b>σ</b> <sub>p</sub> , МПа	$\epsilon_{\rm p},\%$
Ι	Хлороформ	35	$2.12\pm0.11$	49 ± 3	$5.4 \pm 0.4$
II	τγΦ	50	$1.76\pm0.22$	$38 \pm 4$	$4.9\pm0.4$
	Хлороформ	29	$2.70\pm0.17$	$41 \pm 4$	$3.9\pm0.4$
	τγΦ	38	$2.21\pm0.09$	$26 \pm 2$	$2.5\pm0.2$

ля. На основе синтезированных сополимеров получены самонесущие пленки и изучены их физико-механические свойства.

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. Polymer Brushes / Ed. by *R.C. Advincula, W.J. Brittain, K.C. Caster, Rühe J.* Weinheim: Wiley, 2004.
- 2. Zhang M., Müller A.H.E. // J. Polym. Sci., Polym. Chem. 2005. V. 43. P. 3461.
- Lee H., Pietrasik J., Sheiko S.S., Matyjaszewski K. // Progr. Polym. Sci. 2010. V. 35. P. 24.
- Yilmaz G., Toiserkani H., Demirkol D.O., Sakarya S., Timur S., Yagci Y., Torun L. // J. Polym. Sci., Polym. Chem. 2011. V. 49. P. 110.
- Fu G.D., Kang E.T., Neoh K.G., Lin C.C., Liaw D.J. // Macromolecules. 2005. V. 38. P. 7593.
- Sheiko S.S., Sumerlin B.S., Matyjaszewski K. // Prog. Polym. Sci. 2008. V. 33. P. 759.
- Zhang M., Breinerb T., Moria H., Müller A.H.E. // Polym. 2003. V. 44. P. 1449.
- Zheng Z., Daniel A., Yu W., Weber B., Ling J., Müller A.H.E. // Chem. Mater. 2013. V. 25. P. 4585.
- 9. Yu-Su S.Y., Sheiko S.S., Lee H., Jakubowski W., Nese A., Matyjaszewski K., Anokhin D., Ivanov A. // Macromolecules. 2009. V. 42. P. 9008.
- Muljajew I., Weber C., Nischang I., Schubert U.S. // Materials. 2018. V. 11. P. 528.
- Nakagawa Sh., Yoshie N. // Macromolecules. 2020. V. 53. P. 8131.
- Higaki Y., Kobayashi M., Hirai T., Takahara A. // Polymer. 2018. V. 50. P. 101.
- Mincheva R., Jasmani L., Josse T., Paint Y., Raquez J.-M., Gerbaux P., Eyley S., Thielemans W., Dubois P. // Biomacromolecules. 2016. V. 17. P. 3048.

- Lepoittevin B., Costa L., Pardoue S., Dragoe D., Mazerat S., Roger P. // J. Polym. Sci., Polym. Chem. 2016. V. 54. №. 17. P. 2689.
- Lomova M.V., Ivanov I.V., German S.V., Meleshko T.K., Pavlov A.M., Inozemtseva O.A., Antipina M.N., Yakimansky A.V., Sukhorukov G.B., Gorin D.A. // J. Polym. Res. 2015. V. 22. P. 202.
- Tian N.S., Meleshko T.K., Polotskaya G.A., Gofman I.V., Kashina A.V., Kukarkina N.V., Vlasova E.N., Zoolshoev Z.F., Yakimansky A.V. // Polym. Eng. Sci. 2020. V. 60. № 3. P. 481.
- Tian N.S., Meleshko T.K., Polotskaya G.A., Kashina A.V., Gofman I.V., Zoolshoev Z.F., Lavrentyev V.K., Pientka Z., Yakimansky A.V. // J. Appl. Polym. Sci. 2020. V. 137. P. e49543.
- Shilyagina N.Yu., Peskova N.N., Lermontova S.A., Brilkina A.A., Vodeneev V.A., Yakimansky A.V., Klapshina L.G., Balalaeva, I.V. // J. Biophotonics. 2017. V. 10. № 9. P. 1189.
- Ibragimova A.R., Mirgorodskaya A.B., Vasilieva E.A., Khairutdinova E.I., Meleshko T.K., Ivanov I.V., Yakimansky A.V., Nizameev I.R., Kadirov M.K., Zakharova L.Y. // Colloids Surf. A. 2017. V. 526. P. 20.
- Meleshko T.K., Ivanova A.S., Kashina A.V., Ivanov I.V., Nekrasova T.N., Zakharova N.V., Filippov A.P., Yakimansky A.V. // Polymer Science B. 2017. V. 59. № 6. P. 674.
- Blokhin A.N., Razina A.B., Kurlykin M.P., Kashina A.V., Tenkovtsev A.V. // Mendeleev Commun. 2020. V. 30. P. 799.
- 22. *Kurlykin M.P., Dudkina M.M., Ten'kovtsev A.V.* // Polymer Science B. 2021. V. 63. № 2. P. 103.
- Cuiping Li, Yan Shi, Zhifeng Fu // Polym. Int. 2006. V. 55. № 1. P. 25.
- 24. Wang J.-L., Grimaud T. Matyjaszewski K. // Macromolecules. 1997. V. 30. № 21. P. 6507.
- Barboiu B., Percec. V. // Macromolecules. 2001. V. 34. № 25. P. 8626.
- Razina A.B., Ten'kovtsev A.V. // Polymer Science B. 2019. V. 61. № 5. P. 589.
- 27. Allen B.J., Elsea G.M., Keller K.P., Kinder H.D. // Anal. Chem. 1977. V.49. P. 741.