

УДК 541.(64+515):539.199

СИНТЕЗ ПЕНТАБЛОК-СОПОЛИМЕРОВ СМЕШАННОЙ ЛИНЕЙНО-ЩЕТОЧНОЙ ТОПОЛОГИИ С ПОМОЩЬЮ РЕАКЦИЙ КОНТРОЛИРУЕМОЙ РАДИКАЛЬНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ И ПОЛИМЕРИЗАЦИИ С РАСКРЫТИЕМ ЦИКЛА

© 2019 г. А. В. Кашина^{а,*}, Т. К. Мелешко^а, Н. Н. Богорад^а,
М. А. Безрукова^а, А. В. Якиманский^а

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

* e-mail: kashina.anna@mail.ru

Поступила в редакцию 03.04.2019 г.

После доработки 25.04.2019 г.

Принята к публикации 15.05.2019 г.

Впервые с использованием методов контролируемой полимеризации с переносом атома и полимеризации с раскрытием цикла синтезированы симметричные пентаблок-сополимеры с центральным блоком, представляющим собой полимерную щетку с основной полиимидной цепью и боковыми цепями полиметилметакрилата, и периферийными линейными блок-сополимерами поли(ϵ -капролактона) с полиметилметакрилатом. Химическое строение полимеров доказано методом спектроскопии ЯМР ^1H . Методом мультidetекторной эксклюзионной жидкостной хроматографии определены молекулярно-массовые характеристики синтезированных пентаблок-сополимеров. Показано, что эти характеристики хорошо согласуются с абсолютными молекулярными массами, полученными методом седиментационно-диффузионного анализа.

DOI: 10.1134/S2308114719010096

ВВЕДЕНИЕ

Линейные трехкомпонентные сополимеры, включающие более трех термодинамически несовместимых блоков (т.е. блок-сополимеры типа ABCA, ABCBA [1], A(BC)_n или A(BC)_nBA [2]) привлекают большое внимание исследователей благодаря возможности формирования иерархически упорядоченных микроструктур в пленках и селективных растворителях [1–4]. К таким иерархически упорядоченным структурам относятся, в частности, мультисекционные мицеллы, образующиеся в растворах тройных блок-сополимеров типа ABC [5–14]. При этом топология таких мультисекционных сополимеров оказывает существенное влияние на морфологию образующихся иерархически упорядоченных структур [2]. Так, звездообразные тройные блок-сополимеры проявляют способность образовывать неконцентрические мультисекционные мицеллы, включая мицеллы типа “гамбургер”, сегментированные червеобразные мицеллы, наноструктурированные везикулы [15–21]. При этом реализация того или иного типа иерархически упорядоченной структуры зависит от соотношения длин сольвофобного и сольвофильного блоков, а также от способа их объединения в мультисекционный сополимерную структуру [15].

Таким образом, важной и актуальной задачей современной полимерной химии является синтез

мультисекционных сополимеров с контролируемой длиной и архитектурой каждого из блоков. Подходы к синтезу таких мультисекционных сополимеров весьма разнообразны [1]. Тройные блок-сополимеры могут быть получены путем последовательной полимеризации мономеров без выделения промежуточных продуктов (так называемые one-pot процессы) с использованием всех известных методов контролируемой анионной [22, 23], катионной [24] и радикальной полимеризации [25, 26].

В настоящее время в синтезе мультисекционных сополимеров все больше используются подходы, основанные на комбинации нескольких методов контролируемой полимеризации. Хотя такие подходы более дороги по сравнению с “one-pot” подходами, поскольку требуют выделения промежуточных продуктов и применения широкого ряда реагентов, катализаторов и растворителей, они открывают большие возможности варьирования химической структуры и архитектуры мультисекционных сополимеров. Например, комбинация методов полимеризации с раскрытием цикла (Ring-Opening Polymerization, **ROP**) и контролируемой радикальной полимеризации с обратной передачей цепи (Reversible Addition-Fragmentation Transfer Polymerization, **RAFT**) позволила синтезировать тройной сополимер молочной кислоты, N,N-диметилакриламида и стирола и

путем травления блока полилактида получить нанопористые гидрофобные пленки полистирола с гидрофильными порами, стенки которых выстланы поли(N,N-диметилакриламидом) [27]. С использованием комбинации методов контролируемой полимеризации с переносом атома (ATRP) и ROP были получены молекулярные щетки с основной цепью поли(ε-капролактона) (ПКЛ) и боковыми цепями полиметилметакрилата [28]. Следует отметить, что введение блоков ПКЛ в мультиблочные сополимеры представляет значительный интерес с точки зрения дальнейшего применения этих сополимеров, поскольку ПКЛ, как и полилактиды, подвергается щелочному [29] и плазменному [30] травлению и биодеградации.

Несомненный интерес представляет также сочетание в одной макромолекуле ковалентно связанных блоков с ярко выраженным различием природы, поскольку открывает возможность варьировать свойства сополимеров в широких пределах. К подобным структурам относятся сополимеры с сочетанием ароматических и алифатических блоков. Ранее с помощью полимеризации с раскрытием цикла на дифункциональных полиимидных макроинициаторах нами были получены двухкомпонентные линейные триблок-сополимеры ПКЛ–ПИ–ПКЛ с центральным полиимидным блоком и периферийными блоками ПКЛ [31]. В настоящей работе мы синтезировали новые трехкомпонентные пентаблок-сополимеры ПММА–блок–ПКЛ–блок–(ПИ–прив–ПММА)–блок–ПКЛ–блок–ПММА смешанной линейно-щеточной топологии с центральным блоком полиимидной щетки с боковыми цепями ПММА и периферийными блоками блок-сополимеров ПММА–блок–ПКЛ, используя сочетание метода ROP с контролируемой радикальной полимеризацией по механизму ATRP, применяемой нами ранее для получения широкого ряда молекулярных полиимидных щеток с боковыми цепями виниловых полимеров [32–49].

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Растворители

N-метил-2-пирролидон (МП) (98%, “Aldrich”), толуол (“ч. д. а.”, “Вектон”), ДМФА (“х. ч.”,

“Вектон”) сушили при нагревании с безводным гидридом кальция (99.9%, “Aldrich”), затем перегоняли под вакуумом. Дихлорметан (“х. ч.”, “Вектон”), ТГФ (“х. ч.”, “Вектон”), пиридин (≥99%, “Aldrich”) сушили над гидридом кальция и перегоняли. Бензол (“х. ч.”, “Вектон”) очищали по известной методике. Метанол (“х. ч.”, “Вектон”), петролейный эфир (“х. ч.”, “Вектон”) и уксусную кислоту (“х. ч.”, ледяная, “Вектон”) применяли без предварительной очистки. Приготовленные элюенты дополнительно фильтровали с помощью аппарата для фильтрования подвижной фазы (“Supelco”), оснащенного тефлоновой мембраной-фильтром.

Реагенты

2-Бром-изобутироилбромид (98%, “Aldrich”), LiBr (≥99%, “Aldrich”), m-аминофенол (98%, “Aldrich”) и n-аминофенилэтиловый спирт (98%, Aldrich) использовали без дополнительной очистки.

Мономеры

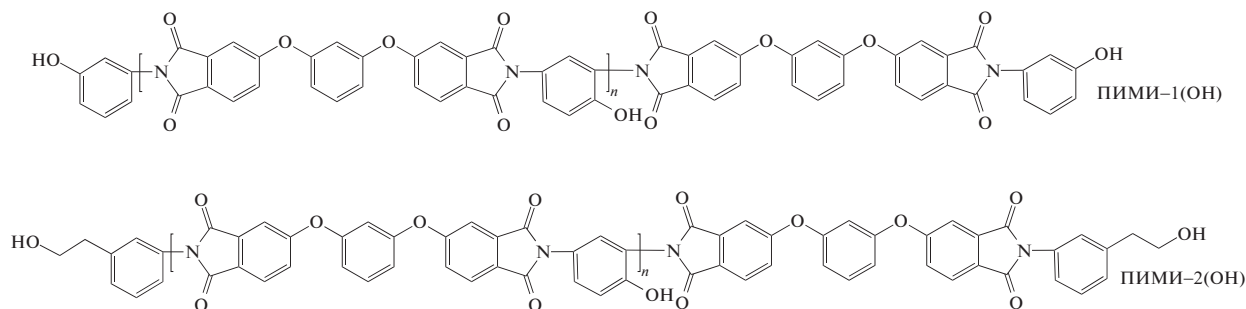
4,4'-(1,3-фенилен-диокси)-бисфталевый ангидрид (99%, “Ambinter Stock Screening Collections”) сушили при 140°C в вакууме. Дигидрохлорид 2,4-диаминофенола (98%, Lancaster), перед синтезом предварительно сушили при 100°C в вакууме. Метилметакрилат (ММА) (99%, “Aldrich”), ε-капролактон (КЛ) (99%, “Aldrich”) перед применением дважды перегоняли в вакууме.

Каталитические комплексы

CuCl (≥99%, “Aldrich”) очищали от примесей Cu(II) выдерживанием в ледяной уксусной кислоте (двое суток, периодически перемешивая). Порошок отфильтровывали, промывали метанолом (“х. ч.”, “Вектон”) и сушили в вакууме при 35–40°C в течение недели. 2,2'-Бипиридил (bpy) (≥99%, “Aldrich”) использовали без дополнительной очистки. 2-Этилгексаноат Sn (II) (92.5–100.0%, “Aldrich”) перегоняли в вакууме.

Синтез мультифункциональных полиимидных макроинициаторов ПИМИ-1(OH) и ПИМИ-2(OH)

Мультифункциональные полиимидные макроинициаторы ПИМИ-1(OH) и ПИМИ-2(OH)



синтезировали следующим образом.

Синтез ПИМИ(ОН) проводили по стандартной двустадийной схеме через первоначальное получение прекурсора — полиамидокислоты (ПАК) на основе 4,4'-(1,3-фенилен-диокси)-бисфталевого ангидрида и 2,4-диаминофенола и последующую высокотемпературную (180–195°C) дегидроциклизацию (имидизацию) ПАК в нативном растворе. Для введения в концевые звенья полимера гидроксильных групп часть диаминна заменяли гидроксилсодержащим моноамином (для получения ПИМИ-1(ОН) — *m*-аминофенол), для получения ПИМИ-2(ОН) *n*-аминофенилэтиловый спирт), сохраняя эквимольное соотношение ангидридных и аминных групп мономеров. Общая методика синтеза ПИМИ(ОН) включала приготовление раствора диаминна и моноамина в МП, внесение в инертной атмосфере (Ar) в полученный раствор диангидрида в виде мелкодисперсного порошка в три порции с интервалом 15 мин и перемешивание смеси в течение 40 ч для получения ПАК (концентрация раствора составляла 20%). Для получения ПИМИ(ОН) проводили высокотемпературную (180–195°C) дегидроциклизацию (имидизацию) ПАК в течение 4 ч, предварительно разбавив раствор ПАК до 5–7%. Выделяющуюся в ходе имидизации воду отгоняли в виде ее азеотропной смеси с толуолом, который предварительно вносили в раствор ПАК. После завершения имидизации раствор охлаждали до комнатной температуры, разбавляли ДМФА, полимерный продукт высаживали в метанол, отфильтровали и сушили при 50°C при пониженном давлении.

Синтез привитых пентаблок-сополимеров смешанной топологии ПММА–блок–ПКЛ–блок–(ПИ–прив–ПММА)–блок–ПКЛ–блок–ПММА

Синтез привитых пентаблок-сополимеров смешанной топологии проводили полимеризацией ММА методом АТРР на триблок-сополимерном макроинициаторе ПКЛ(Br)–блок–ПИ(Br)–блок–ПКЛ(Br), содержащем 2-бромизобутиратные группы в каждом повторяющемся звене центрального блока ПИ и в концевых звеньях периферийных блоков ПКЛ. Для получения такого макроинициатора на первой стадии на образцах макроинициатора ПИМИ(ОН) проводили полимеризацию ϵ -капролактона по методу ROP в массе или в растворе. Для расчета молекулярной массы звеньев макроинициатора, приходящихся на одну иницирующую группу, ММ использованного ПИМИ(ОН) делили на два. Типичный эксперимент состоял в следующем. В колбу Шленка объемом 25 мл, снабженную магнитной мешалкой вносили 0.0745 г (1.08×10^{-5} моль) ПИМИ(ОН), герметично закрывали резиновой септой, и затем в токе аргона вносили 1.2 мл (1.08×10^{-2} моль) ϵ -капролактона. Смесь термостатировали при

130°C с помощью масляной бани. После полного растворения ПИ в колбу в токе аргона с помощью механического микродозатора вносили 0.05 мл (1.52×10^{-4} моль) Sn(Oct)₂. Мольное соотношение ПИМИ(ОН) : КЛ составляло 1 : (300–1000). Sn(Oct)₂ брали из соотношения 5 мас. % по отношению к мономеру. При проведении реакции в растворе в МП одновременно с мономером в колбу вносили растворитель, объемное соотношение мономер : растворитель составляло 1 : 1. По завершении полимеризации реакционную смесь быстро охлаждали до комнатной температуры и, вскрыв септу, разбавляли хлористым метиленом. Полученный раствор пропускали через колонку с силикагелем для очистки продукта от примесей катализатора и мономера. Затем раствор концентрировали с помощью роторного испарителя и осаждали продукт в охлажденный петролейный эфир. Полимер сушили в вакууме при 30°C.

На второй стадии проводили этерификацию гидроксильных групп, чтобы функционализировать повторяющиеся и концевые звенья ОН триблок-сополимера 2-бром-изобутиратными группами. Условия реакции состояли в следующем. В 5%-ный раствор ПИМИ(ОН) в пиридине в токе аргона вносили иодид калия. Затем в полученный раствор, охлажденный до –2...0°C, вносили по каплям раствор 2-бромизобутироил бромид в бензоле при интенсивном перемешивании и охлаждении. Мольное соотношение приходящийся на одну группу ОН в концевом звене фрагмента ПИ : бромангидрид : иодид калия составляло 1 : 2 : 10. Реакционную смесь при охлаждении и перемешивании выдерживали в течение 4 ч, затем температуру повышали до комнатной, после чего фильтровали. Продукт реакции высаживали из фильтрата в метанол, осадок отфильтровывали и многократно промывали водой и этанолом. Выделенный полимер сушили в вакууме при 50°C.

Синтезированный триблок-сополимер использовали в качестве макроинициатора для проведения полимеризации ММА. Для полимеризации на производном ПИМИ-1(ОН) в колбу Шленка объемом 25 мл, снабженную магнитной мешалкой, помещали навеску макроинициатора (0.050 г) и 2,2'-бипиридина (0.020 г). Колбу герметично закрывали резиновой септой, вакуумировали в течение 10 мин и заполняли аргоном. Затем в колбу вносили с помощью шприца МП (6.8 мл) и ММА (3.18 мл), смесь перемешивали до полного растворения порошка. Затем проводили три цикла замораживание–вакуумирование–размораживание (вакуумирование в течение 15 мин), после чего заполняли колбу аргоном. Потом вскрывали септу и добавляли в токе аргона CuCl (0.005 г), после чего колбу вновь закрывали септой, проводили еще три цикла замораживание–вакуумирование–размораживание (вакуумиро-

вание в течение 15 мин) реакционной смеси, заполняли колбу аргоном и термостатировали в масляной бане, помещенной на магнитной мешалке с регулятором температуры, при 80°C. После заданной продолжительности полимеризации реакционную смесь быстро охлаждали до комнатной температуры и, вскрыв септу, разбавляли в 2 раза ТГФ. Для удаления из смеси солей меди ее пропускали через колонку, заполненную Al_2O_3 . Смесь концентрировали с помощью роторного испарителя, продукт полимеризации высаживали в смесь вода:метанол в объемном соотношении 1:6. Отфильтрованный порошок сушили в вакууме при 50°C.

Для полимеризации на производном ПИМИ-2(ОН) в колбу Шленка объемом 25 мл, снабженную магнитной мешалкой, помещали навеску макроинициатора (0.070 г), трифенилфосфина (PPh_3) (0.060 г), $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ (0.020 г) и ММА (1.5 мл). Содержимое колбы растворяли в МП (3.8 мл), перемешивая смесь до полного растворения порошка. Колбу герметично закрывали резиновой септой, продували аргоном в течение 1 ч, затем, вскрыв септу, в токе аргона в реакционную смесь вносили аскорбиновую кислоту (0.01 г). После чего колбу сразу же снова герметично закрывали септой и трижды проводили цикл замораживание–вакуумирование–размораживание (продолжительность вакуумирования 15 мин). Затем колбу с подготовленной реакционной смесью заполняли аргоном и при перемешивании термостатировали при 80°C в масляной бане, помещенной на магнитную мешалку с регулятором температуры. Скорость перемешивания реакционной смеси составляла 800 об./мин. После заданной продолжительности синтеза реакционную смесь быстро охлаждали до комнатной температуры и, вскрыв септу, переносили в стакан и перемешивали смесь в течение 0.5 ч. Смесь концентрировали с помощью роторного испарителя, продукт полимеризации высаживали в смесь вода : метанол в объемном соотношении 1 : 6. Отфильтрованный порошок сушили в вакууме при 50°C.

Спектры ЯМР 1H записывали на приборе “Bruker AC-400” (400.1 МГц) относительно сигналов растворителя ($DMCO-d_6$, $CDCl_3$).

ИК-спектры полимеров регистрировали на фурье-спектрометре “Vertex 70” (“Bruker”) в режиме многократного нарушенного полного внутреннего отражения с разрешением 4 см^{-1} , число сканов 30.

Полиимидные макроинициаторы и полученные на их основе сополимеры анализировали методом ЭЖХ, используя хроматографический комплекс “Agilent-1260 Infinity”, оборудованный двумя колонками с сорбентом PLgel MIXED-C (размер колонок 7.5×300 мм, размер частиц 5 мкм). Режим элюирования изократический,

элюент ДМФА, содержащий 0.1 моль/л LiBr (скорость потока 1 мл/мин при 50°C). При хроматографировании применяли рефрактометрический и вискозиметрический детекторы, а также детектор по светорассеянию. Использовали три способа расчета ММ. В первом случае применяли рефрактометрическое детектирование и ММ находили с помощью калибровки по ПММА стандартам. Во втором случае использовали комбинацию рефрактометрического и вискозиметрического детекторов и ММ определяли с помощью универсальной калибровки. В третьем случае применяли комбинацию рефрактометрического и вискозиметрического детектора с детектором по светорассеянию (так называемое тройное детектирование), ММ оценивали без использования калибровки.

Определение молекулярной массы полимеров с помощью седиментационно-диффузионного анализа. Растворы сополимеров в хлороформе после приготовления до начала измерений выдерживали 1 сутки при комнатной температуре. Сополимеры исследовали гидродинамическими методами (вискозиметрия, поступательная диффузия, скоростная седиментация). Характеристическую вязкость $[\eta]$ образцов измеряли по стандартной методике с использованием капиллярного вискозиметра Оствальда в хлороформе при температуре 21°C с временем истечения растворителя 63 с. Коэффициенты поступательной диффузии D в хлороформе определены методом дисперсии границы раствор–растворитель на поляризационном диффузомере Цветкова при температуре 24°C. Границу раствор–растворитель создавали в подслаивающей оптической кювете длиной 3 см по ходу луча света. Фотографии интерференционных полос границы раствор–растворитель обрабатывали методом максимальной ординаты и площади под интерференционной полосой. Коэффициенты седиментации s макромолекул в центробежном поле измеряли на ультрацентрифуге фирмы MOM 3180 (Венгрия), оборудованной поляризационно-интерферометрической приставкой, при скорости вращения ротора 40×10^3 об./мин при температуре 24°C. Использована двухсекторная кювета с образованием искусственной границы методом наслаивания. Толщина кюветы по ходу луча света 12 мм. По данным седиментационно-диффузионных измерений определены абсолютные молекулярные массы образцов сополимера (методом Сведберга $M_{sD} = (s/D)N_A kT / (1 - v\rho_0)$, где k – постоянная Больцмана, T – абсолютная температура). Парциальный удельный объем сополимера v рассчитали аддитивно по массовой плотности (v^{-1}) компонентов сополимера с учетом его состава.

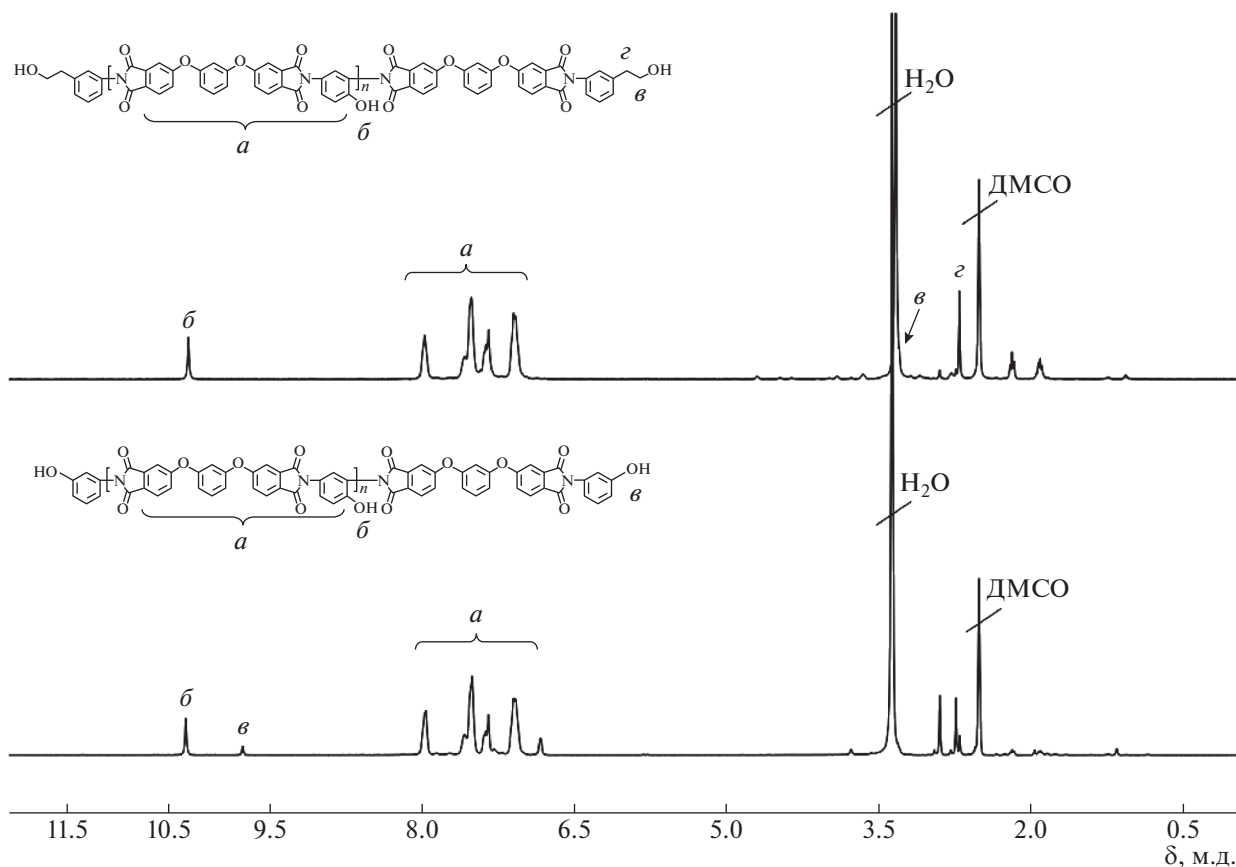


Рис. 1. Спектр ЯМР ^1H мультицентровых полиимидных макроинициаторов ПИМИ-1(ОН) и ПИМИ-2(ОН).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

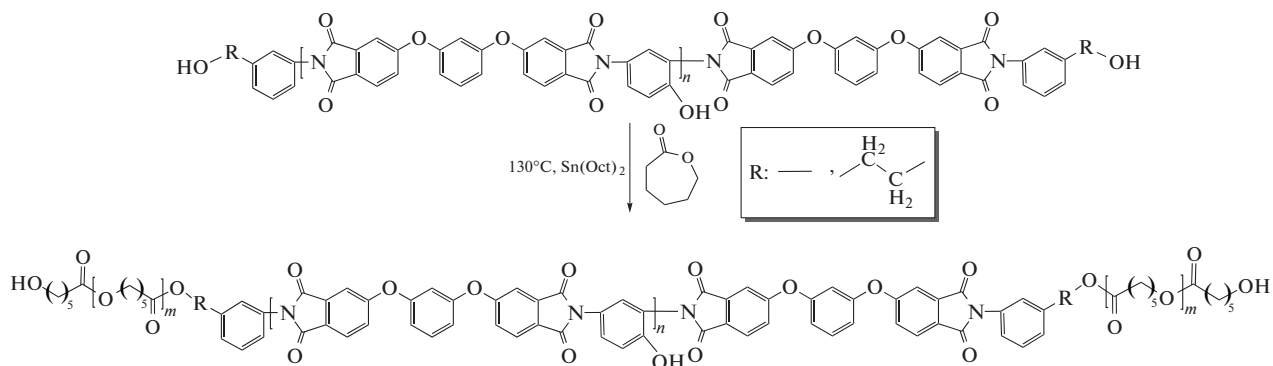
Получение привитых блок-сополиимидов смешанной линейно-щеточной топологии проводили в несколько стадий. Сначала синтезировали мультицентровые полиимидные макроинициаторы ПИМИ-1(ОН) и ПИМИ-2(ОН), содержащие фенольные группы в каждом звене и либо фенольные (ПИМИ-1(ОН)), либо гидроксипропиловые (ПИМИ-2(ОН)) концевые группы.

Наличие фенольных групп в ПИМИ-1(ОН) и ПИМИ-2(ОН) контролировали по присутствию в спектре ЯМР ^1H сигнала в области 10.3 м.д. (рис. 1). В спектре ПИМИ-2(ОН) количество концевых

групп определяли по сигналам метиленовых протонов группы $-\text{CH}_2\text{OH}$ в области 2.7 м.д.

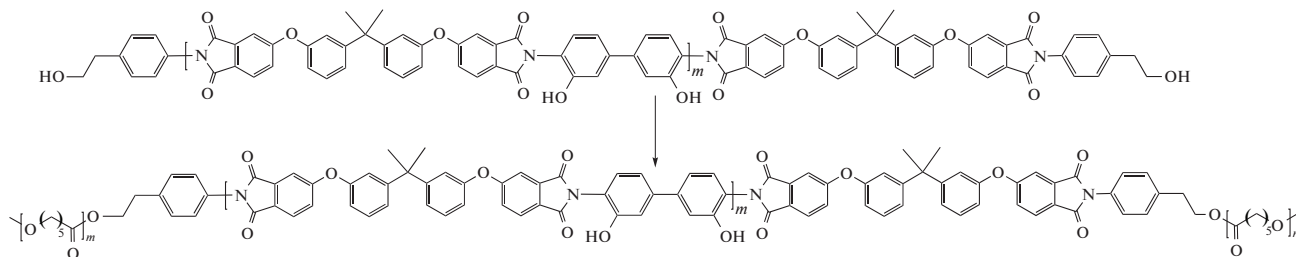
Образцы ПИМИ-1(ОН) и ПИМИ-2(ОН), согласно данным ЭЖХ, имели $M_n \sim 32 \times 10^3$, $D \sim 1.23$ (ПИМИ-1(ОН)) и $M_n \sim 31 \times 10^3$, $D \sim 1.25$ (ПИМИ-2(ОН)).

Мультицентровые полиимидные макроинициаторы ПИМИ-1(ОН) и ПИМИ-2(ОН) были использованы для получения линейных триблок-сополимеров ПКЛ–блок–ПИ(ОН)–блок–ПКЛ с центральным полиимидным блоком с фенольными группами в каждом повторяющемся звене и периферийными блоками поли(ϵ -капролактона):



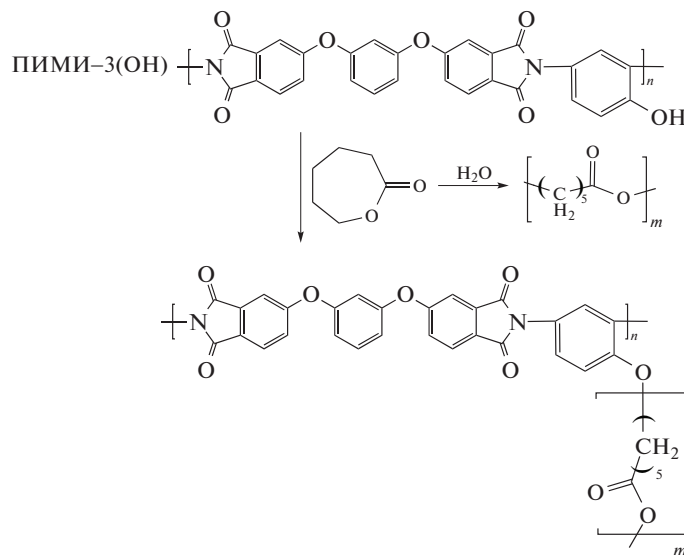
Ранее было показано, что полимеризация ε-капролактона на мультицентровом полиимидном макроинициаторе другой структуры, содержащем фенольные группы в каждом повторяющемся

звене и концевые гидроксильные группы, протекает исключительно по этим концевым группам, не затрагивая “серединые” фенольные группы [50]:



Для проверки этого результата мы предприняли попытку синтеза молекулярных щеток ПИ–*прив*–ПКЛ с полиимидной основной цепью и боковыми цепями ПКЛ с помощью полимеризации

с раскрытием цикла ε-капролактона на мультифункциональном полиимидном макроинициаторе ПИМИ-3(ОН) с фенольными группами в каждом повторяющемся звене.



Полимеризацию проводили в массе КЛ при 130°C или в растворе в ДМФА при 80°C.

На хроматограммах продуктов полимеризации, полученных с использованием рефрактометрического, вискозиметрического детекторов и детектора по светорассеянию (рис. 2), видны два хорошо разделенных пика. В результате селективной экстракции (с помощью ТГФ) эти продукты полимеризации делились на два полимерных компонента. Хроматограмма выделенного с помощью ТГФ компонента имела одну моду, положение которой совпадало с положением одной из мод на хроматограмме анализируемого продукта полимеризации (рис. 2). Очевидно, данная мода относится к линейному гомо-ПКЛ, образовавшемуся за счет иницирования полимеризации КЛ примесной водой.

Согласно данным ЭЖХ с рефрактометрическим детектированием (рис. 3), относительное содержание привитого сополимера и гомополимера составляло 5–12/95–88. При проведении полимеризации в разбавленной с помощью ДМФА реакционной системе доля гомополимера возрастала вплоть до 95%.

Таким образом, можно считать доказанным тот факт, что “серединые” фенольные группы мультицентровых полиимидных макроинициаторов ПИМИ-1(ОН), ПИМИ-2(ОН) и ПИМИ-3(ОН) практически не участвуют в полимеризации КЛ в соответствии с ранее полученными данными для полиимидных макроинициаторов другой структуры [50]. Иными словами, полимеризация КЛ на ПИМИ-1(ОН) и ПИМИ-2(ОН) приводит к получению линейных триблок-сополимеров ПКЛ–блок–ПИ(ОН)–блок–ПКЛ. Эти триблок-сопо-

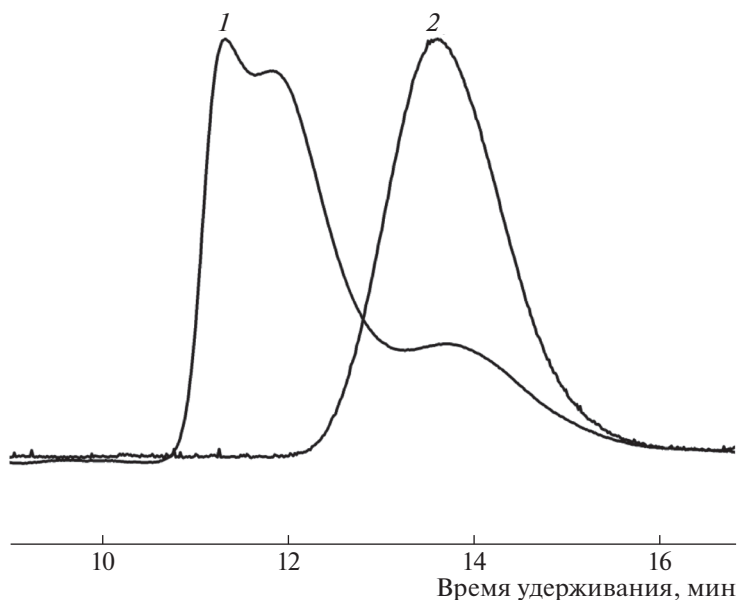


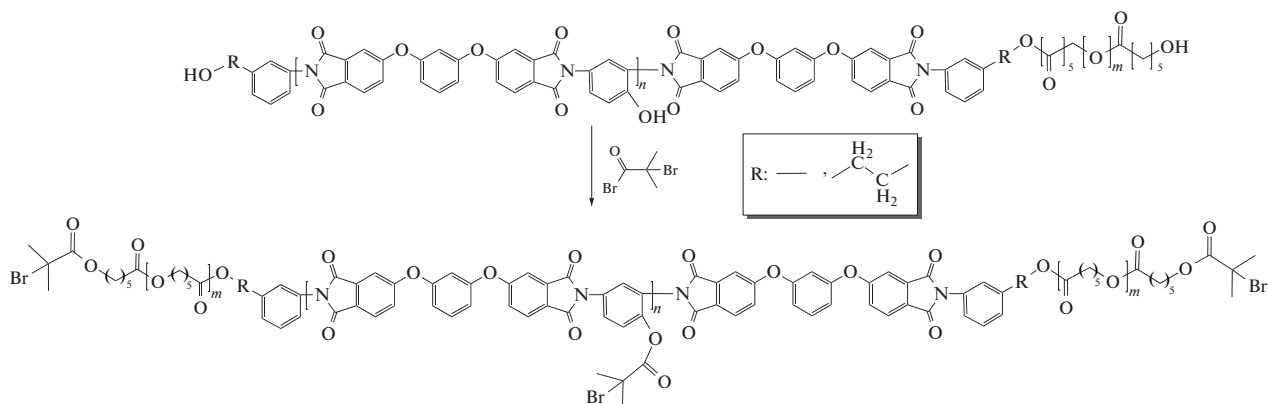
Рис. 2. ЭЖХ-хроматограммы, полученные на основании данных детектора по светорассеянию, продукта полимеризации КЛ на ПИМИ-3(ОН) (1) и его компонента, выделенного экстракцией в ТГФ (2).

лимеры растворяются в широком ряду органических растворителей, в отличие от исходных полиимидных макроинициаторов. Молекулярно-массовые характеристики триблок-сополимеров ПКЛ–блок–ПИ(ОН)–блок–ПКЛ, определенные с помощью ЭЖХ с использованием рефрактометрического, вискозиметрического детекторов и детектора по светорассеянию (так называемое тройное детектирование), представлены в табл. 1. Согласно данным табл. 1, при увеличении мольного соотношения инициатора к мономеру от 1 : 1000 до 1 : 2000 возрастает конверсия мономера и сужается ММР продукта полимеризации.

Достоверность значений ММ, определенных методом ЭЖХ, подтвердили их сопоставлением с данными седиментационно-диффузионного ана-

лиза образцов триблок-сополимеров ПКЛ–блок–ПИ(ОН)–блок–ПКЛ, полученных на макроинициаторах ПИМИ-1(ОН) и ПИМИ-2(ОН) в растворе в хлороформе. Абсолютные значения $M_{s,D}$ образцов триблок-сополиимидов хорошо согласуются с данными ЭЖХ (табл. 1).

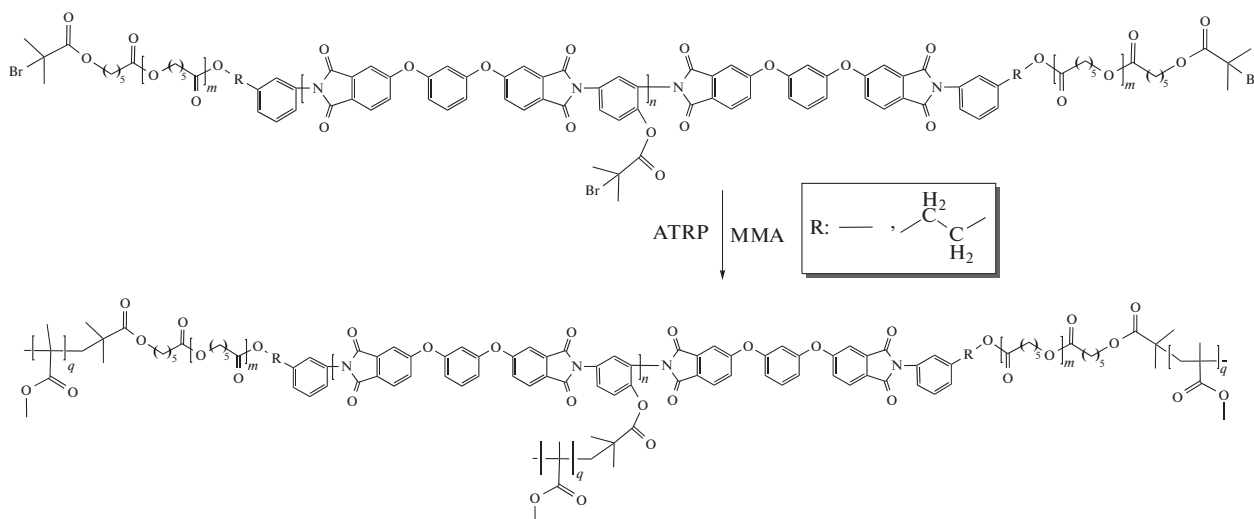
Для придания центральному блоку триблок-сополимеров ПКЛ–блок–ПИ(ОН)–блок–ПКЛ “щеточной” структуры проводили функционализацию полученных линейных триблок-сополимеров путем этерификации гидроксильных групп, находящихся в каждом звене блока ПИ и на концах цепей ПКЛ, под действием 2-бромизобутирил-бромида:



Наличие в триблок-сополимерах (Br)ПКЛ–блок–ПИ(Br)–блок–ПКЛ(Br) 2-бром-изобутиратных групп, инициирующих ATRP отслеживали по данным спектров ЯМР ¹H (рис. 4). Степень функционализации (Br)ПКЛ–блок–ПИ(Br)–блок–ПКЛ(Br) 2-бром-изобутиратными группами, определенная по отношению интенсивностей сигнала метильных протонов 2-бром-изобутиратных групп при 1.9 м.д. и сигналов ароматических протонов в области 6.0–8.5 м.д., составляла более 90%. Данные гравиметрии сви-

детельствовали о повышении массы продуктов функционализации, на ~25%, что соответствует введению в сополиимид указанного количества 2-бром-изобутиратных групп.

На функционализированном таким образом мультицентровых триблок-сополимерных макроинициаторах (Br)ПКЛ–блок–ПИ(Br)–блок–ПКЛ(Br) осуществляли полимеризацию метилметакрилата (ММА) методом ATRP в растворе в ДМФА:



Наличие в пентаблок-сополимерах ПММА–блок–ПКЛ–блок–(ПИ–прив–ПММА)–блок–ПКЛ–блок–ПММА блоков ПММА подтверждали данными спектроскопии ЯМР ¹H (рис. 5) на

основании исчезновения сигналов метильных протонов 2-бром-изобутиратных групп в области 1.9 м.д. и появления сигналов протонов блока ПММА: групп ОСН₃ при 3.5–3.7 м.д. и метильных групп при 0.7–1.1 м.д., при сохранении сигналов ароматических протонов в области 6.0–8.5 м.д., относящихся к блоку ПИ в основной цепи.

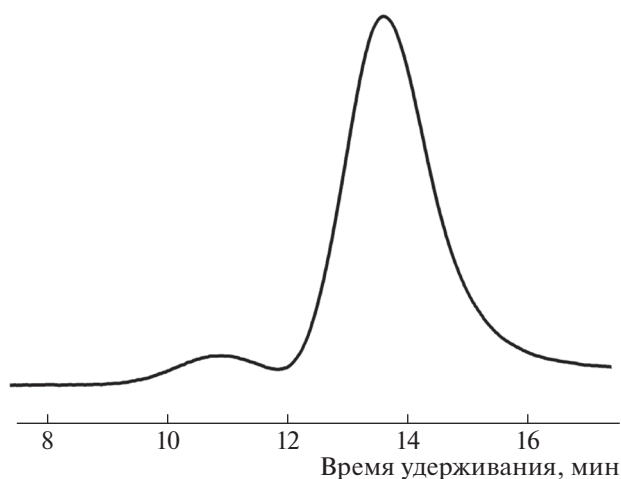


Рис. 3. ЭЖХ-хроматограмма продуктов полимеризации КЛ на ПИМИ-3(ОН), полученная по данным рефрактометрического детектора. Соотношение привитого сополимера к гомополимеру составляет 8 : 92.

Дополнительно структуру полученных сополимеров подтверждали с помощью ИК-спектроскопии. В спектре полиимидного макроинициатора ПИМИ(ОН) (рис. 6, спектр 1) наблюдались полосы поглощения в области 1720, 1780, 1380, 720 см⁻¹, характерные для имидного цикла. В ИК-спектре сополимеров ПКЛ–блок–ПИ–блок–ПКЛ (рис. 6, спектр 2) наряду с полосами поглощения имидного цикла, присутствуют полосы поглощения при 1190–1080 см⁻¹ (C–O), 1700 см⁻¹ (C=O) и 2800–3000 см⁻¹ (CH₂), соответствующие алифатическому полиэфиру. Прививка блоков ПММА характеризуется изменением вида полос в области 2800–3000 (за счет появления групп СН₃) и возникновением полос в области 1730 и 1140 см⁻¹.

Молекулярная масса синтезированных образцов сополимеров последовательно возрастала

Таблица 1. Зависимость молекулярно-массовых характеристик триблок-сополимеров ПКЛ–блок–ПИ(ОН)–блок–ПКЛ от условий проведения полимеризации с раскрытием цикла на мультицентровых полиимидных макроинициаторах при 130°C

Образец	ПИМИ(ОН)	Молярное соотношение ПИМИ(ОН) : КЛ	Время, мин	Конверсия, %	$M_n \times 10^{-3}$	\bar{D}
1	ПИМИ-1(ОН)	1 : 1000	30	40	20	5.7
2	ПИМИ-1(ОН)	1 : 1000	60	65	40	4.7
3	ПИМИ-1(ОН)	1 : 2000	60	87	50 (60)	2.9
4	ПИМИ-2(ОН)	1 : 2000	60	87	25 (35)	2.7

Примечание. Здесь и в табл. 2 скобках указана ММ, определенная методом седиментационно-диффузионного анализа.

при переходе от ПИМИ(ОН) к триблок-сополимеру ПКЛ–блок–ПИ(ОН)–блок–ПКЛ и к пентаблок-сополимеру ПММА–блок–ПКЛ–блок–(ПИ–прив–ПММА)–блок–ПКЛ–блок–ПММА (табл. 2, рис. 7). Значения ММ пентаблок-сопо-

лимера, полученного на инициаторе ПИМИ-1(ОН), со “щеточным” центральным блоком также дополнительно определяли с помощью седиментационно-диффузионного анализа в растворе в хлороформе. Полученные абсолютные значе-

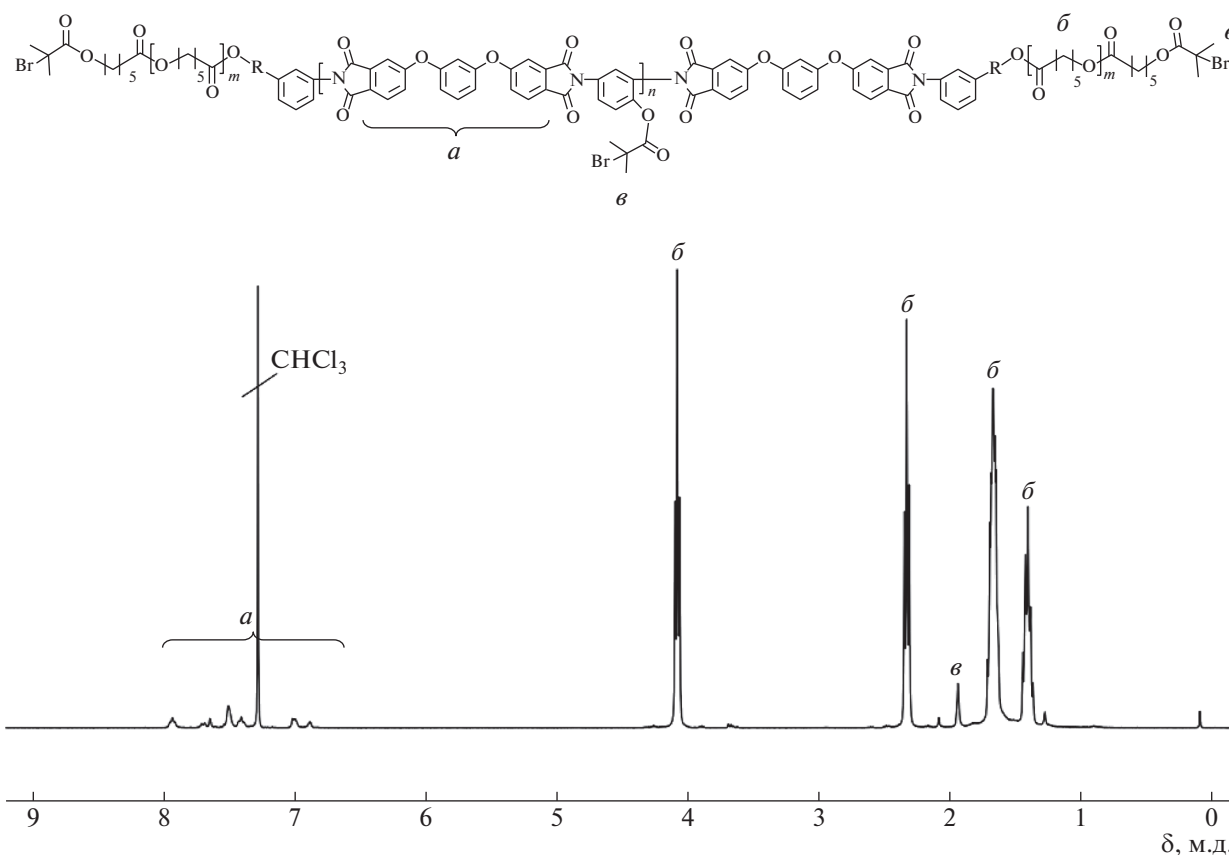


Рис. 4. Спектр ЯМР ^1H триблок-сополимерного макроинициатора (Br)ПКЛ–блок–ПИ(Br)–блок–ПКЛ(Br) с центральным блоком ПИ на основе полиимидного макроинициатора ПИМИ-1(ОН).

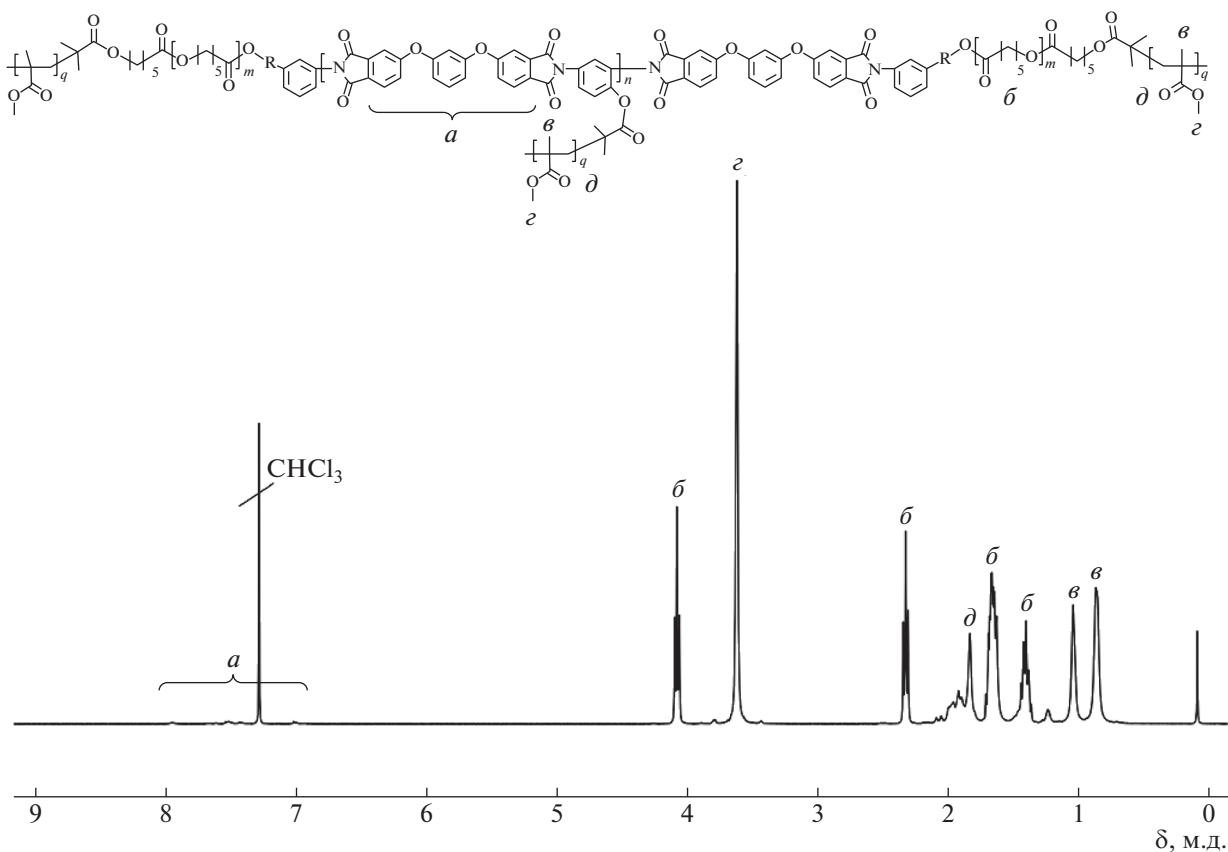


Рис. 5. Спектр ЯМР ^1H пентаблок-сополимера ПММА–блок–ПКЛ–блок–(ПИ–прив–ПММА)–блок–ПКЛ–блок–ПММА с центральным блоком ПИ на основе полиимидного макроинициатора ПИМИ-1(ОН).

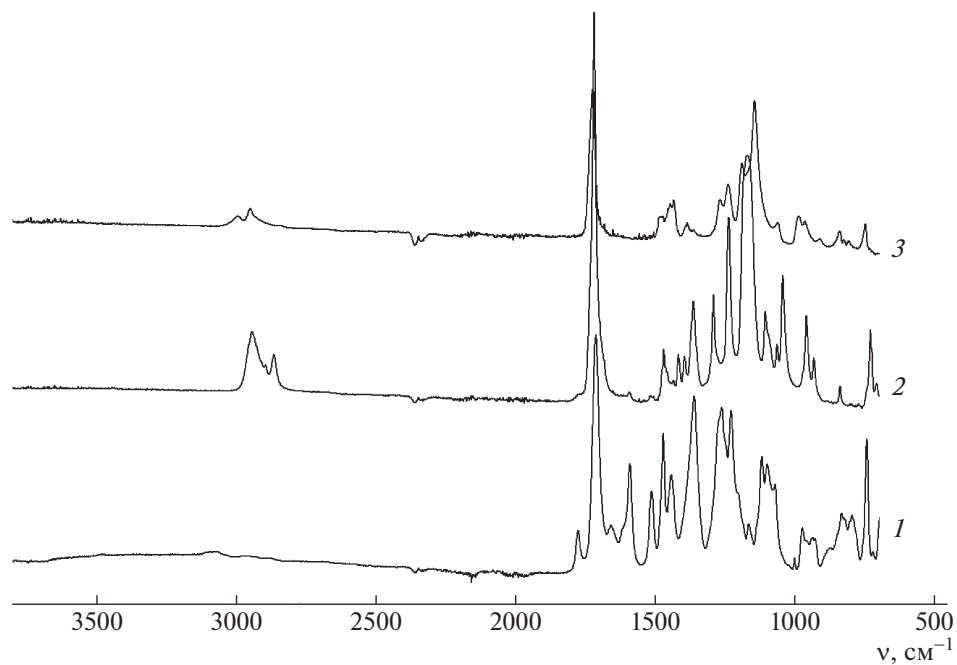


Рис. 6. ИК-спектры ПИМИ-1(ОН) (1) и полученных на его основе триблок-сополимера ПКЛ–блок–ПИ–блок–ПКЛ (2) и пентаблок-сополимера ПММА–блок–ПКЛ–блок–(ПИ–прив–ПММА)–блок–ПКЛ–блок–ПММА (3).

Таблица 2. Молекулярно-массовые характеристики блок-сополимеров

Структура	ПИМИ(ОН)	$M_n \times 10^{-3}$	D
ПИМИ(ОН)	ПИМИ-1(ОН)	30	1.3
	ПИМИ-2(ОН)	30	1.3
ПКЛ–блок–ПИ–блок–ПКЛ	ПИМИ-1(ОН)	50	2.9
	ПИМИ-2(ОН)	30	2.7
ПММА–блок–ПКЛ–блок–(ПИ–прив–ПММА)–блок–ПКЛ–блок–ПММА	ПИМИ-1(ОН)	110 (100)	1.3
	ПИМИ-2(ОН)	40	2.6

ния M_{SD} хорошо согласуются с данными ЭЖХ (табл. 2).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Показано, что сочетание методов АТРР и полимеризации с раскрытием цикла на мультифункциональных полиимидных макроинициаторах позволяет синтезировать сополимеры сложной топологии с центральным “щеточным” блоком привитого сополиимида с боковыми цепями ПММА, терминированного линейным диблок-сополимером ПКЛ–блок–ПММА. Термодинамическая несовместимость блоков и связанное

с ним микрофазное разделение в таких блок-сополимерах сложной архитектуры и топологии может приводить к формированию в их пленках доменных структур с различной степенью кристалличности и газопроницаемости доменов, что может быть использовано в различных, например, мембранных технологиях. Интересным также является вопрос влияния количества блоков и их топологии, последовательности соединения блоков на физико-химические свойства подобных мультиблок-сополимеров. Эти исследования станут предметом следующей публикации.

Работа выполнена в рамках гранта Правительства Российской Федерации для государственной

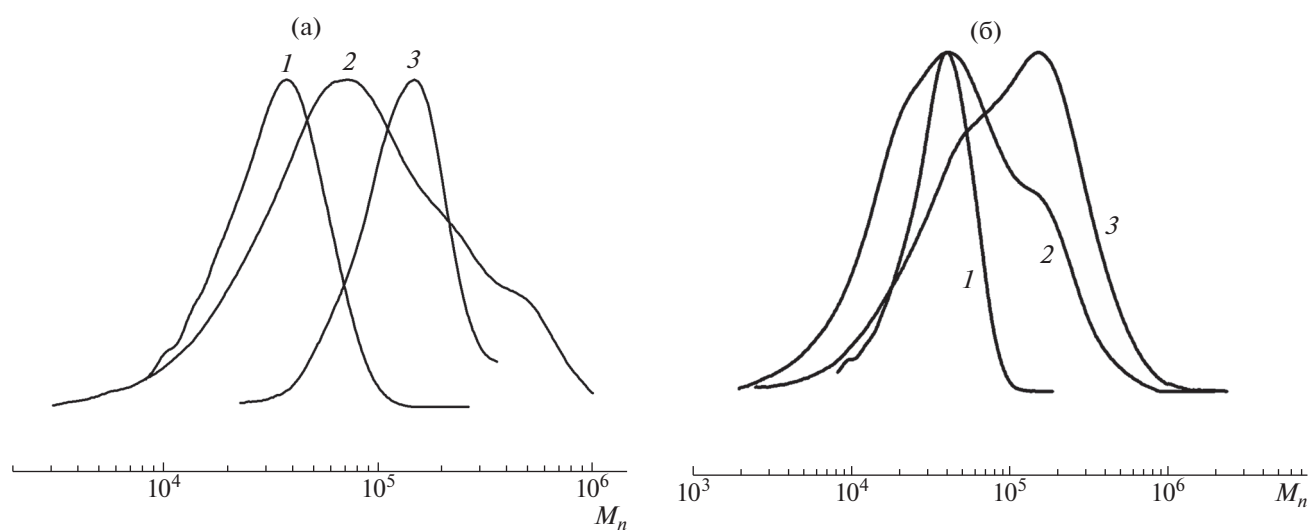


Рис. 7. Кривые ММР для ПИМИ(ОН) (1) и полученных на их основе линейных триблок-сополимеров ПКЛ–блок–ПИ(ОН)–блок–ПКЛ (2), а также привитых пентаблок-сополимеров ПММА–блок–ПКЛ–блок–(ПИ–прив–ПММА)–блок–ПКЛ–блок–ПММА (3) на основе ПИМИ-1(ОН) (а) и ПИМИ-2(ОН) (б).

поддержки научных исследований, проводимых под руководством ведущих ученых (договор 14.W03.31.0022).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Tsitsilianis C.* // *Controlled and Living Polymerizations* / Ed. By Axel H.E. Müller, Krzysztof Matyjaszewski. Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2009. Ch. 8. P. 445.
2. *Wang L., Lin J., Zhang X.* // *Polymer*. 2013. V. 54. P. 3427.
3. *Schmidt B.V.K.J., Barner-Kowollik C.* // *Nature Chemistry*. 2013. V. 5. P. 990.
4. *Tschierske C.* // *Chem. Soc. Rev.* 2007. V. 36. P. 1930.
5. *Jiang T., Wang L., Lin S., Lin J., Li Y.* // *Langmuir*. 2011. V. 27. P. 6440.
6. *Gohy J.F., Willet N., Varshney S., Zhang J.X., Jérôme R.* // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2001. V. 40. P. 3214.
7. *Ma Z., Yu H., Jiang W.* // *J. Phys. Chem. B.* 2009. V. 113. P. 3333.
8. *Kong W., Jiang W., Zhu Y., Li B.* // *Langmuir*. 2012. V. 28. P. 11714.
9. *Zhu Y., Yang X., Kong W., Sheng Y., Yan N.* // *Soft Matter*. 2012. V. 8. P. 11156.
10. *Schacher F., Walther A., Ruppel M., Drechsler M., Müller A.H.E.* // *Macromolecules*. 2009. V. 42. P. 3540.
11. *Laschewsky A.* // *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* 2003. V. 8. P. 274.
12. *Wang L., Lin J.* // *Soft Matter*. 2011. V. 7. P. 3383.
13. *von Berlepsch H., Böttcher C., Skrabania K., Laschewsky A.* // *Chem. Commun.* 2009. P. 2290.
14. *Skrabania K., von Berlepsch H., Böttcher C., Laschewsky A.* // *Macromolecules*. 2010. V. 43. P. 271.
15. *Li Z., Hillmyer M.A., Lodge T.P.* // *Langmuir*. 2006. V. 22. P. 9409.
16. *Li Z., Hillmyer M.A., Lodge T.P.* // *Nano Lett.* 2006. V. 6. P. 1245.
17. *Li Z., Kesselman E., Talmon Y., Hillmyer M.A., Lodge T.P.* // *Science*. 2004. V. 306. P. 98.
18. *Saito N., Liu C., Lodge T.P., Hillmyer M.A.* // *Macromolecules*. 2008. V. 41. P. 8815.
19. *Lobling T.I., Haataja J.S., Ikkala O., Gröschel A.H., Borisov O.V., Müller A.H.E.* // *Nature Commun.* 2016. P. 712097.
20. *Gröschel A.H., Schacher F.H., Schmalz H., Borisov O.V., Zhulina E.B., Walther A., Müller A.H.E.* // *Nature Commun.* 2012. P. 3710.
21. *Lobling T.I., Ikkala O., Gröschel A.H., Müller A.H.E.* // *ACS Macro Lett.* 2016. V. 5. P. 1044.
22. *Hadjichristidis N., Iatrou H., Pitsikalis M., Pispas S., Avgeropoulos A.* // *Prog. Polym. Sci.* 2005. V. 30. P. 725.
23. *Liu F., Eisenberg A.* // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2003. V. 42. P. 1404.
24. *Subihara S., Kanaoka S., Aoshima S.* // *J. Polym. Sci., Polym. Chem.* 2004. V. 42. P. 2601.
25. *Davis K.A., Matyjaszewski K.* // *Macromolecules*. 2001. V. 34. P. 2101.
26. *Kubowicz S., Baussard J.-F., Lutz J.-F., Thunemann A.F., von Berlepsch H., Laschewsky A.* // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2005. V. 44. P. 5262.
27. *Rzayev J., Hillmyer M.A.* // *Macromolecules*. 2005. V. 38. P. 3.
28. *Mecerreyes D., Atthoff B., Boduch K.A., Trollsas M., Hedrick J.L.* // *Macromolecules*. 1999. V. 32. P. 5175.
29. *Gupta D., Singh A.K., Kar N., Dravid A., Bellare J.* // *Mater. Sci. Eng. C.* 2019. V. 98. P. 602.
30. *Ko Y.-M., Myung S.-W., Kim B.-H.* // *J. Nanosci. Nanotech.* 2015. V. 15. P. 6048.
31. *Meleshko T.K., Kashina A.V., Saprykina N.N., Kostyuk S.V., Vasilenko I.V., Nikishev P.A., Yakimanskii A.V.* // *Russ. J. Appl. Chem.* 2017. V. 90. P. 602.
32. *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.
33. *Pautov V.D., Nekrasova T.N., Anan'eva T.D., Meleshko T.K., Ivanov I.V., Yakimansky A.V.* // *J. Polym. Res.* 2018. V. 25. № 1. P. 1.
34. *Meleshko T.K., Pulyalina A.Yu., Tyan N.S., Polotskaya G.A., Ivanov I.V., Kukarkina N.V., Toikka A.M., Yakimansky A.V.* // *Polymer Science B.* 2017. V. 59. № 2. P. 183.
35. *Filippov A.P., Krasova A.S., Tarabukina E.B., Kashina A.V., Meleshko T.K., Yakimansky A.V.* // *J. Polym. Res.* 2016. V. 23. № 10. P. 1.
36. *Filippov A.P., Belyaeva E.V., Zakharova N.V., Sasina A.S., Ilgach D.M., Meleshko T. K., Yakimansky A.V.* // *Colloid Polym. Sci.* 2015. V. 293. P. 555.
37. *Filippov A.P., Belyaeva E.V., Meleshko T.K., Yakimansky A.V.* // *J. Polym. Sci., Polym. Phys.* 2014. V. 52. P. 1539.
38. *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.
39. *Yakimansky A.V., Meleshko T.K., Ilgach D.M., Bauman M.A., Anan'eva T.D., Klapshina L.G., Lermontova S.A., Balaeva I.V., Douglas W.E.* // *J. Polym. Sci., Polym. Chem.* 2013. V. 51. P. 4267.
40. *Yakimanskii A.V., Meleshko T.K., Il'gach D.M., Bogorad N.N., Vlasova E.N., Anan'eva T.D.* // *Russ. Chem. Bull.* 2012. V. 61. P. 999.
41. *Krasova A., Belyaeva E., Tarabukina E., Filippov A., Meleshko T., Ilgach D., Bogorad N., Yakimansky A.* // *Macromol. Symp.* 2012. V. 316. P. 32.
42. *Ilgach D.M., Meleshko T.K., Yakimansky A.V.* // *Polymer Science C.* 2015. V. 57. № 1. P. 3.
43. *Klimova S.A., Inozemtseva O.A., German S.V., Gorin D.A., Ilgach D.M., Meleshko T.K., Yakimansky A.V.* // *Protect. Met. Phys. Chem. Surf.* 2015. V. 51. № 3. P. 396.
44. *Ivanova A.S., Zakharova N.V., Filippov A.P., Meleshko T.K., Yakimansky A.V.* // *Polymer Science A.* 2017. V. 59. № 3. P. 281.

45. *Meleshko T.K., Il'gach D.M., Bogorad N.N., Kukarkina N.V., Vlasova E.N., Dobrodumov A.V., Malakhova I.I., Gorshkov N.I., Krasikov V.D., Yakimanskii A.V.* // Polymer Science B. 2010. V. 52. № 9–10. P. 589.
46. *Filippov A.P., Belyaeva E.V., Krasova A.S., Simonova M.A., Tarabukina E.B., Meleshko T.K., Ilgach D.M., Bogorad N.N., Yakimansky A.V.* // Polymer Science A. 2014. V. 56. № 1. P. 1.
47. *Filippov A.P., Belyaeva E.V., Krasova A.S., Simonova M.A., Meleshko T.K., Ilgach D.M., Bogorad N.N., Yakimansky A.V., Larin S.V., Darinskii A.A.* // Polymer Science A. 2014. V. 56. № 4. P. 393.
48. *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.
49. *Shilyagina N.Y., Peskova N.N., Lermontova S.A., Brillkina A.A., Vodeneev V.A., Yakimansky A.V., Klapshina L.G., Balalaeva I.V.* // J. Biophotonics. 2017. V. 10. P. 1189.
50. *Liu C., Liu B., Chan-Park M.B.* // Polym. Chem. 2017. V. 8. P. 674.