

УДК 544.722.1

ЛИНЕЙНО-ДЕНДРИТНЫЕ БЛОК-СОПОЛИМЕРЫ НА ОСНОВЕ N-ИЗОПРОПИЛАКРИЛАМИДА И ТРИС-(ПЕНТАФТОРФЕНИЛ)ГЕРМАНА

О. С. Ильянова, О. Г. Замышляева

*Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет
им. Н. И. Лобачевского
603950 Нижний Новгород, пр. Гагарина, 23
e-mail: zam.olga@mail.ru*

Аннотация: Показана возможность синтеза амфифильных линейно-дендритных блок-сополимеров за счет реакции передачи цепи на *трис*-(пентафторфенил)герман при полимеризации N-изопропилакриламида и последующей активированной поликонденсации выделенного продукта с *трис*-(пентафторфенил)германом.

Ключевые слова: реакция передачи цепи, активированная поликонденсация, блок-сополимеры, функциональные полимеры, линейно-дендритные полимеры.

Введение

В последнее время особое внимание привлекают «умные» полимеры, чувствительные к изменению внешней среды (изменение температуры, pH или введение добавки). Для них в растворах происходит фазовый переход первого рода, сопровождающийся резким уменьшением удельного объема макромолекулы.

Наибольшее число исследований для данной группы полимеров посвящено поли-N-изопропилакриламиду (ПНИАА). Его способность к обратимому переходу в растворах из рыхлой глобулы в компактный клубок используют для изготовления материалов биотехнологического назначения, матриц для контролируемой доставки лекарств, обезвоживания суспензий, концентрирования белковых растворов и др. [1-2].

Наиболее удобным способом химической модификации ПНИАА является его сополимеризация, при которой возможно изменение соотношения гидрофильных и гидрофобных групп, что может привести как к изменению величины низшей критической температуры растворения (НКТР), так и к появлению новых свойств на межфазных границах. Довольно эффективным в этом соотношении методом является блок-

сополимеризация со фторированными соединениями, например с полифениленгерманом (ПФГ), при которой получают полимеры с линейно-дендритным строением [3-6].

Ранее для синтеза блок-сополимеров линейно-дендритного строения был разработан прием, включающий радикальную полимеризацию виниловых мономеров (метилметакрилат (ММА), стирол (Ст), метилакрилат (МА), 2,2,3,3-тетрафторпропилметакрилат (ФМА), N-винилпирролидон (N-ВП)) в присутствии $(C_6F_5)_2GeH_2$ и $(C_6F_5)_3GeH$ и последующую активированную поликонденсацию с *трис*-(пентафторфенил)германом. Также было показано, что получение линейно-дендритных блок-сополимеров возможно и при использовании в качестве исходного соединения функционального полимера ПНИАА, содержащего на конце цепи *бис*-(пентафторфенил)германиевую группу [7].

Эффективность протекания реакции радикальной полимеризации при получении функциональных полимеров различной природы обеспечивается высокими значениями относительных констант передачи цепи на германийорганические соединения (табл. 1) [3-6].

Таблица 1. Значения относительных констант передачи цепи при полимеризации некоторых мономеров.

Мономер	C_s	
	$(C_6F_5)_2GeH_2$	$(C_6F_5)_3GeH$
Ст	3.0	3.4
ММА	0.87	0.3
N-ВП	1.8	0.02
ФМА	0.26	3.87

На структуру линейно-дендритных блок-сополимеров влияет природа винилового мономера [3-6]. За счет реакции передачи цепи на $(C_6F_5)_2GeH_2$ и $(C_6F_5)_3GeH$ на конце растущей макромолекулы появляется соответствующая функциональная группа. Далее возможны 2 механизма обрыва цепи – диспропорционирование и рекомбинация. Именно соотношение этих реакций в ходе радикальной полимеризации приводит к образованию структур типа «головастик» и «гантель», то есть рост сверхразветвленного блока на функциональном полимере будет происходить в одном или двух направлениях соответственно [8].

Цель данной работы – установить возможность протекания реакции передачи цепи на *трис*-(пентафторфенил)герман при полимеризации N-изопропилакриламида и получить амфифильный линейно-дендритный блок-сополимер на основе N-изопропилакриламида и перфторированного полифениленгермана.

Экспериментальная часть

Использованный мономер N-изопропилакриламид ("Aldrich", 97%) очищали двукратной перекристаллизацией из гексана и сушили в вакууме при комнатной температуре. Инициатор ДАК очищали двукратной перекристаллизацией из изопропилового спирта. Передатчик цепи – *трис*-(пентафторфенил)герман, полученный в Институте металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева РАН, был перекристаллизован из гексана. Используемые растворители: гексан, ацетон, бензол, тетрагидрофуран были очищены перегонкой при атмосферном давлении [9].

Радикальная полимеризация НИАА

Радикальную полимеризацию НИАА проводили в присутствии инициатора ДАК ($7.9 \cdot 10^{-3}$ моль/л) в смеси растворителей бензол:ацетон в соотношении 1:1 об [10]. Концентрацию передатчика цепи $(C_6F_5)_3GeH$ изменяли в интервале 0-0.02 моль/л. Полимеризацию проводили в ампулах-дилатомерах, которые перед началом реакции трехкратно перемораживали в вакууме. Реакцию проводили в течение 24 часов при 60°C. Для выделения полимеров использовали систему растворитель-осадитель: ацетон-гексан. Относительную константу передачи цепи при полимеризации НИАА на $(C_6F_5)_3GeH$ определяли методом Майо: по тангенсу угла наклона прямой в координатах $1/p - [S]/[M]$ [11].

Активированная поликонденсация

Функциональный полимер ПНИАА- $Ge(C_6F_5)_3$, полученный при радикальной полимеризации НИАА и $2 \cdot 10^{-2}$ моль/л $(C_6F_5)_3GeH$, использовали для активированной поликонденсации с $(C_6F_5)_3GeH$ в присутствии Et_3N в растворе МЭК в атмосфере Ar [12].

Для проведения реакции активированной поликонденсации готовили 2 раствора. Раствор 1: 5% раствор ПНИАА- $Ge(C_6F_5)_3$ в МЭК. Раствор 2: 10% раствор $(C_6F_5)_3GeH$ в МЭК ($m((C_6F_5)_3GeH) = 2m(ПНИАА-Ge(C_6F_5)_3)$). Раствор 2 приливали к раствору 1. Затем Et_3N (трехкратный избыток по молям по отношению к $(C_6F_5)_3GeH$) разбавляли в МЭК (в соотношении 1:10) и добавляли по каплям к получившейся смеси в течение 12 минут в атмосфере аргона при постоянном перемешивании. Время синтеза - 1 час. Полученный продукт очищали переосаждением, используя систему растворитель:осадитель – ТГФ:гексан. Выделенный полимер сушили в вакууме до постоянной массы. Поскольку в данных условиях возможно образование ПФГ за счет реакции активированной поликонденсации

$(C_6F_5)_3GeH$, продукт реакции очищали методом горячей экстракции в аппарате Сокслета в ТГФ в течение 4.5 часов для выделения блок-сополимера. Полученный после экстракции полимер сушили в вакууме до постоянной массы. Выход линейно-дендритного блок-сополимера составил 21%.

Исследование полученных функциональных и линейно-дендритных блок-сополимеров

Характеристическую вязкость растворов полимеров определяли в ТГФ при 27°C на вискозиметре Уббелоде (время истечения растворителя

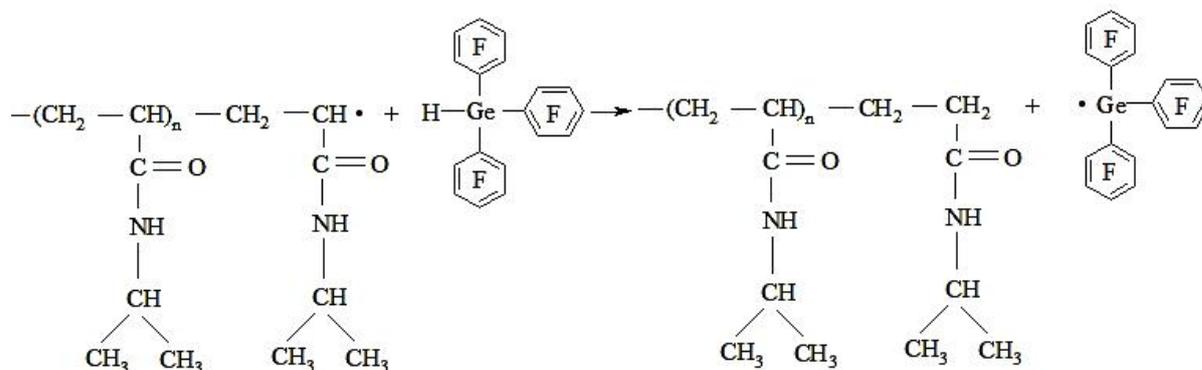
$t_0 = 77.8$ с). Средневязкостную ММ (M_h) образцов определяли по уравнению Марка-Куна-Хаувинка: $[\eta] = K(M_h)^\alpha$ ($K = 9.59 \cdot 10^{-3}$, $\alpha = 0.65$ [10]).

Образование функционального полимера ПНИАА- $Ge(C_6F_5)_3$, а также гибридного линейно-дендритного блок-сополимера ПНИАА-ПФГ было подтверждено методами ИК- и (^{19}F)ЯМР-спектроскопии. ИК-спектры снимали в таблетках KBr, на ИК-спектрометре "InfracumFT-801". Спектры ЯМР регистрировали на приборе фирмы Bruker Avance III 400, $T = 25^\circ C$. В качестве растворителя использовался дейтерированный хлороформ. Спектры обрабатывали с помощью программного обеспечения MestReNova.

Результаты и обсуждение

В ходе радикальной полимеризации и последующей активированной поликонденсации были получены гомополимер НИАА, функциональный полимер, содержащий *трис*-(пентафторфенил)германиевые группы на конце цепи и блок-сополимер ПНИАА-ПФГ.

Полученное значение относительной константы передачи цепи при радикальной полимеризации НИАА на *трис*-(пентафторфенил)герман составило 2.08, что позволяет сделать вывод о том, что данное германийорганическое соединение является хорошим передатчиком цепи ($C_s > 1$).



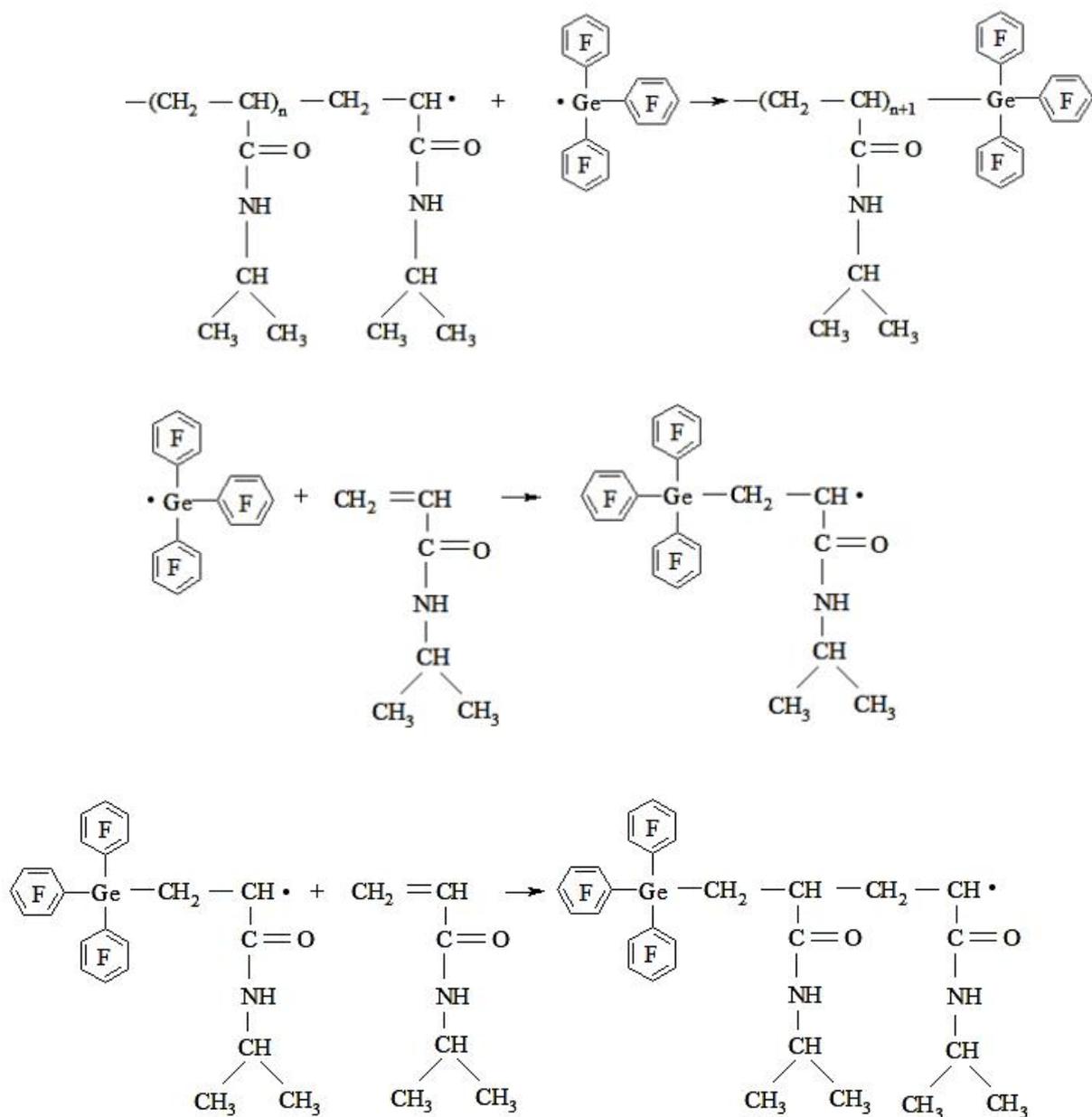
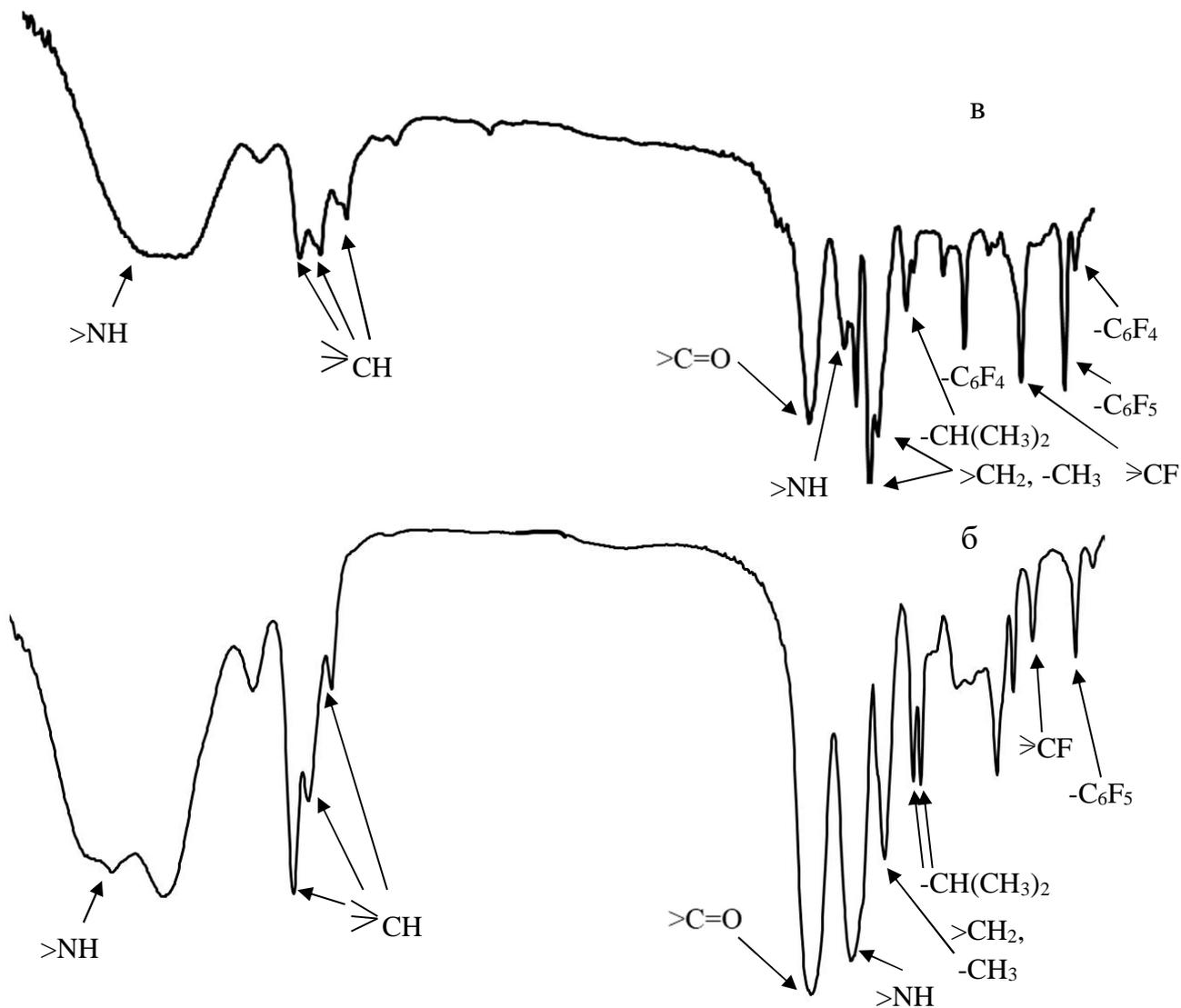


Рис. 1 Реакция передачи цепи на $(C_6F_5)_3GeH$ при радикальной полимеризации НИАА.

На рис. 1 представлена реакция передачи цепи на $(C_6F_5)_3GeH$ при радикальной полимеризации НИАА. Полученный функциональный полимер имеет на конце цепи активную группу, которая может участвовать в реакции активированной поликонденсации с *трис*-(пентафторфенил)германом. Поэтому функциональный полимер, полученный на основе НИАА и $(C_6F_5)_3GeH$ ($c(C_6F_5)_3GeH = 0.02$ моль/л) был использован в качестве «затравки» при синтезе линейно-дендритного блок-сополимера ПНИАА–ПФГ.

На рис. 2 представлены ИК-спектры ПНИАА (рис. 2а), функционального полимера (рис. 2б), содержащего на конце цепи *трис*-(пентафторфенил)германиевую группу и блок-сополимера ПНИАА–ПФГ (рис. 2в).

Из данных рис. 2 видно, что в спектре функционального полимера появляются полосы поглощения, соответствующие группам $-C_6F_5$ (972.7 см^{-1}) и $-CF$ (1082.7 см^{-1}), что подтверждает наличие пентафторфенилгерманиевых групп на конце цепи в молекулах функционального полимера. В случае блок-сополимера ПНИАА–ПФГ появляются полосы поглощения (1236.5 см^{-1} и 947.3 см^{-1}), соответствующие группе $-C_6F_4$, что свидетельствует в пользу образования сверхразветвленного блока на конце макромолекулы.



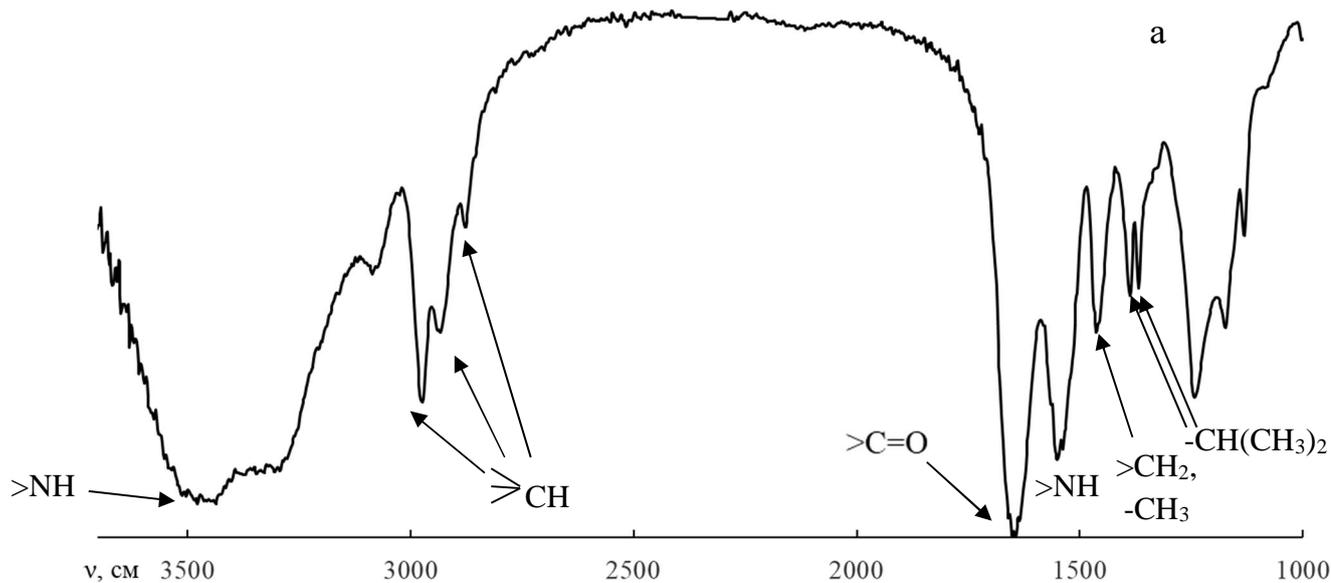


Рисунок 2. ИК-спектры гомополимера ПНИАА (а), функционального полимера ПНИАА– $Ge(C_6F_5)_3$ (б) и блок-сополимера ПНИАА–ПФГ (в).

Функциональный полимер ПНИАА– $Ge(C_6F_5)_3$ и блок-сополимер ПНИАА–ПФГ были охарактеризованы методом ЯМР-спектроскопии. На рис. 3 и 4 представлены (^{19}F)ЯМР спектры ПНИАА– $Ge(C_6F_5)_3$ и ПНИАА–ПФГ, соответственно. На спектре блок-сополимера появляется хим. сдвиг атомов фтора группы $-C_6F_4$ (-126.53 м.д.), кроме того, хим. сдвиг атома фтора группы $-C_6F_5$ смещается в более высокую область, что также свидетельствует об образовании сверхразветвленного блока на конце макромолекул.

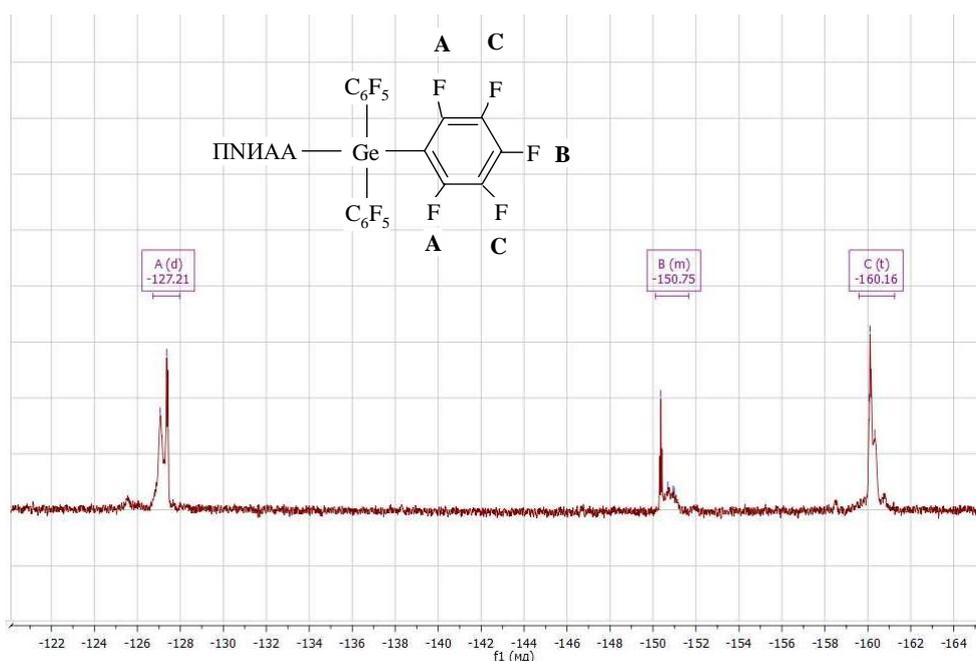


Рис. 3 (^{19}F)ЯМР-спектр ПНИАА– $Ge(C_6F_5)_3$.

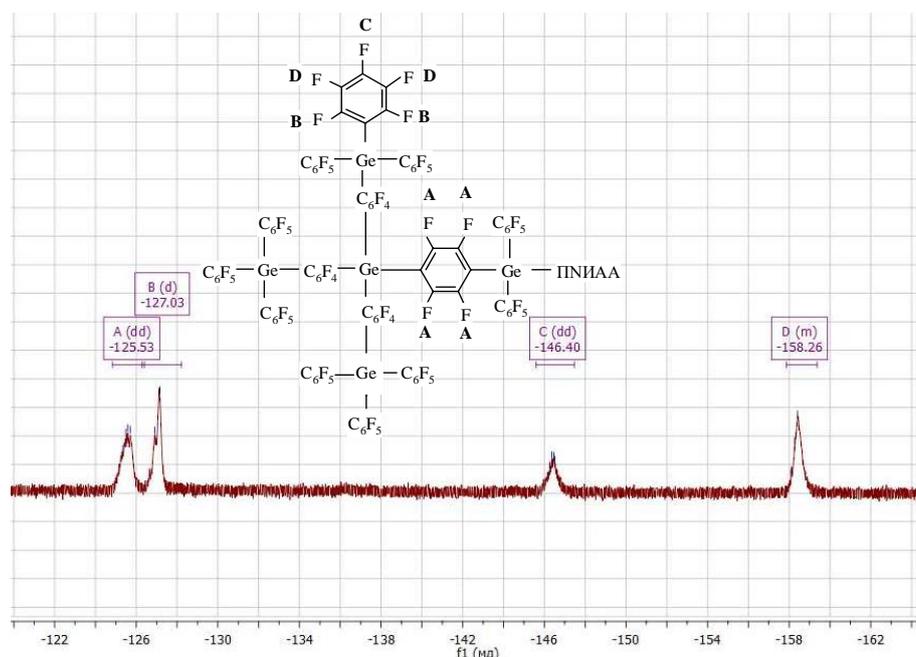


Рис. 4 (^{19}F)ЯМР-спектр ПНИАА–ПФГ.

Схема образования сверхразветвленного блока на конце цепи ПНИАА представлена на рис. 5. Эта реакция аналогична образованию сверхразветвленного ПФГ и идет в две стадии [13]. На первой происходит активация мономера $(\text{C}_6\text{F}_5)_3\text{GeH}$, а на второй стадии - ступенчатая полимеризация, приводящая к росту сверхразветвленной макромолекулы ПФГ.

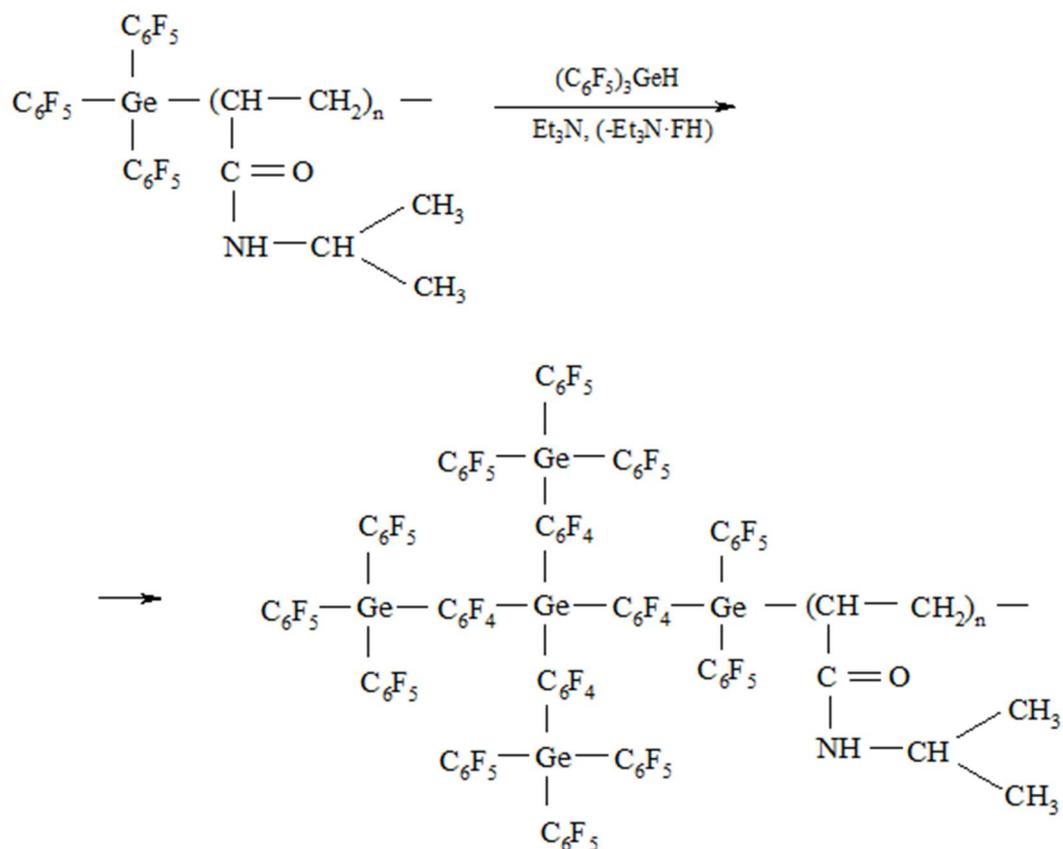


Рис. 5 Схема образования блок-сополимера ПНИАА–ПФГ.

Выход полученного блок-сополимера ПНИАА–ПФГ (21 %) значительно ниже, чем при активированной поликонденсации ПНИАА– $\text{Ge}(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{H}$ с *трис*-(пентафторфенил)германом (57 %) [7]. Это может быть связано с тем, что в данном случае активируется лишь одна германиевая группа от $(\text{C}_6\text{F}_5)_3\text{GeH}$ за счет образования донорно-акцепторной связи с Et_3N . Соответственно, при использовании ПНИАА– $\text{Ge}(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{H}$ появляется еще одна германиевая группа, которая также может участвовать в реакции активированной поликонденсации и процесс пойдет с большим выходом и скоростью. Кроме того, на образование сверхразветвленного блока влияет скорость проникновения $(\text{C}_6\text{F}_5)_3\text{GeH}$ в макроглубки. Установлено [8], что увеличение ММ гибкоцепного полимера приводит к изменению конформации макромолекулы, при которой необходимая для реакции функциональная группа находится на периферии гибкоцепного блока. При этом реакция активированной поликонденсации идет с большим выходом и скоростью. Затруднение реакции может быть связано со стерическими препятствиями *пара*-С-*F*-положений в группах C_6F_5 , которые являются центрами нуклеофильной атаки [14].

Таким образом, установлена возможность протекания реакции передачи цепи на *трис*-(пентафторфенил)герман при радикальной полимеризации *N*-изопропилакриламида, за счет чего получен амфифильный линейно-дендритный блок-сополимер на основе *N*-изопропилакриламида и *трис*-(пентафторфенил)германа. *Трис*-(пентафторфенил)герман проявил себя как активный передатчик цепи при полимеризации НИАА, эффективность реакции передачи цепи оказалась выше, чем при полимеризации $(\text{C}_6\text{F}_5)_3\text{GeH}$ с ММА, *N*-ВП и ФМА (табл. 1). А аномально высокое значение S_s при полимеризации со стиролом может быть связано со специфическим механизмом обрыва материальной цепи, обусловленным одновременным протеканием катионной и радикальной полимеризации [14]. Если сравнивать эффективность $(\text{C}_6\text{F}_5)_3\text{GeH}$ и $(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{GeH}_2$ как передатчиков цепи, то можно сказать, что в исследованных системах (табл. 1) *бис*-(пентафторфенил)герман более активен.

Список литературы

1. Харакоз Д. П. Физико-химические свойства биологически значимых термочувствительных полимеров: Дис. ... канд. физ.-мат. наук: 03.00.02: Пушкино, **2008**, с. 14-62.
2. Селезнева И. И. Разработка и исследование термочувствительных материалов на основе поли-*N*-изопропилакриламида: Дис. ... канд. физ.-мат. наук: 03.00.02: Пушкино, **2004**, с. 43-80.
3. Синтез и структурно-конформационные свойства гибридных полимеров стирола с перфторированными соединениями германия / О. Г. Захарова [и др.] // Высокомолек. Соед. А. **2009**, 51(5), с. 768–774.

4. Свойства гибридных линейно-дендритных блок-сополимеров линейного полиметилметакрилата со сверхразветвленным полифениленгерманом в растворах и пленках / М. А. Симонова [и др.] // Вестник ТвГУ. Серия «Химия». **2016**, 2, с. 21-27.
5. Свойства гибридных линейно-дендритных блок-сополимеров линейного полиметилметакрилата со сверхразветвленным полифениленгерманом. / М. А. Симонова [и др.] // «Физико-химия полимеров. Синтез, свойства и применение». Тверь, **2014**, 20, с. 182-187.
6. Conformation of the linear-dendritic block-copolymers of hyperbranched polyphenylgermane and linear poly(methylmethacrylate) / M.A. Simonova [and others] // Int. J. Polym. Anal. Charact. **2015**, 20(3), p. 223-230.
7. Замышляева О. Г., Смирнов Е. А., Захарычева Н. С. Линейно-дендритные блок-сополимеры на основе N-изопропилакриламида и перфторированного полифенилгермана. Синтез и свойства на различных межфазных границах // Высокомолек. соед. Б. **2017**, 59(6), с. 450-460.
8. Замышляева О. Г. (Co)полимеры различной архитектуры на основе перфторированных гидридов германия: синтез, структура и свойства: дис. ... д-ра хим. наук: 02.00.06: Н. Н., **2013**. 245 с.
9. Органические растворители / А. Вайсбергер [и др.] М.: Изд-во иностр. лит., **1958**. 520 с.
10. Fujishige S. Intrinsic viscosity-molecular weight relationships for PNIPAA solutions // Polymer Journal. **1987**, 19, p. 297-300.
11. Mayo F. R. Chain Transfer in the Polymerization of Styrene: The Reaction of Solvents with Free Radicals // J. Am. Chem. Soc. **1943**, 65, p. 2324-2328.
12. Полифениленгерман-полимерный материал нового типа / Бочкарев М. Н. [и др.] // Металлоорган. химия. **1988**, 1(1), с. 196-200.
13. Перфторированный звездчато-разветвленный полимер / Бочкарев, М. Н. // Высокомолек. соед. Б. **1989**, 31, с. 643-644.
14. Гибридный сверхразветвленный полимер на основе полистирола и *трис*-(пентафторфенил)германа / Семчиков Ю. Д. [и др.] // Высокомолек. Соед. А. **2001**, 43(9), с. 1464-1471.