

УДК 541.64:66.095.26-922.2:547[313.4+472.3]

СИНТЕЗ ФУНКЦИОНАЛИЗИРОВАННОГО ПОЛИИЗОБУТИЛЕНА И ЕГО БЛОК-СОПОЛИМЕРОВ С D,L-ЛАКТИДОМ

П. А. НИКИШЕВ¹⁾, Е. А. КСЕНДЗОВ¹⁾, Д. И. ШИМАН¹⁾, Л. В. ГАПОНИК¹⁾, С. В. КОСТЮК^{1), 2)}

¹⁾Научно-исследовательский институт физико-химических проблем БГУ,
ул. Ленинградская, 14, 220006, г. Минск, Беларусь

²⁾Белорусский государственный университет, пр. Независимости, 4, 220030, г. Минск, Беларусь

Предложен метод модифицирования реакционно-способного полиизобутилена различными алкоксибензолами (анизол, 4-феноксибутанол) для получения функционализированных полиизобутиленов. Исследованы основные закономерности полимеризации D,L-лактида в присутствии модельной иницирующей системы 4-феноксибутанол/1,5,7-триазабицикло[4.4.0]децан-5, позволившие определить оптимальные условия для синтеза поли(изобутилен-блок-D,L-лактида). Полимеризацией D,L-лактида на полиизобутиленовом макроинициаторе получены блок-сополимеры ($M_n = 14\,300$ г/моль и $M_n = 36\,600$ г/моль, $M_w/M_n \leq 2,5$), для которых показана микрофазовая упорядоченность. Образование блок-сополимеров подтверждено методами спектроскопии ЯМР ^1H , гель-проникающей хроматографии и сканирующей электронной микроскопии.

Ключевые слова: блок-сополимеризация; полиизобутилен; полилактид; макроинициатор; алкилирование.

SYNTHESIS OF FUNCTIONALIZED POLYISOBUTYLENE AND ITS BLOCK COPOLYMERS WITH D,L-LACTIDE

P. A. NIKISHAU^a, E. A. KSENDZOV^a, D. I. SHIMAN^a, L. V. GAPONIK^a, S. V. KOSTJUK^{a, b}

^aResearch Institute for Physical Chemical Problems, Belarusian State University,
14 Leningradskaya Street, Minsk 220006, Belarus

^bBelarusian State University, 4 Niezaliežnasci Avenue, Minsk 220030, Belarus

Corresponding author: S. V. Kostjuk (kostjuks@bsu.by)

Образец цитирования:

Никишев ПА, Ксендзов ЕА, Шиман ДИ, Гапоник ЛВ, Костюк СВ. Синтез функционализированного полиизобутилена и его блок-сополимеров с D,L-лактидом. *Журнал Белорусского государственного университета. Химия.* 2019; 2:40–50.
<https://doi.org/10.33581/2520-257X-2019-2-40-50>

For citation:

Nikishau PA, Ksendzov EA, Shiman DI, Gaponik LV, Kostjuk SV. Synthesis of functionalized polyisobutylene and its block copolymers with D,L-lactide. *Journal of the Belarusian State University. Chemistry.* 2019;2:40–50. Russian.
<https://doi.org/10.33581/2520-257X-2019-2-40-50>

Авторы:

Павел Альбертович Никишев – научный сотрудник лаборатории катализа полимеризационных процессов.

Евгений Александрович Ксендзов – техник лаборатории катализа полимеризационных процессов.

Дмитрий Иванович Шиман – кандидат химических наук; ведущий научный сотрудник лаборатории катализа полимеризационных процессов.

Людмила Владимировна Гапоник – кандидат химических наук; старший научный сотрудник лаборатории катализа полимеризационных процессов.

Сергей Викторович Костюк – доктор химических наук, доцент; ведущий научный сотрудник лаборатории катализа полимеризационных процессов¹⁾, заведующий кафедрой высокомолекулярных соединений химического факультета²⁾.

Authors:

Pavel A. Nikishau, researcher at the laboratory of catalysis of polymerization processes.

nikishau@bsu.by

Evgenii A. Ksendzov, technician at the laboratory of catalysis of polymerization processes.

zheniy-98@tut.by

Dmitriy I. Shiman, PhD (chemistry); leading researcher at the laboratory of catalysis of polymerization processes.

shimand@bsu.by

Ludmila V. Gaponik, PhD (chemistry); senior researcher at the laboratory of catalysis of polymerization processes.

gaponikl@bsu.by

Sergei V. Kostjuk, doctor of science (chemistry), docent; leading researcher at the laboratory of catalysis of polymerization processes^a and head of the department of high molecular weight compounds, faculty of chemistry^b.

kostjuks@bsu.by

<https://orcid.org/0000-0002-7466-3662>

Method of reactive polyisobutylene modification by various alkoxybenzenes (anisole and 4-phenoxybutanol) was proposed to form functionalized polyisobutylenes. Polymerization of D,L-lactide was explored on the 4-phenoxybutanol/1,5,7-triazabicyclo[4.4.0]dec-5-ene system. It led to determination of optimal conditions for gaining of poly(isobutylene-*b*-D,L-lactide). Such copolymers ($M_n = 14\,300$ g/mol and $M_n = 36\,600$ g/mol, $M_w/M_n \leq 2.5$) which were obtained by the polymerization of D,L-lactide on polyisobutylene macroinitiator shows microphase ordering. Formation of the block copolymers is confirmed by ^1H NMR spectroscopy, gel permeation chromatography, and scanning electron microscopy.

Keywords: block copolymerization; polyisobutylene; polylactide; macroinitiator; alkylation.

Введение

Основным направлением современной науки о макромолекулах в области синтеза является получение (со)полимеров различного строения с требуемой функциональностью [1–4]. Блок-сополимеры (БСП) представляют собой особый класс сополимеров, в которых химически различные мономерные единицы группируются в отдельные блоки вдоль полимерной цепи [5]. Способность БСП, содержащих сильно различающиеся по химической природе блоки, в определенных условиях образовывать морфологически упорядоченные структуры обусловила растущий промышленный и научный интерес к ним. В БСП возможно образование пространственно упорядоченных систем, представляющих собой домены одного гомополимера в матрице другого. В таких сополимерах можно селективно удалить один из блоков (блок полилактида, например, можно удалить, действуя кислотой или щелочью, а блок полиметилметакрилата – действуя УФ-излучением) и получить пористый материал [6]. Высокая пористость, большая степень однородности размеров и распределения пор, зависимость размеров пор от молекулярной массы удаляемого блока позволяют получать высококачественные мембраны с уникальными свойствами [7; 8].

Существует четыре основных подхода к синтезу блок-сополимеров: последовательный ввод мономеров, сшивание блоков реакцией клик-химии, использование гетерофункциональных инициаторов и макроинициаторов. Ввиду разной химической природы изобутилена (ИБ) и D,L-лактида (D,L-Ла) и принципиального различия в методах их полимеризации синтез поли(ИБ-блок-D,L-Ла) удобнее всего проводить с применением макроинициатора. Полимерные инициаторы можно получить в условиях контролируемой полимеризации, когда их концевые и головные группы имеют строго заданную структуру, или путем полимераналогичных превращений. Некоторые полимеры с требуемой функциональностью можно образовывать и методом поликонденсации [3]. Сополимеры на основе полиизобутилена (ПИБ) удобно получать путем модифицирования реакционно-способного ПИБ, содержащего значительную долю (>85 %) концевых экзо-олефиновых или хлоридных групп [9–16].

Цель данной работы – получение БСП ИБ и D,L-Ла путем модифицирования концевой группы ПИБ с последующей полимеризацией с раскрытием цикла лактида на полученном макроинициаторе.

Материалы и методы исследования

Аргон высокой чистоты (99,998 %) (НП ООО «Еврогрупп») пропускали последовательно через колонку с хромоникелевым катализатором для поглощения примесей кислорода, систему колонок, заполненных CaCl_2 , КОН и цеолитом марки NaA для удаления следов воды.

n-Гексан, толуол, хлористый метилен квалификации «х. ч.» (ЭКОС-1, Россия) последовательно обрабатывали концентрированной H_2SO_4 , раствором NaHCO_3 , дистиллированной водой до нейтральной реакции, сушили CaCl_2 , кипятили и перегоняли над CaH_2 (толуол над натрием). Тетрагидрофуран (ТГФ) (чистота 99,5 %, для анализа) (Merck, Германия) кипятили и дважды перегоняли над натрием. Растворитель для спектроскопических исследований CDCl_3 (Eurisotop, Германия) соответствующей квалификации использовали без дополнительной очистки. D,L-Ла (чистота не меньше 98 %) (Sigma-Aldrich, Германия) дважды перекристаллизовывали из толуола и сушили в вакууме при 45–50 °С в течение 5 ч. 4-Феноксibuтановую кислоту (не менее 98 %) (Sigma-Aldrich) использовали без дополнительной очистки. 4-Феноксibuтанол (4-ФБ) получали как в [17]. Тетрахлорид титана (99,9 %) (Aldrich) перегоняли над медной стружкой при пониженном давлении (40 мм рт. ст.). Тетрахлорид олова(IV) (98 %) (Aldrich) перегоняли при 40 °С и 50 мм рт. ст. с оксидом фосфора(V). 1,5,7-Триазабикло[4.4.0]децен-5 (TBD) (98 %) (Aldrich) сушили в вакууме при 50 °С для удаления следов воды. AlCl_3 (99,999 %) (Aldrich) и литийалюминийгидрид (более 97 %) (Aldrich) применяли без предварительной очистки. Et_3Al (25 % по массе раствор в толуоле) (Aldrich) перегоняли в вакууме, предварительно отогнав толуол. Анизол (PhOMe) сушили над CaH_2 в течение суток, а затем дважды перегоняли над CaH_2 в вакууме.

EtAlCl_2 получали при комнатной температуре в растворе толуола в инертной атмосфере смешением двух эквивалентов сухого AlCl_3 и одного эквивалента свежеперегнанного в вакууме Et_3Al .

Синтез реакционно-способного ПИБ проводили на иницирующей системе $\text{AlCl}_3 \times 1,05 \text{ O}(i\text{-Pr})_2$, как описано в [18].

Алкилирование алкоксибензолов реакционно-способным ПИБ. В стеклянный реактор вносили ПИБ ($\sim 1,00$ г, $1,0 \cdot 10^{-3}$ моль), трижды вакуумировали и заполняли аргоном. После этого добавляли 4,0 мл *n*-гексана и 6,0 мл хлористого метилена, затем 0,43 мл ($4,0 \cdot 10^{-3}$ моль) анизол. Реактор погружали в спиртовую баню с температурой -40 °С и вносили 0,44 мл ($4,0 \cdot 10^{-3}$ моль) TiCl_4 для начала алкилирования.

В целях исследования процесса алкилирования на протяжении всей реакции через определенные интервалы времени отбирали пробы ($\sim 1,5$ мл) из реакционной смеси, которые дезактивировали концентрированным водным раствором аммиака. Полученный раствор разбавляли гексаном и последовательно отмывали смесью воды и этанола (70 : 30 по объему), затем азотной кислотой (0,5 моль/л) и дистиллированной водой. После отгонки растворителя образец сушили в вакууме при $55\text{--}60$ °С в течение 6 ч.

Алкилирование 4-ФБ выполняли при соотношении реагентов TiCl_4 , 4-ФБ и ПИБ, равном 10 : 4 : 1.

Полимеризация D,L-Ла в присутствии TBD. Полимеризацию проводили в реакторе Шленка, предварительно отвакуумированном и заполненном аргоном. В реактор вносили 1,00 г D,L-Ла, затем 9,6 мл ТГФ. После полного растворения мономера добавляли 0,28 мл 0,5 моль/л раствора 4-ФБ в ТГФ, а затем 0,18 мл раствора TBD (0,2 моль/л) в ТГФ для начала полимеризации (количества реагентов приведены для раствора D,L-Ла концентрацией 0,7 моль/л и соотношений $[\text{4-ФБ}] : [\text{TBD}] = 4$, $[\text{D,L-Ла}] : [\text{4-ФБ}] = 50$). Для исследования кинетики полимеризации на протяжении всей реакции через определенные интервалы времени из реакционной смеси отбирали пробы (около 1,0 мл), дезактивацию катализатора проводили трехкратным избытком бензойной кислоты. Растворитель отгоняли, образец сушили в течение 6 ч в вакууме при $55\text{--}60$ °С.

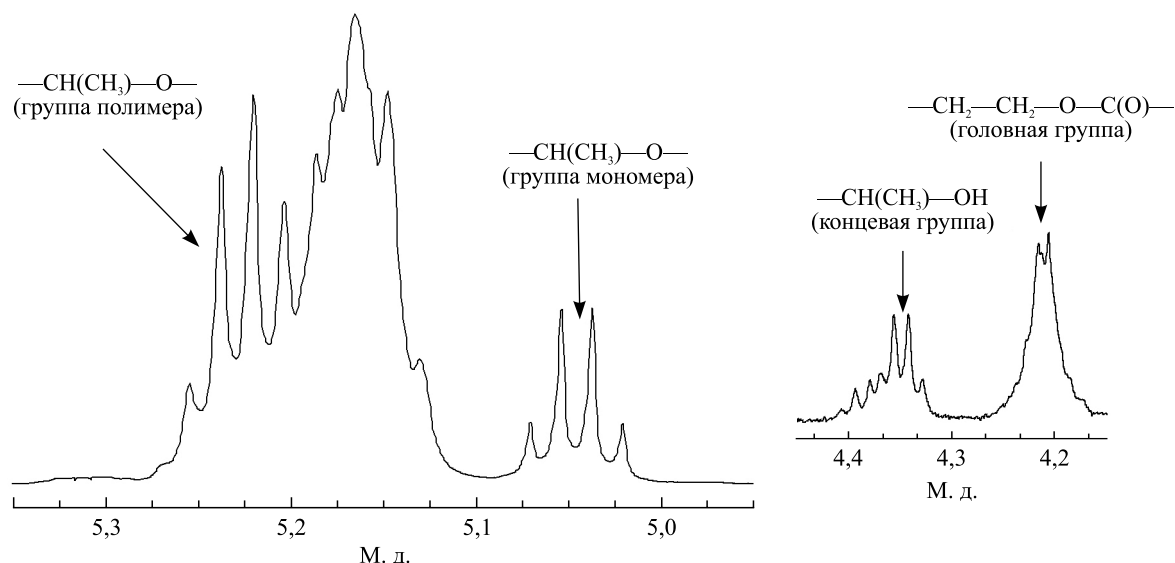
Получение блок-сополимеров ИБ и D,L-Ла. Поли(ИБ-блок-D,L-Ла) получали полимеризацией D,L-Ла с использованием ПИБ с концевой гидроксильной группой (ПИБ—ОН) в качестве макроинициатора. В предварительно отвакуумированный и заполненный аргоном реактор вносили 0,14 г ПИБ—ОН ($1,5 \cdot 10^{-4}$ моль), 2,2 г D,L-Ла и 20,4 мл ТГФ. После полного растворения мономера и макроинициатора добавляли 0,60 мл 0,2 моль/л раствора TBD в ТГФ для начала полимеризации. Соотношение между ПИБ—ОН и TBD составляло 4 : 1 и между D,L-Ла и ПИБ—ОН – 100 : 1. На протяжении всей реакции из реакционной смеси через определенные интервалы времени отбирали пробы (около 1,0 мл) и проводили дезактивацию катализатора трехкратным избытком бензойной кислоты. Затем растворители отгоняли, а конечный продукт сушили в вакууме при $55\text{--}60$ °С в течение 6 ч.

Формование пленок. Для приготовления пленок поли(ИБ-блок-D,L-Ла) использовали формовочные растворы полимера в хлороформе с концентрацией полимера 1,5–2,0 мас. %. Пленки получали методом полива на гидрофобизированную стеклянную подложку. Образцы оставляли на сутки при комнатной температуре для испарения растворителя, а затем кондиционировали в вакууме при комнатной температуре в течение недели.

Анализ полимеров. Среднечисловую (M_n) и средневесовую (M_w) молекулярные массы, а также степень полидисперсности (M_w/M_n) синтезированных полимеров определяли методом гель-проникающей хроматографии на приборе Ultimate 3000 (*Thermo Scientific Dionex*, Германия), снабженном предколонкой PLgel Mixed (5,0 мкм, $7,5 \times 50,0$ мм) и колонкой PLgel Mixed-C (5,0 мкм, $7,5 \times 300,0$ мм). Использовали рефрактометрический и спектрофотометрический ($\lambda = 255$ нм) детекторы ($T = 35$ °С). В качестве элюента применяли ТГФ. Скорость элюирования составляла 1 мл/мин при температуре 30 °С. Величины M_n и M_w/M_n полимеров рассчитывали по кривым элюирования, основываясь на калибровочных зависимостях, полученных с применением полистирольных стандартов EasiCal с M_n в диапазоне $580\text{--}400\,000$ г/моль и $M_w/M_n \leq 1,05$.

Кроме того, среднечисловую молекулярную массу находили методом ЯМР ^1H ($M_n^{\text{ЯМР}}$). Конверсию (Q) и среднечисловую функциональность (F_n) полимеров также определяли методом спектроскопии ЯМР ^1H растворов полимеров в CDCl_3 с концентрацией 15 мг/мл на приборе AVANCE-500 (*Bruker*, США) с рабочей частотой 500 МГц. Конверсию D,L-Ла вычисляли по формуле $Q = I_p/(I_p + I_m) \cdot 100\%$, где I_p – интенсивность сигнала протона полимера в области $\sim 5,2$ м. д.; I_m – интенсивность сигнала протонов мономера в области $\sim 5,0$ м. д. (рис. 1). Среднечисловую функциональность рассчитывали как $F_n = 2I_\omega/I_\alpha \cdot 100\%$, где I_ω – интенсивность сигнала протона концевой группы в области $\sim 4,35$ м. д.; I_α – интенсивность сигнала протонов головной группы в области $\sim 4,2$ м. д.

Морфологию пленок из БСП исследовали методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) на приборе Vega3 (*Tescan*, Чехия). Перед анализом поверхности пленки покрывали слоем золота толщиной 10–15 нм с помощью катодного распыления, используя установку Quorum 150 (*Quorum*, Великобритания).

Рис. 1. Фрагменты спектра ЯМР ^1H поли(D,L-Ла)Fig. 1. Fragments of the NMR ^1H spectrum of poly(D,L-lactide)

Результаты и их обсуждение

Синтез функционализированного ПИБ. Для исследований был взят модельный реакционно-способный ПИБ с F_n (экзо) $\approx 86\%$ и $M_n^{\text{ЯМР}} = 1050$ г/моль. Выбор молекулярной массы обусловлен хорошей разрешающей способностью метода ЯМР ^1H в установлении структуры продуктов алкилирования. Модифицирование ПИБ проводили по реакции алкилирования по Фриделю – Крафтсу с алкоксибензолами (анизолом и 4-ФБ).

В первой серии экспериментов модифицирование ПИБ проводили в присутствии анизола как простейшего представителя алкоксибензолов. Для установления каталитической активности различных кислот Льюиса в реакции алкилирования низкомолекулярным ПИБ с концевыми экзо-олефиновыми группами PhOMe были исследованы TiCl_4 , AlCl_3 , EtAlCl_2 , SnCl_4 , H_2SO_4 (табл. 1).

Таблица 1

Результаты алкилирования анизола ПИБ с применением различных кислот Льюиса и H_2SO_4

Table 1

Results of alkylation of anisole with PIB using Lewis acids and H_2SO_4

| Катализатор | Время, ч | $M_n^{\text{ЯМР}}$, г/моль | F_n , % | |
|-------------------------------|----------|--------------------------------|-----------|------|
| | | | алк. | экзо |
| — | — | 1050* | — | 86,0 |
| AlCl_3 | 3,0 | 820 | 99,7 | 0,3 |
| TiCl_4 | 3,0 | 870 | 97,0 | 1,5 |
| EtAlCl_2 | 3,0 | 980 | 39,2 | 28,8 |
| EtAlCl_2^{**} | 8,0 | 1210 | 5,5 | 82,4 |
| SnCl_4 | 3,0 | 1030 | — | 77,9 |
| H_2SO_4 | 8,0 | 1350 | 7,9 | 56,0 |
| $\text{H}_2\text{SO}_4^{***}$ | 72,0 | 1150 | 98,5 | — |

Примечание. Условия модифицирования: [катализатор] : [PhOMe] : [ПИБ] = 4 : 4 : 1; $T = -40^\circ\text{C}$; значения M_n получены из данных ЯМР ^1H -спектроскопии по концевым группам, F_n — согласно данным спектроскопии ЯМР ^1H ; * — для немодифицированного ПИБ; ** — условия модифицирования: $[\text{EtAlCl}_2] : [\text{PhOMe}] : [\text{ПИБ}] = 2,5 : 4 : 1$; *** — $T = 20^\circ\text{C}$.

Как видно из табл. 1, в реакции алкилирования наиболее эффективны AlCl_3 и TiCl_4 (степень алкилирования составила 99,7 и 97,0 % соответственно). В присутствии EtAlCl_2 алкилирование анизол ПИБ протекает достаточно медленно, в то время как SnCl_4 неэффективен в качестве катализатора этого процесса. Стоит отметить, что в случае использования сильных кислот Льюиса (AlCl_3 и TiCl_4) M_n образцов становится несколько меньшей начального значения, что может быть связано с протеканием побочных реакций миграции заряда по цепи за счет последовательных гидридных и метильных сдвигов с последующим диспропорционированием макрокатиона [19]. При более низких температурах (-70°C и ниже) такие побочные реакции практически не протекают [14; 20].

Алкилирование в присутствии кислоты Бренстеда (H_2SO_4) протекает медленно: степень алкилирования составила 7,9 % за 8 ч. Однако при аналогичных соотношениях реагентов практически 100 % степень алкилирования анизол достигалась за 3 сут при температуре 20°C (и побочные процессы не вносили существенного вклада в алкилирование).

Таким образом, наибольшую каталитическую активность в реакциях алкилирования проявляют наиболее сильные кислоты Льюиса, что соответствует представлениям о реакциях алкилирования по Фриделю – Крафтсу ароматических соединений алкилгалогенидами, спиртами и алкенами.

Учитывая данные об активности кислот Льюиса в алкилировании анизол (см. табл. 1), алкилирование 4-ФБ проводили в присутствии AlCl_3 и TiCl_4 . В структуре 4-ФБ имеется два атома кислорода, т. е. два возможных центра координации кислоты Льюиса, поэтому был использован десятикратный избыток катализатора по отношению к ПИБ (табл. 2).

Таблица 2

Результаты алкилирования 4-ФБ ПИБ в присутствии AlCl_3 и TiCl_4

Table 2

Results of alkylation of 4-phenoxybutanol with PIB using AlCl_3 and TiCl_4

| Катализатор | Время, ч | $M_n^{\text{ЯМР}}$, г/моль | M_w/M_n | F_n , % | |
|-----------------|----------|-----------------------------|-----------|-----------|------|
| | | | | алк. | экзо |
| — | — | 1050* | 4,6 | — | 86 |
| AlCl_3 | 10 | 780 | 6,3 | 94 | — |
| TiCl_4 | 10 | 1030 | 4,0 | 61 | 14 |
| TiCl_4 | 36 | 950 | 4,3 | 95 | 1,0 |

Примечание. Условия модифицирования: [катализатор] : [4-ФБ] : [ПИБ] = 10 : 4 : 1; $T = -40^\circ\text{C}$, значения M_n получены из данных ЯМР ^1H -спектроскопии по концевым группам, F_n — согласно данным ЯМР ^1H -спектроскопии; * — для исходного полимера.

Как и в случае с анизолом, при использовании AlCl_3 в алкилировании 4-ФБ ПИБ протекают побочные реакции, которые приводят к уменьшению величины M_n и уширению молекулярно-массового распределения. При использовании TiCl_4 значения M_n и M_w/M_n ПИБ практически не изменяются, что свидетельствует о незначительном вкладе побочных процессов. При этом время достижения высоких степеней алкилирования увеличивается в присутствии TiCl_4 с 3 ч для анизол до 36 ч для 4-ФБ. Это можно объяснить наличием гидроксильной группы в структуре 4-ФБ, которая взаимодействует с кислотой Льюиса, уменьшая ее эффективную концентрацию.

Попытки провести алкилирование 4-ФБ в присутствии H_2SO_4 не дали положительного результата: степень алкилирования составила 1 % при проведении синтеза в течение 3 сут при комнатной температуре. Для установления структуры продуктов модифицирования полученные образцы исследовали методом ЯМР ^1H -спектроскопии (рис. 2).

Из спектров следует, что в ходе алкилирования сигналы в области 4,8 и 4,6 м. д., соответствующие протонам экзо-олефиновых концевых групп (e и e' на рис. 2, а), практически полностью исчезают. При этом в области 6,5–7,0 м. д. появляется только один тип сигналов протонов бензольного кольца (дублеты g на рис. 2, б, и 2, в). Это указывает на протекание алкилирования исключительно в *пара*-положение к оксиалкильной группе. Также в спектре появляются сигналы протонов концевых оксиметильной группы (h на рис. 2, б) и метиленовых протонов у гидроксильной группы (k на рис. 2, в).

Отметим, что алкилирование протекает через стадию протонирования экзо-олефиновых групп ПИБ. Это следует из того, что при невысоких степенях алкилирования в образце присутствует значительная фракция ПИБ с концевыми хлоридными группами (рис. 3). Предполагается, что протонирование происходит благодаря частичному гидролизу катализатора следовыми количествами воды, присутствующими в растворителях.

Макрокатион ПИБ при температурах выше $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$ может подвергаться изомеризации (метильный и гидридный сдвиги), что приводит к миграции заряда по цепи [21]. В дальнейшем макрокатион ПИБ с зарядом внутри цепи диспропорционирует с образованием более коротких цепей. Это подтверждается уменьшением молекулярной массы образцов (в частности, в присутствии TiCl_4 и AlCl_3), ростом показателя полидисперсности, а также увеличением доли концевых *три*-замещенных олефиновых групп в ходе алкилирования. При использовании AlCl_3 интенсивность побочных реакций выше, поскольку AlCl_3 , по сравнению с TiCl_4 , является более сильной кислотой Льюиса.

Полимеризация D,L-Ла на системе 4-ФБ/TBD. Для установления оптимальных условий синтеза БСП на основе D,L-Ла на полимерных макроинициаторах была исследована полимеризация D,L-Ла в присутствии модельной иницирующей системы 4-ФБ/TBD в ТГФ при комнатной температуре (табл. 3).

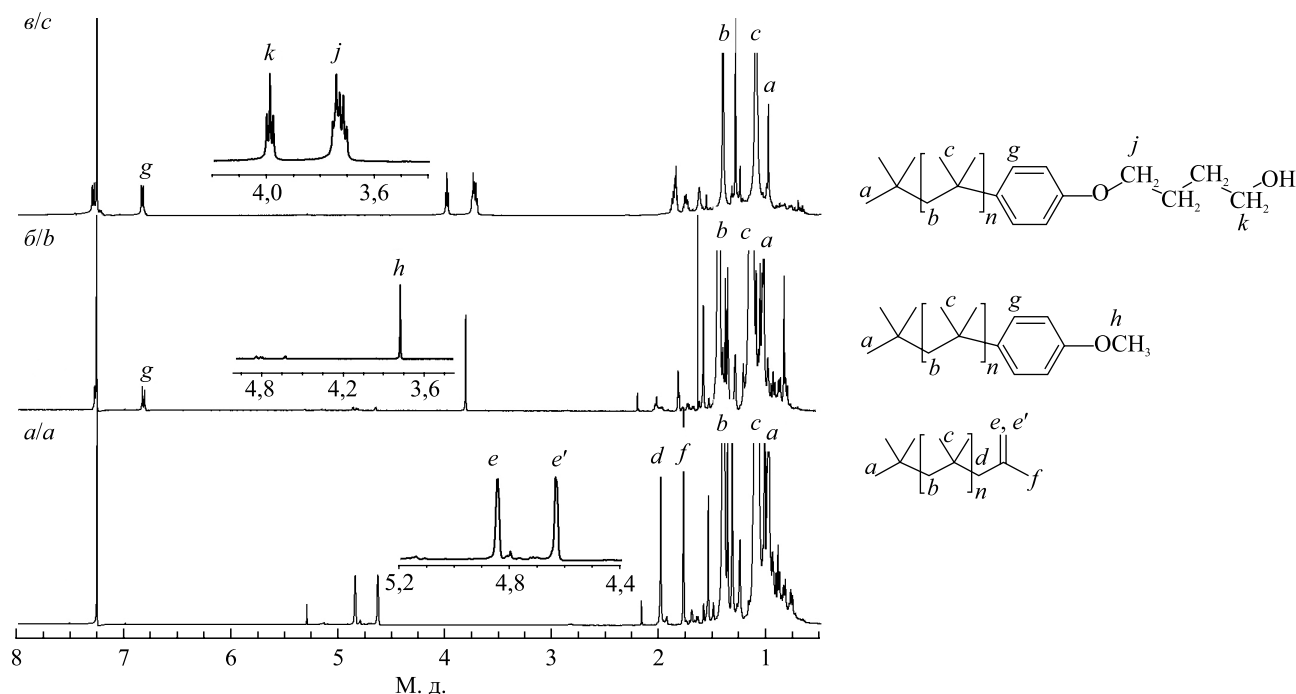


Рис. 2. Спектры ЯМР ^1H исходного ПИБ (а) и ПИБ с концевыми оксиметильной (б) и гидроксильной (в) группами

Fig. 2. NMR ^1H spectra of initial PIB (a) and PIB with oxymethyl (b) and hydroxyl (c) end groups

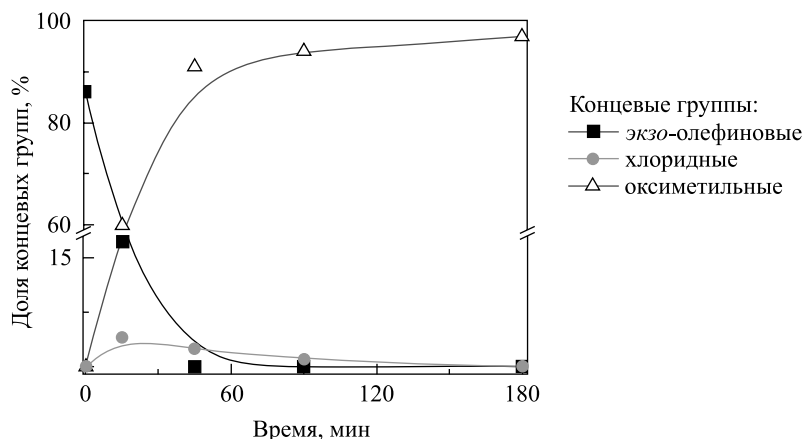


Рис. 3. Зависимость содержания концевых групп от времени модифицирования ПИБ анизолом в присутствии TiCl_4

Fig. 3. The dependence of the end group content on the time of PIB modification with anisole in the presence of TiCl_4

Согласно литературным данным, TBD является эффективным катализатором полимеризации циклических сложных эфиров в растворе при комнатной температуре [22], к тому же нетоксичным [23], что отличает его от классических катализаторов на основе олова.

Полимеризация D,L-Ла в растворе ТГФ (0,7 моль/л) проводилась при соотношениях D,L-Ла к 4-ФБ, равных 50 и 100. Как следует из данных, представленных в табл. 3, указанная иницирующая система проявляет высокую активность в полимеризации D,L-Ла: полная конверсия мономера (более 98 %) достигается менее чем за 1 мин.

Таблица 3

Полимеризация D,L-Ла в присутствии иницирующей системы 4-ФБ/TBD

Table 3

Polymerization of D,L-lactide in presence 4-phenoxybutanol/TBD initiating system

| Соотношение D,L-Ла и 4-ФБ | Время, мин | Конверсия, % | $M_n^{\text{ЯМР}}$, г/моль | M_n , г/моль | M_n' , г/моль | M_w/M_n | F_n , % |
|---------------------------|------------|--------------|-----------------------------|----------------|-----------------|-----------|-----------|
| 50 : 1 | 0,5 | 98,4 | 5800 | 6400 | 5200 | 1,48 | 93 |
| | 2,0 | 99,5 | 5400 | 6200 | 5100 | 1,78 | 92 |
| 100 : 1 | 0,5 | 97,8 | 11 200 | 12 600 | 10 300 | 1,34 | 94 |
| | 2,0 | 99,1 | 11 000 | 12 400 | 10 200 | 1,59 | 92 |

Примечание. Условия полимеризации: [D,L-Ла] = 0,7 моль/л; [4-ФБ] : [TBD] = 4; $T = 20\text{ }^{\circ}\text{C}$; $M_n' = KM_n$, где $K = 0,82$; значения F_n рассчитаны из спектров ЯМР ^1H как соотношение интенсивностей сигналов протонов головной и концевой групп.

Уширение молекулярно-массового распределения после достижения высоких конверсий мономера объясняется протеканием в системе побочных реакций внутри- и межмолекулярной переэтерификации в условиях недостатка мономера. На это также указывает наличие «плеча» в области низких молекулярных масс на хроматограммах ГПХ образцов со временем полимеризации 2 мин (рис. 4).

Спектр ЯМР ^1H поли(D,L-Ла) (рис. 5), полученного в присутствии иницирующей системы 4-ФБ/TBD (конверсия 79,2 %), характеризуется наличием хорошо разрешенных сигналов протонов, соответствующих метиновой (5,14–5,20 м. д., c на рис. 5) и метильной (1,5 м. д., b на рис. 5) группам основной цепи. В дополнение к сигналам протонов групп основной цепи в спектре присутствуют сигналы меньшей интенсивности, отвечающие головной гидроксиметиновой группе (4,35 м. д., a на рис. 5), а также фенильным и метиленовым протонам концевой группы при 6,80–7,15 м. д. ($h + h' + h''$), 4,20 м. д. (d), 4,0 м. д. (g) и 1,8 м. д. ($e + f$) соответственно.

Поскольку молекулярная масса, рассчитанная из спектров ЯМР ^1H , отличается от скорректированной M_n' незначительно, можно заключить, что только 4-ФБ инициирует полимеризацию. Среднечисловая функциональность полиэфиров составляет 92–94 %, т. е. практически все макромолекулы содержат

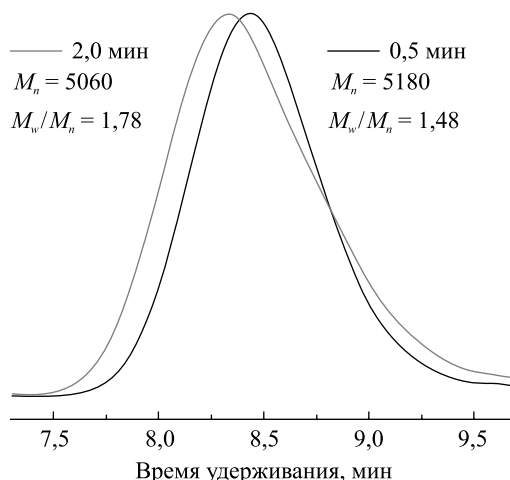


Рис. 4. Кривые ГПХ образцов поли(D,L-Ла) со временем полимеризации 0,5 и 2,0 мин

Fig. 4. GPC curves for samples of poly(D,L-lactide) with a polymerization time of 0.5 and 2.0 min

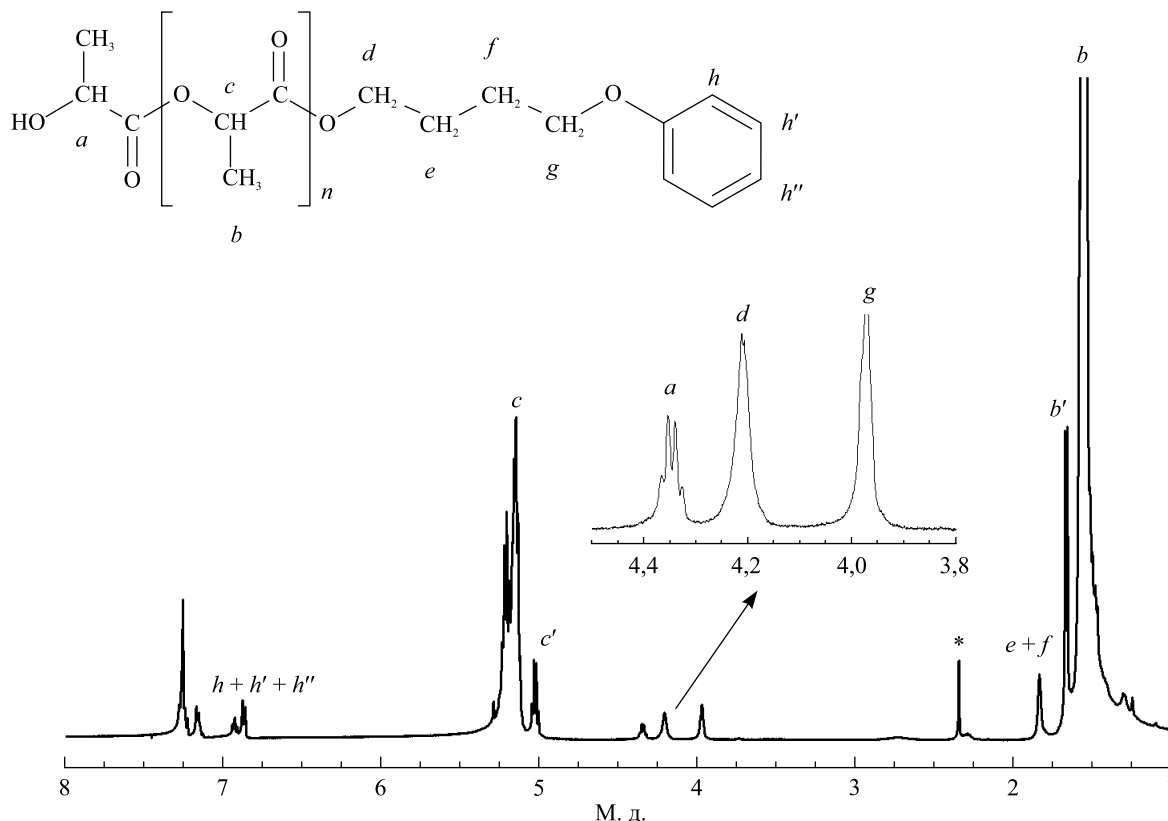


Рис. 5. Спектр ЯМР ^1H поли(D,L-Ла), полученного в присутствии иницирующей системы 4-ФБ/TBD.

В спектре присутствуют сигналы мономера (c' , b') и остатки толуола (*)

Fig. 5. NMR ^1H spectrum of poly(D,L-lactide) obtained in the presence of 4-phenoxybyranol/TBD initiating system.

Monomer (c' , b') and toluene residue (*) peaks are present in spectrum

головную оксибутилоксифенильную и концевую гидроксильную группы. Таким образом, 4-ФБ является эффективным инициатором полимеризации D,L-Ла в присутствии TBD в исследованных условиях.

Полимеризация D,L-Ла на ПИБ-макроинициаторе. ПИБ, модифицированный 4-ФБ, с высоким содержанием концевых гидроксильных групп (95 %) и $M_n^{\text{ЯМР}} = 1300$ г/моль, M_n (ГПХ) = 910 г/моль был использован в качестве макроинициатора полимеризации D,L-Ла.

Полимеризацию D,L-Ла проводили в растворе в ТГФ (0,7 моль/л) при комнатной температуре (20 °C) и соотношении между D,L-Ла и ПИБ—ОН, равном 100 и 200. В течение 1 мин была достигнута конверсия мономера, близкая к полной. На кривых ГПХ (рис. 6) видно, что сигнал полученных БСП смещается в область более высоких молекулярных масс относительно исходного макроинициатора

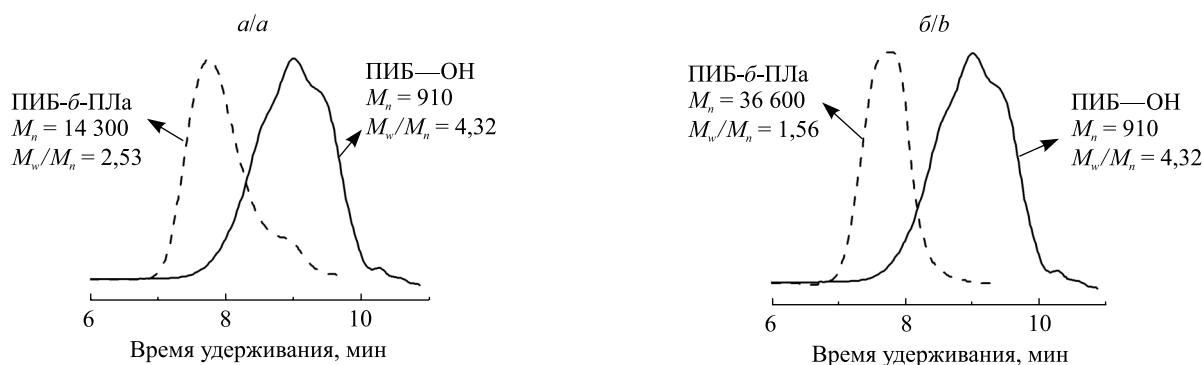


Рис. 6. Кривые ГПХ образцов поли(ИБ-блок-D,L-Ла) для [D,L-Ла] : [PIB—ОН], равного 100 (а) и 200 (б)

Fig. 6. GPC curves for poly(isobutylene-*b*-D,L-lactide) for [D,L-lactide] : [PIB—ОН] equal to 100 (a) and 200 (b)

(ПИБ—ОН). Также происходит значительное сужение молекулярно-массового распределения, что согласуется с ранее установленными теоретическими представлениями о механизме процесса.

В спектре ЯМР ^1H (рис. 7) присутствуют хорошо разрешенные сигналы протонов, соответствующих блоку поли(D,L-Ла) (метиновые протоны *a* в области 5,14–5,20 м. д. и метильные протоны *b* в области 1,5 м. д. основной цепи) и блоку ПИБ (протоны метиленовых групп *c* в области 1,30–1,45 м. д. и протоны метильных групп *d* в области 1,1–1,2 м. д.).

В дополнение к сигналам протонов групп основной цепи в спектре обнаружен сигнал меньшей интенсивности *f* в области 4,2 м. д., который относится к метиленовым протонам БСП. Данные ЯМР ^1H совместно с результатами ГПХ подтверждают образование поли(ИБ-блок-D,L-Ла).

Исследование поверхности пленок БСП на основе D,L-Ла. Из полученных образцов диблок-сополимеров были приготовлены пленки, морфология которых исследована методом СЭМ (рис. 8).

Данные СЭМ показывают микрофазовое разделение блоков в поли(ИБ-блок-D,L-Ла). Так, у БСП ИБ и D,L-Ла ($M_n = 14\,300$ г/моль, $M_w/M_n = 2,53$), где объемная доля блока поли(D,L-Ла) составляет 90 %, сферические домены со средним радиусом 2 мкм представляют собой блоки ПИБ в матрице из

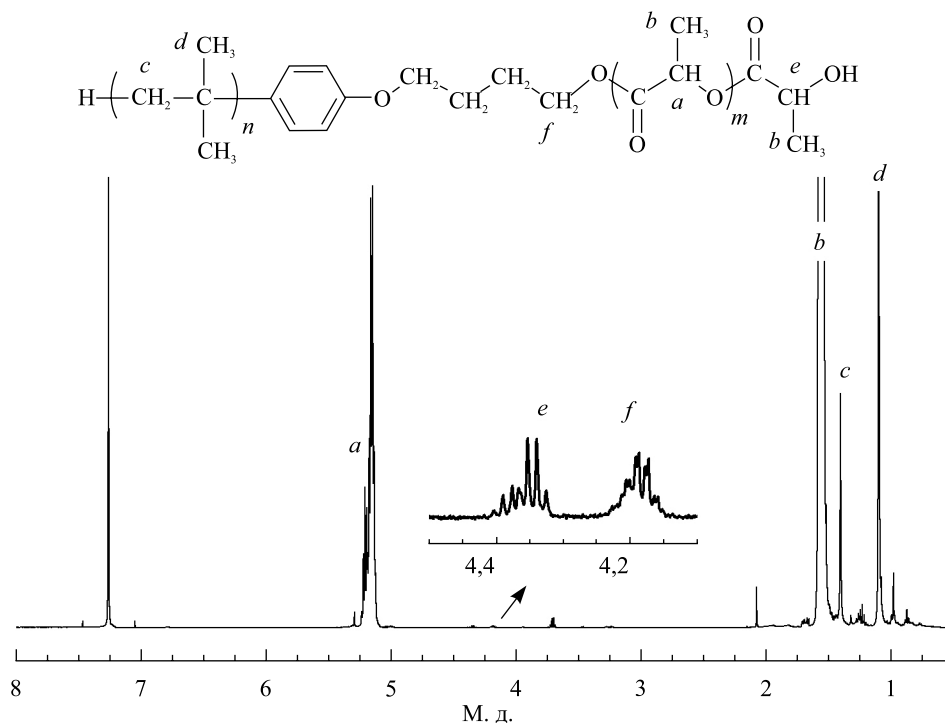


Рис. 7. Спектр ЯМР ^1H поли(ИБ-блок-D,L-Ла), полученного в присутствии ПИБ—ОН/TBD ($M_n = 14\,300$ г/моль, $M_w/M_n = 2,53$)

Fig. 7. NMR ^1H spectrum of poly(isobutylene-*b*-D,L-lactide) obtained in the presence of PIB—ОН/TBD ($M_n = 14\,300$ g/mol, $M_w/M_n = 2,53$)

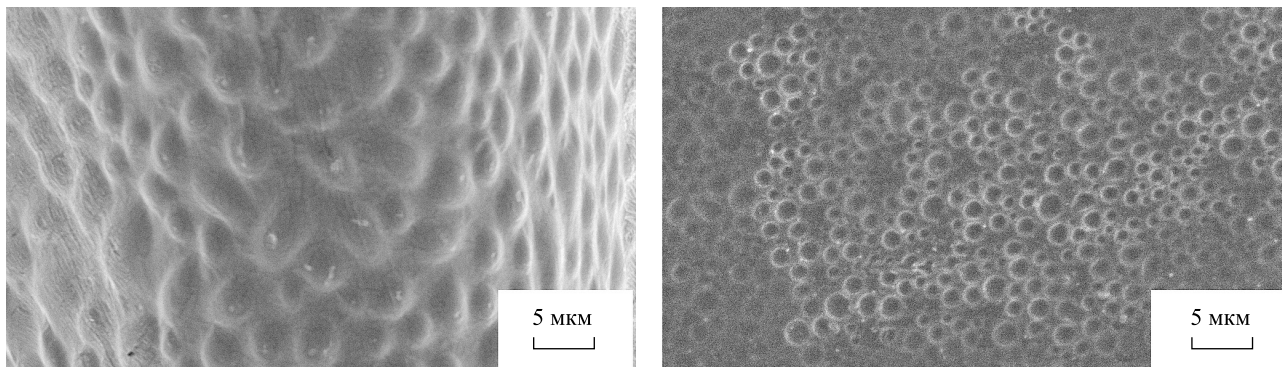


Рис. 8. СЭМ-изображения поверхности пленок поли(ИБ-блок-D,L-Ла); $\chi(\text{поли(D,L-Ла)}) = 90$ об. %

Fig. 8. SEM images of film surface of poly(isobutylene-*b*-D,L-lactide); $\chi(\text{poly(D,L-lactide)}) = 90$ % by volume

поли(D,L-Ла) [24; 25]. Объемную долю поли(D,L-Ла) в БСП определяли согласно работе [26] с использованием значений плотности ПИБ и поли(D,L-Ла) 0,89 и 1,25 г/см³ соответственно.

Такое поведение характерно исключительно для БСП, что в совокупности с данными ЯМР ¹H спектроскопии и ГПХ доказывает образование сополимеров блочного строения при полимеризации D,L-Ла на исследованном макроинициаторе.

Заключение

Разработана эффективная методика получения ПИБ с концевой гидроксильной группой посредством реакции алкилирования алкоксибензолов реакционно-способным ПИБ. Показано, что наибольшую каталитическую активность в таких реакциях с одновременно низким вкладом побочно протекающего процесса деструкции полимерных цепей проявляет TiCl₄. Методом ЯМР ¹H спектроскопии установлено, что алкилирование алкоксибензолов при низких температурах протекает исключительно в *пара*-положение, а скорость алкилирования находится в обратной зависимости от длины цепей ПИБ.

В присутствии ПИБ—ОН в качестве инициатора и TBD в качестве катализатора получены поли(ИБ-блок-D,L-Ла) ($M_n = 14\,300$ г/моль и $M_n = 36\,600$ г/моль, $M_w/M_n \leq 2,5$), для которых была показана микрофазовая упорядоченность.

Библиографические ссылки

1. Chakraborty DD, Nath LK, Chakraborty P. Recent progress in smart polymers: behaviour, mechanistic understanding and application. *Polymer Plastics Technology and Engineering*. 2018;57(10):945–957. DOI: 10.1080/03602559.2017.1364383.
2. Xu D, Guo J, Yan F. Porous ionic polymers: Design, synthesis, and applications. *Progress Polymer Science*. 2017;79:121–143. DOI: 10.1016/j.progpolymsci.2017.11.005.
3. Licea-Claverie A, Alvarez-Sánchez J, Picos-Corral LA, Obeso-Vera C, Flores MC, Cornejo-Bravo JM. The use of the RAFT-technique for the preparation of temperature/pH sensitive polymers in different architectures. *Macromolecular Symposia*. 2009;283–284(1):56–66. DOI: 10.1002/masy.200950909.
4. Сапожников ДА, Выгодский ЯС. Успехи в области поликонденсации и конденсационных полимеров. *Высокомолекулярные соединения. Серия Б*. 2015;57(4):231–248. DOI: 10.7868/S2308113915040117.
5. Feng H, Lu X, Wang W, Kang N-G, Mays JW. Block Copolymers: Synthesis, Self-Assembly, and Applications. *Polymers*. 2017;9(10):494. DOI: 10.3390/polym9100494.
6. Thurn-Albrecht T, Steiner R, DeRouchey J, Stafford CM, Huang E, Bal M. Nanoscopic Templates from Oriented Block Copolymer Films. *Advanced Materials*. 2000;12(11):787–791. DOI: 10.1002/(SICI)1521-4095(200006)12:11<787::AID-ADMA787>3.0.CO;2-1.
7. Ulbricht M. Advanced functional polymer membranes. *Polymer*. 2006;47(7):2217–2262. DOI: 10.1016/j.polymer.2006.01.084.
8. Grande D, Penelle J, Davidson P, Beurroies I, Denoyel R. Functionalized ordered nanoporous polymeric materials: from the synthesis of diblock copolymers to their nanostructure and their selective degradation microporous. *Microporous and Mesoporous Materials*. 2011;140(1–3):34–39. DOI: 10.1016/j.micromeso.2010.10.007.
9. Foss RP, Jacobson HW, Cripps HN, Sharkey WH. Block and graft copolymers of pivalolactone. II. ABA and ABA-g-A copolymers with dienes. *Macromolecules*. 1976;9(2):373–374. DOI: 10.1021/ma0050a043.
10. Kennedy JP, Ivan B. *Designed polymers by carbocationic macromolecular engineering: theory and practice*. Munich: Hanser Publishers; 1992. 240 p.
11. Bergbreiter DE, Sung SD, Li J, Ortiz D, Hamilton PN. Designing polymers for biphasic liquid/liquid separations after homogeneous reactions. *Organic Process Research and Development*. 2004;8(3):461–468. DOI: 10.1021/op034183w.
12. Erdodi G, Ivan B. Novel amphiphilic conetworks composed of telechelic poly(ethylene oxide) and three-arm star polyisobutylene. *Chemistry of Materials*. 2004;16(6):959–962. DOI: 10.1021/cm0345063.
13. Ren K, Zhang M, He J, Wu J, Ni P. Preparation of polymeric prodrug paclitaxel-poly(lactic acid)-b-polyisobutylene and its application in coatings of a drug eluting stent. *ACS Applied Materials & Interfaces*. 2015;7(21):11263–11271. DOI: 10.1021/acsami.5b01410.
14. Morgan DL, Martinez-Castro N, Storey RF. End-quenching of TiCl₄-catalyzed quasiliving polyisobutylene with alkoxybenzenes for direct chain end functionalization. *Macromolecules*. 2010;43(21):8724–8740. DOI: 10.1021/ma1015648.
15. Morgan DL, Storey RF. Primary Hydroxy-Terminated Polyisobutylene via End-Quenching with a Protected N-(ω-Hydroxy-alkyl)pyrrole. *Macromolecules*. 2010;43(3):1329–1340. DOI: 10.1021/ma9023608.
16. Yang B, Parada CM, Storey RF. Synthesis, characterization, and photopolymerization of polyisobutylene phenol (meth)acrylate macromers. *Macromolecules*. 2016;49(17):6173–6185. DOI: 10.1021/acs.macromol.6b01289.
17. Никишев ПА, Пискун ЮА, Василенко ИВ, Гапоник ЛВ, Тимашев ПС, Аковатанцева АА, Костюк СВ. Синтез блок-сополимеров стирола с D,L-лактидом методами последовательной контролируемой катионной полимеризации и анионной полимеризации с раскрытием цикла. *Высокомолекулярные соединения. Серия Б*. 2017;59(6):413–423. DOI: 10.7868/S2308113917060079.
18. Shiman DI, Vasilenko IV, Kostjuk SV. Cationic polymerization of isobutylene by AlCl₃/ether complexes in non-polar solvents: Effect of ether structure on the selectivity of β-H elimination. *Polymer*. 2013;54(9):2235–2242. DOI: 10.1016/j.polymer.2013.02.039.
19. Dimitrov P, Emert J, Hua J, Keki S, Faust R. Mechanism of Isomerization in the Cationic Polymerization of Isobutylene. *Macromolecules*. 2011;44(7):1831–1840. DOI: 10.1021/ma102645w.
20. Yang B, Storey RF. End-quenching of *tert*-chloride-terminated polyisobutylene with alkoxybenzenes: comparison of AlCl₃ and TiCl₄ catalysts. *Polymer Chemistry*. 2015;6(20):3764–3774. DOI: 10.1039/C5PY00269A.
21. Peng YX, Cun LF, Dai HS, Liu JL. Cationic monomer-isomerization oligomerization of 2-methyl-2-butene. *Polymer*. 1996;37(17):3979–3982. DOI: 10.1016/0032-3861(96)00200-5.
22. Pratt RC, Lohmeijer BGG, Long DA, Waymouth RM, Hedrich JL. Triazabicyclodecene: a simple bifunctional organocatalyst for acyl transfer and ring-opening polymerization of cyclic esters. *Journal of the American Chemical Society*. 2006;128(14):4556–4557. DOI: 10.1021/ja060662+.

23. Nachtergaele A, Coulembier O, Duboi P, Helvenstein M, Duez P, Blankert B. Organocatalysis paradigm revisited: are metal-free catalysts really harmless? *Biomacromolecules*. 2015;16(2):507–514. DOI: 10.1021/bm5015443.
24. Jalabert M, Fraschini C, Prud'Homme RE. Synthesis and characterization of poly(L-lactide)s and poly(D-lactide)s of controlled molecular weight. *Journal of Polymer Science. Part A: Polym. Chem.* 2006;45(10):1944–1955. DOI: 10.1002/pola.21960.
25. Botiz I, Darling SB. Optoelectronics using block copolymers. *Mater. Today*. 2010;13(5):42–51. DOI: 10.1016/S1369-7021(10)70083-3.
26. Tseng Y-C, Darling SB. Block copolymer nanostructures for technology. *Polymers*. 2010;2(4):470–489. DOI: 10.3390/polym2040470.
27. Kwon Y, Faust R. Synthesis and characterization of poly(isobutylene-*b*-pivalolactone) diblock and poly(pivalolactone-*b*-isobutylene-*b*-pivalolactone) triblock copolymers. *Macromolecules*. 2002;35(9):3348–3357. DOI: 10.1021/ma011739b.

References

1. Chakraborty DD, Nath LK, Chakraborty P. Recent progress in smart polymers: behaviour, mechanistic understanding and application. *Polymer Plastics Technology and Engineering*. 2018;57(10):945–957. DOI: 10.1080/03602559.2017.1364383.
2. Xu D, Guo J, Yan F. Porous ionic polymers: Design, synthesis, and applications. *Progress Polymer Science*. 2017;79:121–143. DOI: 10.1016/j.progpolymsci.2017.11.005.
3. Licea-Claverie A, Alvarez-Sánchez J, Picos-Corrales LA, Obeso-Vera C, Flores MC, Cornejo-Bravo JM. The use of the RAFT-technique for the preparation of temperature/pH sensitive polymers in different architectures. *Macromolecular Symposia*. 2009;283–284(1):56–66. DOI: 10.1002/masy.200950909.
4. Sapozhnikov DA, Vygodskii YS. Achievements in polycondensation and condensation polymers. *Polymer Science. Series B*. 2015;57(4):231–248. Russian. DOI: 10.7868/S2308113915040117.
5. Feng H, Lu X, Wang W, Kang N-G, Mays JW. Block Copolymers: Synthesis, Self-Assembly, and Applications. *Polymers*. 2017;9(10):494. DOI: 10.3390/polym9100494.
6. Thurn-Albrecht T, Steiner R, DeRouchey J, Stafford CM, Huang E, Bal M. Nanoscopic Templates from Oriented Block Copolymer Films. *Advanced Materials*. 2000;12(11):787–791. DOI: 10.1002/(SICI)1521-4095(200006)12:11<787::AID-ADMA787>3.0.CO;2-1.
7. Ulbricht M. Advanced functional polymer membranes. *Polymer*. 2006;47(7):2217–2262. DOI: 10.1016/j.polymer.2006.01.084.
8. Grande D, Penelle J, Davidson P, Beurroies I, Denoyel R. Functionalized ordered nanoporous polymeric materials: from the synthesis of diblock copolymers to their nanostructuration and their selective degradation microporous. *Microporous and Mesoporous Materials*. 2011;140(1–3):34–39. DOI: 10.1016/j.micromeso.2010.10.007.
9. Foss RP, Jacobson HW, Cripps HN, Sharkey WH. Block and graft copolymers of pivalolactone. II. ABA and ABA-*g*-A copolymers with dienes. *Macromolecules*. 1976;9(2):373–374. DOI: 10.1021/ma60050a043.
10. Kennedy JP, Ivan B. *Designed polymers by carbocationic macromolecular engineering: theory and practice*. Munich: Hanser Publishers; 1992. 240 p.
11. Bergbreiter DE, Sung SD, Li J, Ortiz D, Hamilton PN. Designing polymers for biphasic liquid/liquid separations after homogeneous reactions. *Organic Process Research and Development*. 2004;8(3):461–468. DOI: 10.1021/op034183w.
12. Erdodi G, Ivan B. Novel amphiphilic conetworks composed of telechelic poly(ethylene oxide) and three-arm star polyisobutylene. *Chemistry of Materials*. 2004;16(6):959–962. DOI: 10.1021/cm0345063.
13. Ren K, Zhang M, He J, Wu J, Ni P. Preparation of polymeric prodrug paclitaxel-poly(lactic acid)-*b*-polyisobutylene and its application in coatings of a drug eluting stent. *ACS Applied Materials & Interfaces*. 2015;7(21):11263–11271. DOI: 10.1021/acsami.5b01410.
14. Morgan DL, Martinez-Castro N, Storey RF. End-quenching of TiCl₄-catalyzed quasiliving polyisobutylene with alkoxybenzenes for direct chain end functionalization. *Macromolecules*. 2010;43(21):8724–8740. DOI: 10.1021/ma1015648.
15. Morgan DL, Storey RF. Primary Hydroxy-Terminated Polyisobutylene via End-Quenching with a Protected N-(ω -Hydroxy-alkyl)pyrrole. *Macromolecules*. 2010;43(3):1329–1340. DOI: 10.1021/ma9023608.
16. Yang B, Parada CM, Storey RF. Synthesis, characterization, and photopolymerization of polyisobutylene phenol (meth)acrylate macromers. *Macromolecules*. 2016;49(17):6173–6185. DOI: 10.1021/acs.macromol.6b01289.
17. Nikishev PA, Piskun YA, Vasilenko IV, Gaponik LV, Timashev PS, Akovantantseva AA, Kostyuk SV. Synthesis of Block Copolymers of Styrene with D,L-Lactide by the Sequential Controlled Cationic Polymerization and Ring-Opening Anionic Polymerization. *Polymer Science. Series B*. 2017;59(6):413–423. Russian. DOI: 10.7868/S2308113917060079.
18. Shiman DL, Vasilenko IV, Kostjuk SV. Cationic polymerization of isobutylene by AlCl₃/ether complexes in non-polar solvents: Effect of ether structure on the selectivity of β -H elimination. *Polymer*. 2013;54(9):2235–2242. DOI: 10.1016/j.polymer.2013.02.039.
19. Dimitrov P, Emert J, Hua J, Keki S, Faust R. Mechanism of Isomerization in the Cationic Polymerization of Isobutylene. *Macromolecules*. 2011;44(7):1831–1840. DOI: 10.1021/ma102645w.
20. Yang B, Storey RF. End-quenching of *tert*-chloride-terminated polyisobutylene with alkoxybenzenes: comparison of AlCl₃ and TiCl₄ catalysts. *Polymer Chemistry*. 2015;6(20):3764–3774. DOI: 10.1039/C5PY00269A.
21. Peng YX, Cun LF, Dai HS, Liu JL. Cationic monomer-isomerization oligomerization of 2-methyl-2-butene. *Polymer*. 1996;37(17):3979–3982. DOI: 10.1016/0032-3861(96)00200-5.
22. Pratt RC, Lohmeijer BGG, Long DA, Waymouth RM, Hedrich JL. Triazabicyclodecene: a simple bifunctional organocatalyst for acyl transfer and ring-opening polymerization of cyclic esters. *Journal of the American Chemical Society*. 2006;128(14):4556–4557. DOI: 10.1021/ja060662+.
23. Nachtergaele A, Coulembier O, Duboi P, Helvenstein M, Duez P, Blankert B. Organocatalysis paradigm revisited: are metal-free catalysts really harmless? *Biomacromolecules*. 2015;16(2):507–514. DOI: 10.1021/bm5015443.
24. Jalabert M, Fraschini C, Prud'Homme RE. Synthesis and characterization of poly(L-lactide)s and poly(D-lactide)s of controlled molecular weight. *Journal of Polymer Science. Part A: Polym. Chem.* 2006;45(10):1944–1955. DOI: 10.1002/pola.21960.
25. Botiz I, Darling SB. Optoelectronics using block copolymers. *Mater. Today*. 2010;13(5):42–51. DOI: 10.1016/S1369-7021(10)70083-3.
26. Tseng Y-C, Darling SB. Block copolymer nanostructures for technology. *Polymers*. 2010;2(4):470–489. DOI: 10.3390/polym2040470.
27. Kwon Y, Faust R. Synthesis and characterization of poly(isobutylene-*b*-pivalolactone) diblock and poly(pivalolactone-*b*-isobutylene-*b*-pivalolactone) triblock copolymers. *Macromolecules*. 2002;35(9):3348–3357. DOI: 10.1021/ma011739b.

Статья поступила в редколлегию 05.06.2019.
Received by editorial board 05.06.2019.