

Т.В. Скорохода, В.Р. Лобаз, О.С. Заїченко
 Національний університет "Львівська політехніка,
 кафедра технології біологічно активних сполук, фармації та біотехнології

СИНТЕЗ ТА ВЛАСТИВОСТІ НОВИХ ТЕЛЕХЕЛАТНИХ ОЛІГОПЕРОКСИДІВ – ІНІЦІАТОРІВ РАДИКАЛЬНОЇ ПОЛІМЕРИЗАЦІЇ

© Скорохода Т.В., Лобаз В.Р., Заїченко О.С., 2008

Синтезовано нові коолігомери вінілацетату та малеїнового ангідриду з кінцевими пероксидними фрагментами. Досліджено фізико-хімічні характеристики водних розчинів коолігомерів. Підтверджено ініціюючу здатність цих сполук у реакціях радикальної полімеризації.

New cooligomers of vinyl acetate and maleic anhydride with chain-terminal peroxide group were synthesized. Physicochemical properties of cooligomer water solutions were investigated. Initiating possibility of these compounds in reactions of radical polymerization was approved.

Постановка проблеми. Функціонально активні полімери та олігомери ефективно застосовуються у фармації та медицині, зокрема, для отримання імплантантів, покриття таблеток, створення полімерних носіїв для систем пролонгованого і контрольованого виділення лікарських препаратів тощо. До таких полімерних речовин ставляться підвищені вимоги по біосумісності, токсичності та біодеградабельності. Однак перешкодою у ширшому застосуванні олігомерних та полімерних речовин є їхня доволі погана розчинність у воді. Те саме стосується і багатьох лікарських низькомолекулярних речовин. Ці проблеми можна вирішити синтезом водорозчинних полімерів, здатних зв'язувати низькомолекулярні біологічно активні субстанції і переводити їх у розчинний стан.

Мета роботи – синтез водорозчинних коолігомерів вінілацетату та малеїнового ангідриду з кінцевою пероксидною групою як потенційних ініціаторів радикальної полімеризації для контрольованого отримання міцелоутворювальних поверхнево-активних блок-кополімерів з заданими розчинністю в середовищах з різною полярністю, балансом гідрофільних і гідрофобних фрагментів, колоїдно-хімічними та хімічними властивостями. Ці полімери планується використати для модифікації поверхні магнітних наночастинок.

Аналіз попередніх досліджень і публікацій. Раніше була показана можливість отримання полімерів з кінцевими пероксидними групами в органічному розчиннику в присутності пероксидвмісного агента передачі ланцюга [1]. При цьому як функціональний агент передачі ланцюга використовували монопероксин (МП, суміш 1-ізопропіл-3-[1-(*трет*-бутилперокси)-1-метилетил]бензену та 1-ізопропіл-4-[1-(*трет*-бутилперокси)-1-метилетил]бензену (рис. 1), наданий для досліджень к.х.н., п.н.с. кафедри органічної хімії О.І. Гевусем).

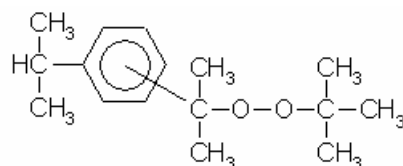


Рис. 1. Монопероксин (МП)

Однак дотепер були досліджені лише телехелатні пероксидовмісні полімери вінілацетату [2, 3], і не було зроблено детального аналізу впливу вмісту МП в реакційному середовищі на молекулярно-масовий розподіл нових кополімерів вінілацетату і малеїнового ангідриду з кінцевим пероксидним фрагментом.

Аналіз дослідження. Як вихідні мономери було вибрано вінілацетат (ВА) та малеїновий ангідрид (МА), які за наявності в реакційному середовищі монопероксину утворюють альтернантні кополімери з пероксидним кінцевим фрагментом. Синтез проводили в етилацетаті за температури 343 К. Для запобігання інгібуючій дії кисню полімеризацію проводили в середовищі аргону. Шляхом радикальної полімеризації (ініціатор – динітрил азо-*bis*-ізомасяляної кислоти (ДАК))

синтезовано серію кополімерів з різним вихідним співвідношенням мономерів та з різним вмістом МП у реакційному середовищі, загальну спрощену формулу яких показано на рис. 2.

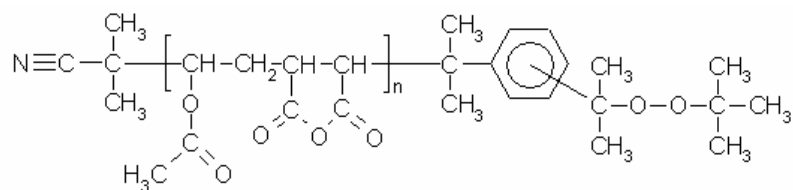


Рис. 2. Кополімери вінілацетату та малеїнового ангідриду з кінцевою пероксидною групою (ВА-МА-МП)

Реакцію проводили до конверсії мономерів $\approx 90\%$, кінетику процесу досліджували дилатометричним і контролювали гравіметричним методами. Як бачимо з результатів (рис. 3), швидкість полімеризації зменшується зі збільшенням кількості МП у реакційному середовищі, що може бути пояснено утворенням менш активного радикала внаслідок відриву рухливого атома гідрогену від молекули МП олігомерним радикалом.

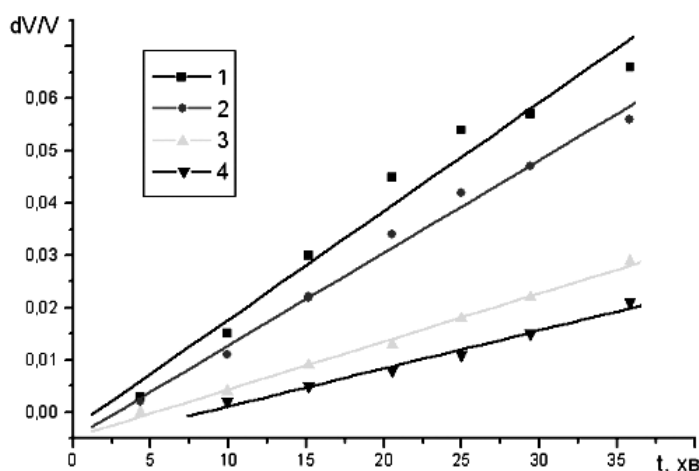


Рис. 3. Залежність відносної зміни об'єму реакційного середовища від часу для композицій ВА-МА-МП із співвідношенням ВА:МА 2:1 і з вмістом МП у суміші (% мол.): 1 – 5; 2 – 10; 3 – 25; 4 – 50

Кінцевий продукт очищали від залишкових мономерів та МП триразовим переосадженням з розчину в ацетоні у надлишок гексану (співвідношення об'ємів ацетон-гексан 1:10). Дослідження молекулярно-масового розподілу проводили методом гель-проникної хроматографії на газорідному хроматографі (Waters Co.). Результати показали, що кінцевий продукт містить дві основні фракції: олігомерну ($M_w=3500-6500$ в.о.), і високомолекулярну ($50000-420000$ в.о.). При цьому із збільшенням вмісту МП у реакційній суміші молекулярна маса олігомерної фракції не зменшується, а залишається однаковою у межах похибки визначення. Однак за збільшення вмісту МП зростає частка низькомолекулярної фракції в кінцевому продукті (рис. 4).

Це свідчить, на нашу думку, про постійність механізму, за яким відбувається утворення цієї фракції. У той самий час зміна співвідношення ВА:МА на молекулярно-масові характеристики кінцевого продукту не впливає (таблиця).

Залежність молекулярної маси* кінцевого продукту від співвідношення компонентів у реакційному середовищі

Співвідношення ВА:МА, мол.	Вміст МП у реакційному середовищі, % мол.			
	5	10	25	50
1:1	3500	3800	3900	3900
	50000	146000	210000	290000
2:1	5000	3900	6000	4100
	83000	306000	210000	390000
3:1	5600	4700	6300	4400
	81000	115000	165000	420000

* Для кожного зразка у верхньому рядку наведено середню молекулярну масу низькомолекулярної фракції, у нижньому рядку – високомолекулярної.

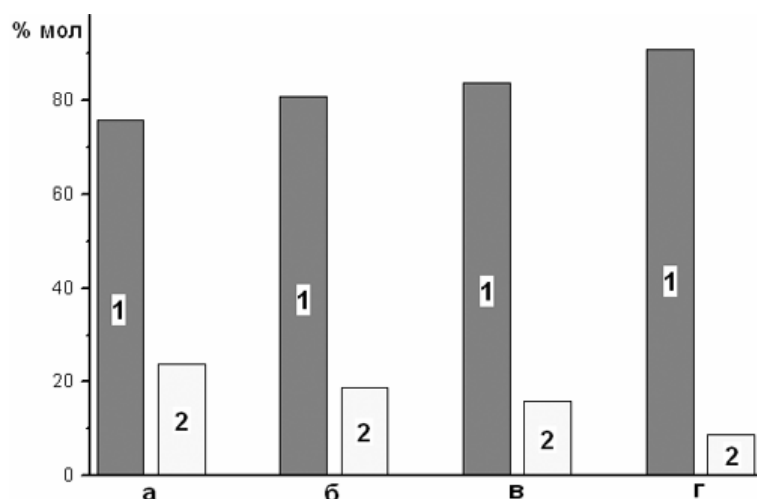


Рис. 4. Співвідношення низькомолекулярної (1) та високомолекулярної (2) фракцій для зразків ВА-МА-МП із співвідношенням ВА:МА 3:1 і вмістом МП у суміші (% мол): а – 5; б – 10; в – 25; г – 50

Дві фракції продукту розділено методом діалізу (використовувалася напівпроникна мембрана Roth™ з пропускнуною здатністю 14000). Пероксидні фрагменти присутні лише в олігомерній фракції. Це підтверджується хроматографічним методом, ІЧ- та УФ-спектроскопією. Вміст фрагментів МП у молекулах олігомеру визначали методом термічного розкладу в ізотермічній точці та визначенням продуктів розкладу газорідиною хроматографією. Середньочисельна функціональність щодо кінцевого пероксидного фрагмента в усіх зразках близька до одиниці в межах статистичної похибки. Це свідчить, на нашу думку, про переважний перебіг реакції обриву зростаючих ланцюгів внаслідок рекомбінації з радикалом, що утворюється з МП, і про відсутність регенерації кінетичних та матеріальних ланцюгів внаслідок ініціювання малоактивним МП радикалом, утворюваним під час передачі ланцюга.

Пероксидовмісні олігомери добре розчинні у воді та полярних органічних розчинниках. Причому вони є поверхнево-активними речовинами і утворюють за досягнення певної концентрації міцелоподібних структур. Наявність точки перегину на кривій (рис. 5, а) свідчить про формування надмолекулярних міцелоподібних структур, критична концентрація міцелоутворення яких знаходиться в діапазоні 0,8...1 % мас.

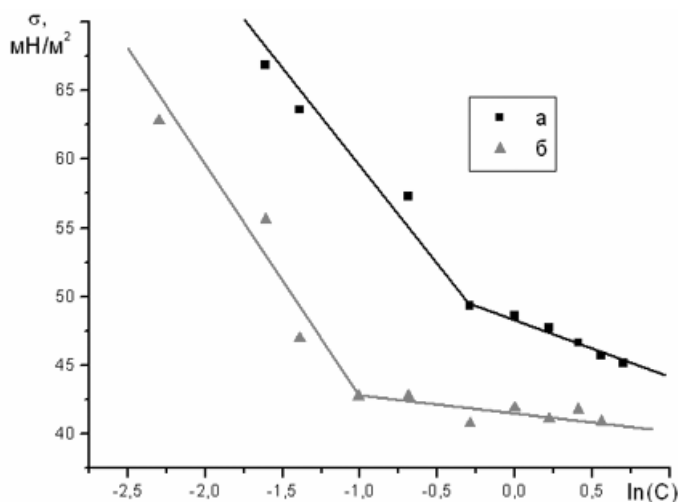


Рис. 5. Криві залежності поверхневого натягу водних розчинів олігомеру ВА-МА-МП (а) та полімеру полі(ВА-МА)-блок-полі(ГПМА) (б) від їх концентрації у розчині

Для перевірки ініціюючої здатності олігомерів ряду ВА-МА-МП було проведено полімеризацію N-(2-гідроксипропіл)метакриламиду (ГПМА). Полімеризацію проводили за температури 353 К у воді в середовищі аргону до конверсії мономера $\approx 90\%$. Кінцевий продукт очищали від мономера триразовим переосадженням із водного розчину ацетоном (співвідношення об'ємів вода-ацетон 1:10). Структура полімеру підтверджена ІЧ-спектроскопією та даними елементного аналізу.

Дослідження водних розчинів полімеру полі(ВА-МА)-блок-полі(ГПМА) свідчать про вищу, ніж у вихідного телехелатного олігомеру (ВА-МА-МП), поверхневу активність (рис. 5, б).

Модифікацією поверхні магніту (Fe_2O_3) олігомером ВА-МА-МП було отримано монодисперсні функціональні магнітні частинки розміром ≈ 20 нм (рис. 6).

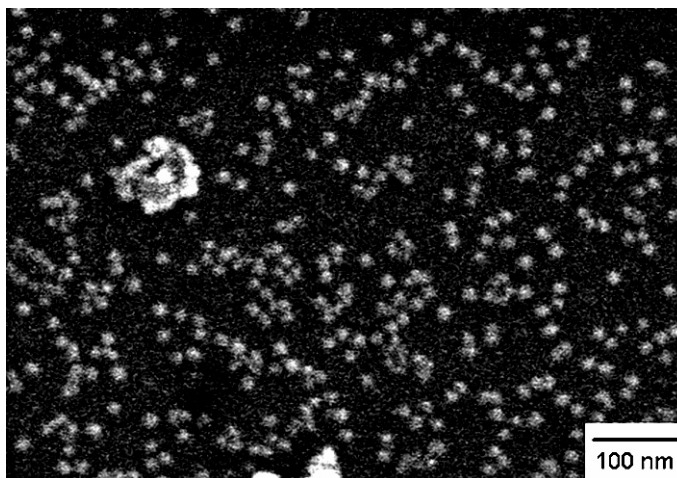


Рис. 6. СЕМ-фотознімок магнітних частинок Fe_2O_3 , модифікованих олігомером ВА-МА-МП

Досліди з модифікації частинок проводилися в Інституті макромолекулярної хімії (м. Прага, Чехія) у співпраці з др. М. Бенешом.

Завдяки наявності в структурі адсорбованого на частинках олігомеру пероксидних груп є можливим проведення ініційованої з поверхні полімеризації (рис. 7), що відкриває широкий спектр застосування таких олігомерів.

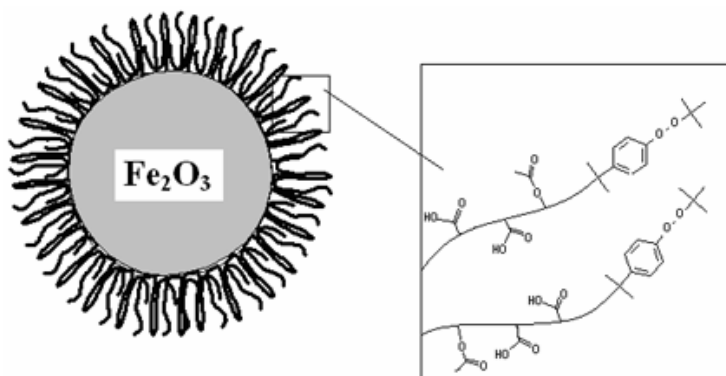


Рис. 7. Структура магнітних частинок, модифікованих олігомером ВА-МА-МП

Висновок. Синтезовано нові телехелатні олігомери вінілацетату та малеїнового ангідриду. Олігомери характеризуються бімодальним розподілом за молекулярною масою, причому із збільшенням кількості МП у реакційному середовищі зростає вміст низькомолекулярної фракції. Підтверджена їхня ініціююча здатність в реакціях радикальної полімеризації. Успішно здійснено модифікацію поверхні наночастинок Fe_2O_3 молекулами олігомеру.

1. Заїченко О.С., Самарик В.Я., Варваренко С.М., Ройтер Ю.В., Носова Н.Г., Гевусь О.І. Спосіб отримання полімерів з кінцевими пероксидними групами // Патент України 50391 А, Бюл. «Промислова власність». – № 10, 15.10.2002. 2. Varvarenko S.M., Samaryk V.Ya., Royter Yu.V., Zaichenko A.S., Nosova N.H., Hevus' O.I. Telechelic peroxide-containing oligomers for surfactant design // Book of Abstracts of 2nd International Symposium on "Reactive polymers in Inhomogeneous Systems, in melts and at interfaces". – September 28 – October 1, 2003. – Dresden, Germany. – S. 2/ P. 26. 3. Самарик В.Я., Варваренко С.М., Носова Н.Г., Ройтер Ю.В., Заїченко О.С., Мітіна Н.Є., Гевусь О.І., Тарнавчик І.Т. Синтез та властивості пероксидвмісних телехелатних полівінілацетату та полівінілового спирту // Доповіді НАН України. – 2002. – №12. – С. 118–123.