

квaziеластичності, зумовленої міжмолекулярними взаємодіями ліофобних та ліофільних груп з їх енергетичною перебудовою.

1. Дехант И., Данц Р., Коммер В., Шмольке Р. *Инфракрасная спектроскопия полимеров. Пер. с нем. В.В. Архангельского / Под ред. Э.Ф. Олейника.* – М.: Химия, 1976 г. – 471 с. 2. Чигибабин А.Е. *Основные начала органической химии.* – М.: Госхимиздат, 1954. – Т. 1. – 795 с.

УДК 541.61:541.64

К.А. Раєвська, Н.Є. Мітіна*, О.С. Заїченко*, В.П. Новіков
Національний університет “Львівська політехніка”,
кафедра технології біологічно активних сполук, фармації та біотехнології,
*кафедра органічної хімії

СИНТЕЗ ПЕРОКСИДВМІСНИХ ПОЛІМЕРІВ ГРЕБЕНЕПОДІБНОЇ ТА РОЗГАЛУЖЕНОЇ СТРУКТУР

© Раєвська К.А., Мітіна Н.Є., Заїченко О.С., Новіков В.П., 2007

Цілеспрямований синтез нових функціональних олігопероксидних металокомплексів (ОМК) та дослідження контрольованої радикальної полімеризації у водяному і органічному середовищах за їх участю зумовлює перспективні підходи для одержання гребенеподібних і високо розгалужених полімерів з основним та боковими ланцюгами різної природи, полярності, довжини і реакційної здатності. Вихідні та кінцеві продукти були досліджені хімічними, спектральними та реологічними методами. Нові кополімери, що містять пероксидні групи, досліджували в реакціях радикальної полімеризації в гомогенному та гетерогенному середовищах.

The tailored synthesis of oligoperoxide metal complexes (OMC) as well as the development of controlled radical polymerization in aqueous and hydrocarbon media initiated by them provides prospective approaches for the obtaining comb-like and highly branched polymers with the backbone and branches of various nature, polarity, length and reactivity. The polymer-precursors and final products were investigated by chemical, spectral and rheological techniques. The novel peroxide-containing copolymers were studied in the reactions of radical polymerization in heterogeneous and homogeneous media.

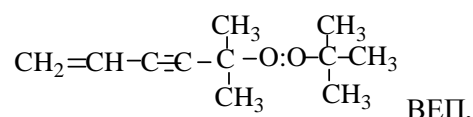
Постановка проблеми. Дотепер використання методу радикальної полімеризації для отримання високорозгалужених функціональних макромолекул не переважає порівняно з методами поліконденсації та полімер-аналогічних перетворень [1–3]. Це зумовлено, по-перше, невизначеністю структури і довжини ланцюга, особливо це стосується полімерів, отриманих методами радикальної полімеризації. Синтезовані олігопероксидні металокомплекси (ОМК) з бічними пероксидними фрагментами забезпечують керований перебіг радикальної полімеризації, ініційованої ними [4, 5]. Це обумовлює реалістичний і багатообіцяючий підхід для одержання гребенеподібних і високо розгалужених полімерів з основним та боковими ланцюгами передбаченої будови, довжини, полярності та реакційної здатності.

Аналіз останніх досліджень і публікацій. Функціональні поверхнево активні полімери є цікавими для цільового проектування біосумісних носіїв, що забезпечують цільовий транспорт ліків і пролонгацію їх дії [6]. Особливо ефективними для таких цілей є кополімери з високо розгалуженою структурою, оскільки під час розробки полімерних лікарських препаратів необхідне використання максимального насичення полімерного матеріалу лікарською речовиною на основі сорбційних процесів; ковалентного зв'язування біологічно активних речовин з полімерною основою та використання комплексу полімеру з лікарською основою [7]. Тому синтез та дослідження розгалужених кополімерів (дендримерів) активно вивчають світові вчені. Внаслідок

численних досліджень вчені дійшли висновку, що великі розміри дендримерів не є необхідним, і зупинились на міцелах, що сформовані з чотирьох шарів [8]. Найрозповсюдженіші способи отримання дендритних макромолекул є пошарове нарощування дендритної оболонки методом поліконденсації або полімераналогічних перетворень. Однак радикальний метод дозволяє також одержувати розгалужені полімери, декількох генерацій [9].

Мета. Метою роботи є проведення та дослідження напрямленого синтезу нових поверхнево-активних кополімерів гребенеподібної та розгалуженої структури з пероксидовмісними ланками.

Синтез макроініціаторів – вихідних продуктів для прищепленої кополімеризації. Макроініціатори були синтезовані кополімеризацією вінілацетату (ВА), малеїнового ангїдриду (МА) та/або бутилакрилату (БАК) і ненасиченим пероксидом 2-трет-бутилперокси-2-метил-5-гексен-3-ін (ВЕР), такої будови:



як мономером і агентом передачі ланцюга одночасно, в органічному середовищі, та одержували відповідно на їх основі металокомплекси [9]. Раніше ми показали [5], що олігопероксидні метало комплекси (ОМК) є, низькоемпературними макроініціаторами радикальної полімеризації в органічному і водо-дисперсійному середовищах і забезпечують контрольоване отримання прищеплених кополімерів з різними основним ланцюгом та боковими функціональними гілками, включаючи функціональні пероксидні групи. Деякі характеристики вихідних ОМК наведені в табл. 1.

Таблиця 1

Дослідження вихідних ОМК для прищеплених кополімерів

ВА	Вініловий спирт	ОМК, ланки, %			[Cu ²⁺] в ОМК, %	[η] (ацетон, 298 К) ×10 л/г	M _n г/моль	σ, 10% розчин рН=9, мН/м
		ВЕР	БАК	МА				
18,4	-	50,6	-	31,0	0,85	0,08	1600	33,0
22,5	-	56,7	-	20,8	0,93	-	12000	35,0
1,7	46,3	26,2	-	25,8	0,95	0,09	1800	35,0
1,6	56,1	17,8	24,5		0,35		1000	-
23,2	-	26,8	14,2	35,8	1,06	0,28	5200	30,0
10,6	-	15,8	60,1	13,5	1,25	-	14300	

У табл. 2 наведено характеристики гребенеподібних кополімерів, отриманих методом розчинної полімеризації мономерів різної природи, ініційованої ОМК. Видно що вони містять різні функціональні групи, зокрема, активний дитретинний пероксидний фрагмент. Використані методи синтезу та подальших полімер-аналогічних перетворень дозволяють регулювати поверхневу активність, розчинність та реакційну здатність, особливо у вторинних процесах радикальної полімеризації, отриманих поверхнево-активних гребенеподібних макроініціаторів (рис. 1). Очевидно, що прищеплення гідрофобних ланцюгів полістиролу або кополімерних гілок до основного ланцюга молекул ОМК – прекурсор, призводить до збільшення поверхневої активності продукту у водяно-лужному середовищі, отже, їх можна використовуватися як радикалоутворюючі поверхнево-активні речовини для синтезу нових гребенеподібних та розгалужених полімерів та колоїдних частинок із наперед заданою функціональністю і реакційною здатністю оболонки.

Збіг характерних смуг поглинання у УФ-спектрах, що відповідають Cu²⁺, які містяться в молекулах ОМК і гребенеподібному кополімері, утвореного прищепленням до нього, засвідчує, що фрагменти ОМК структурно входять у молекулу прищепленого кополімеру внаслідок полімеризації, ініційованої ОМК (рис. 2).

**Синтез і дослідження гребенеподібних кополімерів
(358К, бензол, мономер:розчинник=1:3)**

(Ко) полімеризація					Характеристики гребенеподібних кополімерів			
Вихідний ініціатор	ОМК, % на мономер	Мономерна суміш, %	W, %/год.	S, %	[η], (298К, ацетон), $\times 10$ л/г	Вміст ВЕП ланок, %	σ , мН/м (10%)	ККМ, %
ОМК ВА-ВЕП-МА, 20:48:32 %, $\text{Cu}^{2+}=0,85\%$	2,5	АК-БАК-ВЕП 90,0:5,0:5,0	0,30	60	0,095	8,0	35,0	5,0
		АК-N-ВП-ВЕП 75,0:20,0:5,0	0,48	62	0,010	7,5	39,0	6,2
	5,0	АК-БАК-ВЕП 90,0:5,0:5,0	0,60	65	0,090	8,6	37,0	5,2
		АК-N-ВП-ВЕП 75,0:20,0:5,0	1,2	67	0,089	9,2	38,0	6,0

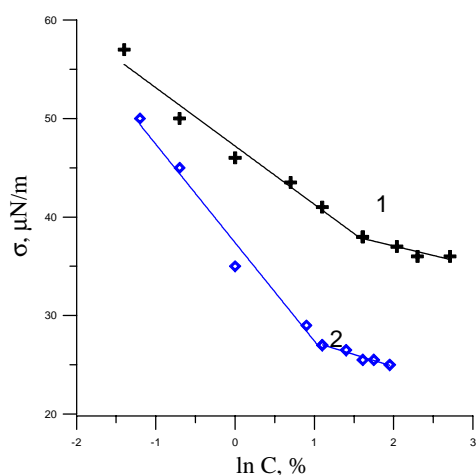


Рис. 1. Ізотерми поверхневого натягу, 1 – вихідного ОМК, 2 – гребенеподібного ОМК-graft-поліСт (2) на його основі в водяно-аміачному розчині

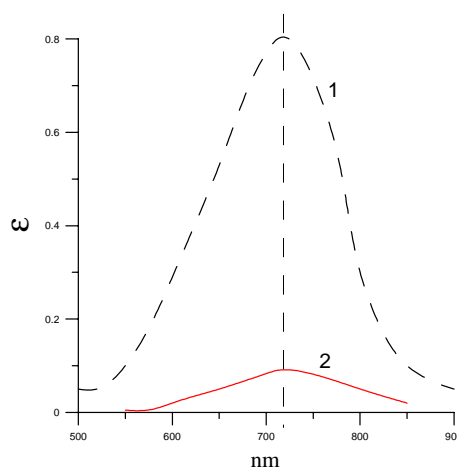


Рис. 2. УФ-спектри, 1 – ОМК, 2 – ОМК-graft-поліСт

Макроініціатори – прекурсори для отримання розгалужених кополімерів. Як видно із схеми, наведеної нижче, гребенеподібні кополімери, які містять у прищеплених бічних гілках радикалоутворюючі дитретинні пероксидні фрагменти є новими функціональними макроініціаторами, здатними до ініціювання кополімеризації, що зумовлює до утворення розгалужених кополімерів. Вони ініціюють полімеризацію в органічних розчинниках в широкому температурному діапазоні. Це дозволяє одержувати розгалужені кополімери з новими гілками певної довжини, функціональністю та реакційною здатністю (табл. 3, рис. 3).

Реологічні характеристики полімерних продуктів, одержаних полімеризацією, ініційованою металокомплексами на основі макроініціаторів різного ступеня розгалуження з пероксидними групами, свідчать про утворення в розчині нових компактних полімерних структур із зростанням розгалуженості полімерів (табл. 3). Зміна структури та властивостей нових розгалужених кополімерів внаслідок багаступеневого прищеплення підтверджується також зміною їх адсорбуючої здатності. Комбінація гідрофобних і гідрофільних гілок різної довжини, що містять пероксидні ланки, в розгалужених кополімерах забезпечує їх здатність адсорбувати воду (рис.4). Як видно з рис. 4, водопоглинальна здатність кополімерів збільшується із збільшенням ступеня розгалуженості кополімеру.

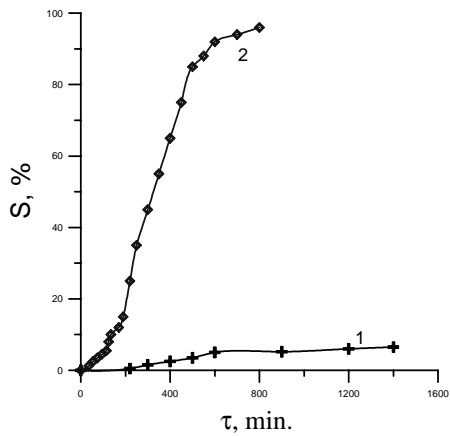


Рис. 3. Залежність конверсії стиролу (St) від часу полімеризації, 1 – полімеризація St, ініційована гребенеподібним кополімером ОМК (ВА-ВЕП-МА)-графт-полі (ВА-ВЕП-АК), 2- полімеризація St, ініційована ОМК (ВА-ВЕП-МА) (323K, бензол, [ініціатор] = 10%, -St:бензол=1:3

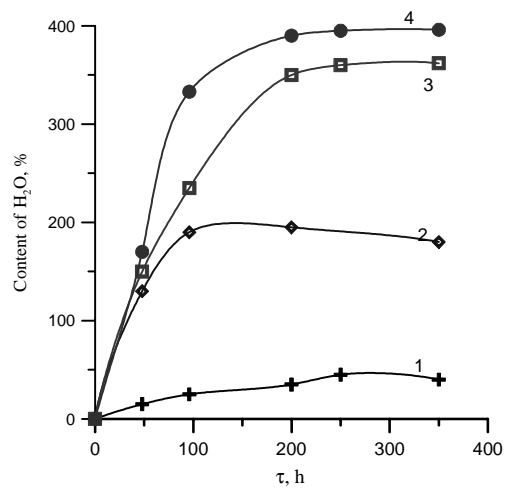
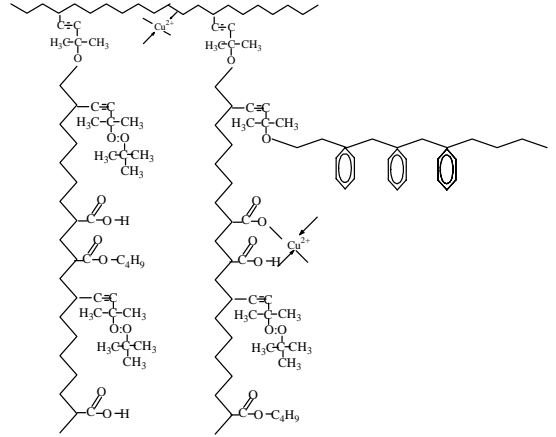


Рис. 4. Вміст води, поглиненої композитним ущільнювачем на основі каучуку ізопрену, наповненого кополімерами (співвідношення = 1:1) 1 – полі (BC-ВЕП-МА=20:47:33), 2 – полі (BC-ВЕП-МА)-графт-полі (ВА-ВЕП-АК=15:15:70); 3 – полі(BC-ВЕП-МА)-графт-полі(ВА-ВЕП-АК)-графт-полі (БАК-АК=10:90); 4 – полі(BC-ВЕП-МА)-графт-полі (ВА-ВЕП-АК)- графт-полі (БАК-АК=20:80)

Таблиця 3

Реологічні характеристики ($[\eta]$, л/г) ОМК, кополімеру ОМК–графт-П1 та кополімеру ОМК–графт-П1-графт-П2

	$[\eta]$, (298K, ацетон), $\times 10$ л/г
<p>1</p> <p>ОМК</p>	2
<p>Полі (ВА-ВЕП-МА) –графт – тполі (БАК-ВЕП-АК)</p>	0,090
	0,082

1	2
 <p data-bbox="252 674 943 741">Полі(ВА-ВЕП-МА)-графт-полі (БАК-ВЕП-АК)-графт-поліСт</p>	0,062

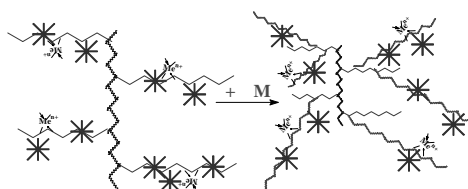


Схема утворення розгалуженого кополімеру з вихідного гребенеподібного макроініціатора

Висновки. Досліджено реакційну здатність та можливість використання поверхнево-активних олігопероксидних металокомплексів для контрольованого конструювання реакційних макромолекул гребенеподібної та високо розгалужені будови з ланцюгами різної природи. Показано, що запропоновані методи синтезу доступні для отримання нових сполук із наперед визначеною будовою.

Кінетичні дослідження і вивчення властивостей нових кополімерів показали, що вони є поверхнево-активними речовинами з регульованою розчинністю, реологічними характеристиками, поверхневою активністю та здатні утворювати радикали в широкому температурному діапазоні.

Синтезовані нові функціональні кополімери становлять інтерес для використання як нові біоаналітичні реагенти або носії фізіологічно-активних субстанцій.

1. D.A. Tomalia, A.M. Naylov, W.A. Goddard. // *Angew. Chem. Inter. Ed. Eng.* – 1990, 29, p. 138.
2. J. Issberner, R. Moors, F. Votle. // *Angew. Chem. Inter. Ed. Eng.* – 1994, 33, p. 2413.
3. G.R. Newkome, A. Mishra, C.N. Moorefield. *J. Org. Chem.* – 2002, 67, p. 3957–3960.
4. A. Zaichenko, N. Mitina, O. Shevchuk, O. Hevus, T. Kurysko, N. Bukartyk, S. Voronov. // *Macromol. Symp. (React. Pol.)*, – 2001, 164, p. 25–47.
5. A. Zaichenko, N. Mitina, M. Kovbuz, I. Artym, S. Voronov. // *Macromol. Symp. (React. Pol.)*, 2001, 164, p. 47–71.
6. S. Svenson, D.A. Tomalia, *J. Dendrimers in biomedical applications – reflections in the field.* // *Adv. Drug Deliv.* – 2005. – 57. – P.2106–212.
7. D'Emanuele, D. Attword. *Dendrimer-drug interactions.* // *Adv. Drug Deliv. Rev.* – 2005. – 57. – P. 2147–2162.
8. K. Yamamoto, M. Higuchi, S. Shiki, M. Tsuruta, H. Chiba *Stepwise radial complexation of imine groups in phenylazomethine dendrimers.* // *Nature* – 2002 V. 415, 6871 p 509
9. H. Mori, D. Chan Seng, H. Lechner, M. Zhang, Axel H. E. Muller. *Synthesis and Characterization of Branched Polyelectrolytes. 1. Preparation of Hyperbranched Poly(acrylic acid) via Self-Condensing Atom Transfer Radical Copolymerization* // *Macromolecules* – 2002, 35, 9270–9281.
10. O. Zaichenko, N. Mitina, M. Kovbuz, Ya. Artym, S. Voronov. *J. Polym.* – 2000 A38, p.516–527.

Автори висловлюють вдячність Науково-технологічному центру в Україні за фінансову підтримку цієї роботи, Проекту №№ 1930, 4140.