

В. О. Сердюк¹, О. М. Шевчук¹, О. Б. Перевізник², Н. М. Букартик¹, В. С. Токарев¹

¹Національний університет “Львівська політехніка”,

кафедра органічної хімії,

²Львівський національний університет імені Івана Франка,

кафедра фізичної та колоїдної хімії

РЕАКЦІЙНОЗДАТНІ ПЕРОКСИДНІ МАКРОІНІЦІАТОРИ ДЛЯ СТРУКТУРУВАННЯ БІОСУМІСНИХ ПОЛІМЕРІВ

© Сердюк В. О., Шевчук О. М., Перевізник О. Б., Букартик Н. М., Токарев В. С., 2018

Радикальною кополімеризацією в органічному розчиннику синтезовано багато реакційноздатних пероксидних макроініціаторів на основі акриламід, бутилметакрилату, малеїнового ангідриду і пероксидного мономеру 5-трет-бутилперокси-5-метил-1-гексен-3-іну, здатних ініціювати процеси структурування біосумісних полімерів. Визначено якісний і кількісний склад, колоїдно-хімічні та фізико-хімічні властивості синтезованих реакційноздатних кополімерів-макроініціаторів. Досліджено кінетику та визначено кінетичні параметри термічного розпаду їх пероксидних груп. Встановлено, що реакційноздатні кополімери мають поверхнево-активні властивості, знижуючи поверхневий натяг на межі розділу фаз повітря-водний розчин. Прілюстрована здатність пероксидних макроініціаторів структурувати біосумісні полімери на прикладі поліакриламід і полівінілового спирту.

Ключові слова: радикальна кополімеризація, пероксидні макроініціатори, кінетика, біосумісні полімери, структурування

V. O. Serdiuk, O. M. Shevchuk, O. B. Pereviznyk, N. M. Bukartyk, V. S. Tokarev

REACTIVE PEROXIDE MACROINITIATOR FOR CROSS-LINKING BIOCOMPATIBLE POLYMERS

© Serdiuk V. O., Shevchuk O. M., Pereviznyk O. B., Bukartyk N. M., Tokarev V. S., 2018

The series of reactive peroxide macroinitiators based on acryl amide, butyl methacrylate, maleic anhydride and peroxidic monomer 5-ter-butylperoxy-5-methyl-1-hexene-3-yne, which are capable of initiating the crosslinking processes of, were synthesized via radical copolymerization in organic solvent. Qualitative and quantitative composition, colloidal-chemical and physico-chemical properties of synthesized reactive copolymers-macroinitiators were revealed. The kinetics were studied and kinetic parameters were determined for thermal decomposition of their peroxide groups. It was defined that reactive copolymers possess surface-active properties and reduce surface tension at the aqueous solution-air interface. The capability of peroxide macroinitiators to crosslink biocompatible polymers were illustrated on poly(acryl amide) and poly(vinyl alcohol) as examples.

Key words: radical copolymerization, peroxide macroinitiators, kinetics, biocompatible polymers, cross-linking.

Постановка проблеми. Останнім часом спостерігається гостра проблема забезпечення медицини матеріалами, що можуть бути імплантовані в людський організм, зокрема, великою є потреба у матеріалах, які заміщають кісткову тканину. Основними проблемами, які потребують

вирішення, є покращення остеорепаративних властивостей, підвищення osteointegraції таких матеріалів, а також створення матеріалів, фізико-механічні властивості яких відповідали б властивостям кісткового матеріалу у місці імплантації. Очевидно, що найперспективнішими для використання у цій області є біосумісні полімери. Однак сьогодні такі полімери ще не стали повноцінним замінником традиційних полімерів. Основною причиною цього є незадовільні властивості цих матеріалів, зокрема, погані механічні властивості, висока гідрофільність і низька термостійкість, які обмежують їх застосування. Враховуючи вищесказане, очевидно стає необхідність і актуальність функціоналізації і модифікації таких полімерів.

Одним з методів модифікації біосумісних полімерів є їх структурування, що забезпечує покращення фізико-механічних характеристик, дає змогу регулювати їхні бар'єрні властивості, термостійкість, розчинність у воді, біодеградабельність. Залежно від природи полімеру та області його застосування використовується багато різних способів структурування біосумісних полімерів і, відповідно, структуруючих агентів: глутаровий альдегід, фосфати, іони полівалентних металів (Al^{3+} , Fe^{3+} , Ca^{2+} , Ba^{2+}), епіхлорогідрин, багатоосновні карбонові кислоти, пероксиди [1]. Також структурування може відбуватись у результаті УФ- або γ -опромінювання [2, 3].

Аналіз останніх досліджень і публікацій. Пероксидні сполуки здатні структурувати полімери в результаті реакцій перехресної зшивки за участі вільних радикалів, що генеруються пероксидами. Так, у [4] були успішно отримані структуровані біосумісні кополімери на основі бактеріального поліестеру полі (3-гідроксибутират-ко-3-гідроксивалерат) (пГБВ) і хвойного крафт-лігніну вільнорадикальним прищепленням, ініційованим дикумілпероксидом (ДКП) у процесі реакційної екструзії розплаву для поліпшення міжфазної адгезії. В результаті лігнін прищеплювався до пГБВ з утворенням зшитого гелю кополімеру. Найвищий вихід гелю та максимальні значення межі міцності, модуля Юнга і модуля пружності синтезованих кополімерів були отримані за оптимальної концентрації ДКП, що дорівнювала 2 %. Показано, що ініційоване ДКП прищеплення лігніну з одночасним структуруванням кополімеру зумовлює значне зменшення розмірів сферултів і збільшення кількості центрів кристалізації пГБВ. У результаті кращої міжмолекулярної взаємодії зростає температура склування та термічна стабільність розплаву біосумісних полімерів.

Реакційною екструзією полі (L-молочної кислоти) (ПМК) в присутності невеликої кількості різних пероксидів з порівняно низькими швидкостями розкладу (трет-бутил-2-етилгексилпероксикарбонату, трет-бутилпероксибензоату, дикуміл-пероксиду) були отримані структуровані біополімери [5]. Показано, що ступінь структурування визначається здатністю пероксидів до відриву атома водню з утворенням радикалів на основному ланцюзі. У [6] був одержаний біополімерний матеріал на основі суміші полімолочної кислоти та полікапролактону з покращеними еластичними властивостями структурування цієї суміші за допомогою ДКП. При цьому ударна міцність композиту оптимального складу в 2,5 рази перевищувала міцність вихідної ПМК.

Також пероксиди можуть використовуватись для структурування біополімерів у комбінації з вініловими мономерами. Ініційована ними полімеризація з передачею ланцюга на полімер забезпечує зшивку біополімерів. Так, було проведено структурування поліестеру на основі пальмової олії, наповненого монтморілітоном, за допомогою пероксиду метилетилкетону, стирену та нафтенату кобальту за різних температурних режимів [7]. За довготривалого прогрівання за нижчої температури отримували кополімери з покращеною термостійкістю, морфологією поверхні, вищою міцністю на розрив порівняно з короткотривалою термообробкою за вищої температури.

Мета роботи – синтез та дослідження колоїдно-хімічних і фізико-хімічних властивостей реакційноздатних поліфункціональних пероксидних кополімерів, здатних ініціювати реакції радикального структурування біосумісних синтетичних і природних полімерів.

Експериментальна частина. *Мономери:* пероксидовмісний мономер 5-трет-бутилперокси-5-метил-1-гексен-3-ін (ПМ) синтезували за методикою [8], малеїновий ангідрид (МА)

перекристалізували з хлороформу, акриламід (АкАм) використовували без додаткового очищення, бутілметакрилат (БМА) очищали за допомогою вакуумної перегонки.

Розчинники: етилацетат, хлороформ, діоксан, метанол, етанол, толуен, 2-пропанон, гексан, перед синтезом сушили над CaCl_2 та MgSO_4 і переганяли. Воду використовували дистильовану.

Методики дослідження

Синтез пероксидовмісних реакційноздатних кополімерів (ПК) на основі акриlamіду та малеїнового ангідриду як гідрофільних складових, бутілметакрилату та пероксидного мономеру 5-трет-бутилперокси-5-метил-1-гексен-3-іну як гідрофобних складових з різним вмістом мономерних ланок проводили у дилатометрах радикальною кополімеризацією відповідних мономерів за різних співвідношень у 2-пропаноні (Ац) за сумарної концентрації мономерів 2,5 моль/л у присутності пероксиду лаурилу (ПЛ) як ініціатора (концентрація становила $3 \cdot 10^{-2}$ моль/л) за температури 333 К [9]. Синтезовані кополімери очищали двократним переосадженням у гексані і висушували до постійної маси. Конверсію мономерів визначали газохроматографічним та дилатометричним методами та контролювали гравіметрично.

Для визначення складу одержаних кополімерів використовували різні хімічні, фізико-хімічні і спектроскопічні методи аналізу: газорідинна хроматографія, ІЧ-спектроскопія (прилад “Jasco FTIR 41000”), елементний [N] аналіз (за методом Дюма [9]), ^1H ЯМР-спектроскопія, зворотне потенціометричне титрування.

^1H ЯМР-спектри пероксидних кополімерів записували на ЯМР-спектрометрі Fourier 300 (^1H ; 300 МГц; Bruker Biospin, Райнштеттен, Німеччина) за температури 295 К у дейтерованому метанолі та дейтерованому диметилсульфоксиді.

Вміст ланок пероксидного мономеру (ПМ) та кінетику розпаду пероксидних груп досліджували, враховуючи результати аналізу, одержані на газорідинному хроматографі СЕЛМІХРОМ-1 за відомою методикою [10]. Термічний розклад зразків проводили за температур 453–473 К у середовищі толуену в присутності перехоплювача вільних радикалів іонулу (2,6-дитретбутил-4-метилфенолу). Для визначення енергії активації (E_a) процесу розкладу знаходили константи швидкості за чотирьох різних температур.

Молекулярну масу переосаджених і висушених зразків кополімерів визначали методом гелі-проникної хроматографії (ГПХ) з використанням Polymer Standard Service system (PSS, Майнц, Німеччина, MDS RI detector) у розчині в диметилформаміді, що містив 1 г/л LiBr. Температура колонок – 40 °С, швидкість носія-розчинника – 1 мл/хв.

Характеристичну в'язкість розчинів кополімерів в ацетоні визначали за методикою [11] за допомогою віскозиметра з підвісним рівнем.

Для зразків синтезованих кополімерів проводили комплексний термогравіметричний і диференційно-термічний аналіз на дериваторграфі Q-1500 системи “Паулік-Паулік Ердей” у динамічному режимі зі швидкістю нагрівання 5 °С/хв в атмосфері повітря.

Поверхневий натяг на межі “розчин полімеру-повітря” визначався за методом відриву кільця на приладі Дю-Нуї. Аналіз ізотерм поверхневого натягу для визначення значення граничної адсорбції (“ємності моношару”) Γ_∞ та площі, що припадає на одну молекулу у насиченому адсорбційному шарі S_∞ , проводили з використанням рівняння Шишковського [12]:

$$\Delta\sigma = a \ln(1 + bc), \quad (1)$$

де $\Delta\sigma$ – різниця поверхневого натягу розчину і розчинника; c – концентрація олігоелектроліту; a і b – константи.

Значення a і b знаходили графічно, використовуючи наближену лінійну форму рівняння (2):

$$\Delta\sigma = a \ln c + a \ln b. \quad (2)$$

Значення Γ_∞ та S_∞ розраховували за такими формулами:

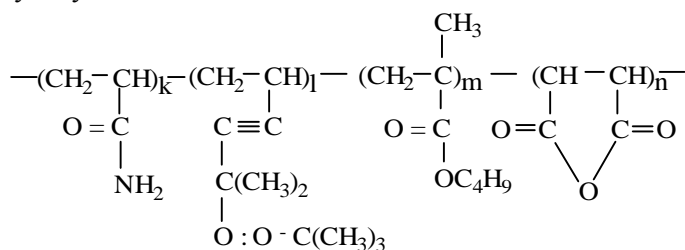
$$a = R \cdot T \cdot \Gamma_\infty; \quad (3)$$

$$S_\infty = 1/(\Gamma_\infty \cdot N_A), \quad (4)$$

де R – універсальна газова стала; T – температура розчину (К); N_A – стала Авогадро.

Для отримання структурованих полімерних плівок готували 10–20 %-ні водні розчини поліакриламід (пАкАм) або полівінілового спирту (ПВС) та РК – у кількості 10–30 % від маси полімеру. Плівки відливали на скляні поверхні і після висихання за кімнатної температури проводили їх отвердження за температури 393–413 К.

Результати і обговорення. Синтез реакційноздатних пероксидних макроініціаторів. Методом радикальної кополімеризації були синтезовані пероксидовмісні функціональні кополімери на основі пероксидного мономеру 5-*трет*-бутилперокси-5-метил-1-гексен-3-іну (ПМ), акриламід (АкАм), бутилметакрилату (БМА), малеїнового ангідриду (МА) з різними співвідношеннями мономерних ланок. Їх будову показано на схемі.



Структура синтезованих кополімерів

Вибір комономерів зумовлений тим, що ланки пероксидного мономеру можуть бути джерелом вільних радикалів під час структурування біосумісних полімерів, ланки гідрофільних акриламід та малеїнового ангідриду забезпечують розчинність кополімерів у полярних середовищах, зокрема у воді, а введення ланок бутилметакрилату дає змогу регулювати гнучкість ланцюга, причому змінюючи співвідношення гідрофільних (АкАм + МА) та гідрофобних (БМА + ПМ) ланок, можна контролювати поверхнево-активні властивості синтезованих кополімерів.

Дослідження кінетики полімеризаційного процесу свідчать, що кополімеризація бінарної суміші ПМ:АкАм відбувається дуже повільно, що, очевидно, пояснюється низькими значеннями констант швидкості перехресного росту. У той самий час для три- і чотириккомпонентних систем полімеризаційний процес проходить з високою швидкістю і до високих конверсій (рис. 1, табл. 1). Збільшення вмісту пероксидовмісного мономеру ПМ в реакційній суміші призводить до зниження швидкості полімеризації, що пояснюється дією ПМ як слабого інгібітора полімеризації.

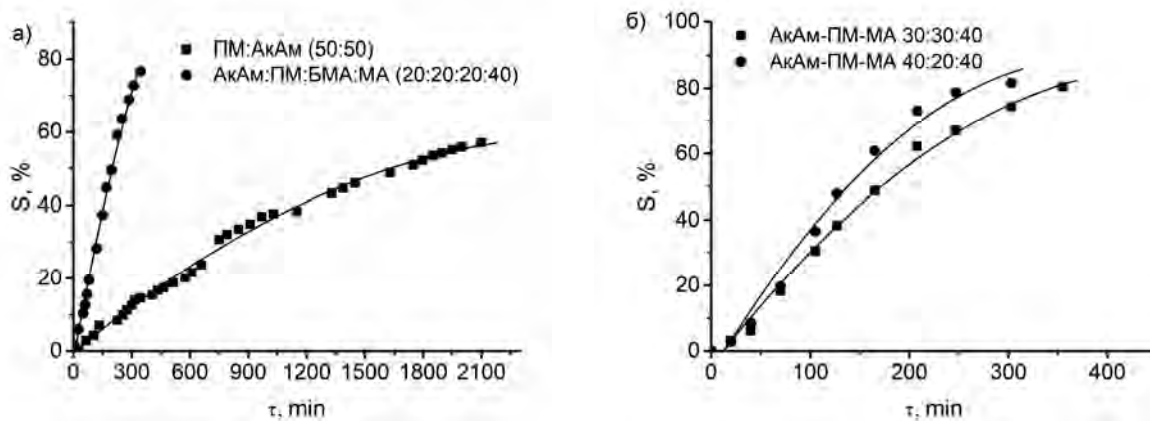


Рис. 1. Кінетичні криві кополімеризації мономерних сумішей різного складу

Визначено вміст мономерних ланок у синтезованих кополімерах та досліджено вплив концентрації компонентів реакційної суміші на їхній склад (табл. 1). Бачимо, що вміст мономерних ланок у складі кополімерів змінюється симбатно з вмістом відповідних мономерів у реакційній суміші, причому склад кополімеру є доволі близьким до вихідного співвідношення мономерів, що

зумовлено високою конверсією мономерів. Дещо завищений вміст акриламід у більшості отриманих кополімерів пояснюється тим, що в гексані, який використовувався як осаджувач, насамперед осаджується фракція, збагачена ланками цього гідрофільного мономеру.

Як і очікувалось, збільшення концентрації ПМ зумовлює зниження молекулярної маси одержаних РК (табл. 2), що пояснюється перебігом реакцій передачі ланцюга на молекули пероксидного мономеру ПМ. Синтезовані кополімери характеризуються унімодальним молекулярно-масовим розподілом з доволі високим коефіцієнтом полідисперсності – $k_{pol} = 3,7-3,9$, що також може свідчити про перебіг реакцій передачі ланцюга за участі ПМ.

Таблиця 1

Синтез, склад і характеристики пероксидовмісних кополімерів

| РК | Склад мономерної суміші, % мол. | | | | Склад кополімеру, % мол. | | | | Конверсія, %* | | $V_{пол} \cdot 10^3$, %/с | Хар. в'язк. в АЦ, дл/г |
|----|---------------------------------|----|-----|----|--------------------------|------|------|------|---------------|------|----------------------------|------------------------|
| | АкАм | ПМ | БМА | МА | АкАм | ПМ | БМА | МА | С. з. | Дил. | | |
| 1 | 50 | 50 | - | - | 44,9 | 55,1 | | | 61,6 | 57,0 | 0,7 | 0,087 |
| 2 | 30 | 30 | - | 40 | 37,9 | 24,5 | - | 37,6 | 77,8 | 80,4 | 6,5 | 0,055 |
| 3 | 40 | 20 | - | 40 | 44,5 | 15,5 | - | 40,0 | 85,3 | 81,6 | 8,3 | - |
| 4 | 20 | 20 | 20 | 40 | 25,6 | 19,5 | 14,8 | 40,1 | 82,1 | 76,6 | 4,9 | 0,066 |

* С. з. – за сухим залишком, Дил. – за контракцією у дилатометрі.

Залежність характеристичної в'язкості від складу мономерної суміші узгоджується з даними гель-проникної хроматографії (табл. 2). Причому треба зауважити, що характеристична в'язкість розчинів кополімерів знижується за одночасного введення в їх структуру ланок акриламід та малеїнового ангідриду. Це може пояснюватись формуванням донорно-акцепторних взаємодій між ланками цих мономерів, і як наслідок, до ущільнення макромолекулярних клубків, що й зумовлює зниження характеристичної в'язкості.

Таблиця 2

Молекулярно-масові характеристики синтезованих пероксидовмісних кополімерів

| РК | Склад кополімеру | $M_n \cdot 10^{-3}$, г/моль | $M_w \cdot 10^{-3}$, г/моль | $M_z \cdot 10^{-3}$, г/моль | k_{pol} |
|----|------------------------------|------------------------------|------------------------------|------------------------------|-----------|
| 2 | АкАм-ПМ-МА (38:24:38) | 1,9 | 7,0 | 13,9 | 3,71 |
| 3 | АкАм-ПМ-МА (44:16:40) | 2,2 | 8,5 | 18,0 | 3,92 |
| 4 | АкАм-ПМ-БМА-МА (26:19:15:40) | 2,9 | 10,6 | 20,0 | 3,67 |

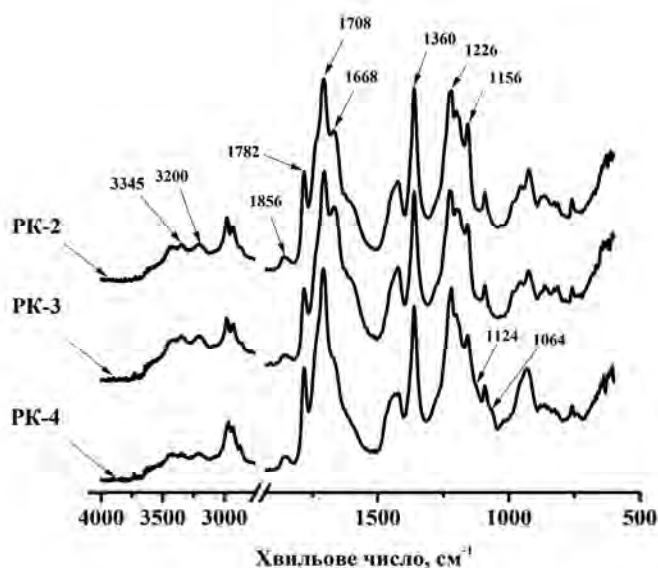


Рис. 2. ІЧ-спектри функціональних пероксидовмісних кополімерів (табл. 1)

Будова кополімерів підтверджувалась ІЧ- та ^1H ЯМР-спектроскопією (рис. 2 і 3). Наявність на ІЧ-спектрах кополімерів смуг поглинання, що відповідають коливанням аміногрупи АкАм ($3345, 3200\text{ см}^{-1}$ – валентні коливання $\nu_{\text{N-H}}$) і 1668 см^{-1} – коливання $\nu_{\text{C=O}}$ та карбонілів МА ($1856, 1780$ і 1708 см^{-1}), естерних карбонілів ланок БМА (1124 см^{-1} і 1064 см^{-1} – коливання $\nu_{\text{C-O-C}}$), а також смуги 1360 см^{-1} – валентні і $1226, 1156$ – скелетні коливання $-\text{C}(\text{CH}_3)_2$ та $-\text{C}(\text{CH}_3)_3$ в ПМ свідчать на користь одержання кополімерів заданої будови, показаної на схемі.

На ^1H ЯМР-спектрах РК АкАм-ПМ-БМА-МА спостерігаються сигнали, що відповідають хімічним зсувам метильних протонів БМА (0,98 м. ч.) та ПМ (1,22 м. ч. та 1,45 м. ч.), метиленових протонів БМА та основного ланцюга (1,66 м. ч.), метиленових протонів БМА ($\text{CH}_2\text{-O}(\text{CO})$ – 4,08 м. ч.). Сигнал при 4,8 м. ч. перекривається сигналом розчинника – дейтерованого метанолу [13] і відповідає протонам амідної групи ($\text{C}(\text{O})\text{NH}_2$). Широкий сигнал при 2–2,7 м. ч. відповідає метиновим протонам малеїнового ангідриду.

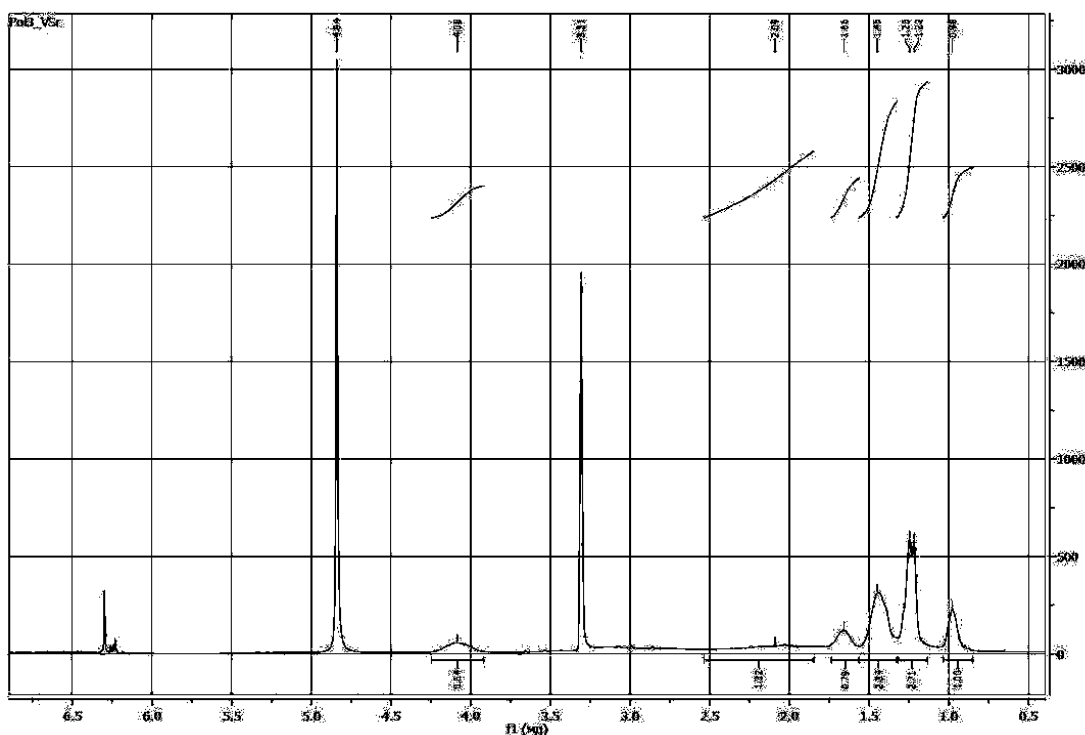


Рис. 3. ^1H ЯМР-спектр кополімеру АкАм-ПМ-БМА-МА (РК-4)

Колоїдно-хімічні та фізико-хімічні властивості реакційноздатних кополімерів

Для цілеспрямованого керування властивостями композиційних матеріалів, отриманих на основі синтезованих реакційноздатних кополімерів, необхідно було дослідити залежності колоїдно-хімічних властивостей, зокрема поверхневого натягу, від їх будови, а також виявити особливості розпаду пероксидних груп, що повинні забезпечити формування зшитих плівок з сітчастою структурою, оскільки їх планувалося використовувати як для поверхневої адсорбційної модифікації мінеральних наночастинок, так і для формування за їх участі структурованих полімерних гідрогелів.

Вивчено залежність поверхневої активності пероксидовмісних РК від їх хімічної будови (рис. 4, табл. 3). Бачимо, що одержані пероксидовмісні РК мають поверхнево-активні властивості, знижуючи поверхневий натяг на межі водно-лужний розчин – повітря. Цікаво, що для РК-3 ККМ та поверхневий натяг у точці ККМ є нижчим, ніж для РК-2, що свідчить про зростання поверхневої активності за збільшення вмісту ланок гідрофільних мономерів. Очевидно, це співвідношення мономерних ланок в кополімері забезпечує формування макромолекул з оптимальним гідрофільно-ліпофільним балансом, що й зумовлює зростання поверхневої активності.

Розрахована за рівнянням Шишковського (1) [12] величина граничної адсорбції A_{∞} у випадку РК-3 має менше значення, а площа, що припадає на одну молекулу РК у насиченому адсорбційному шарі S_{∞} на межі розділу розчин-повітря, – відповідно, більше значення, ніж для РК-2. Очевидно, це пов'язано з присутністю в його структурі більшого вмісту гідрофільних фрагментів АкАм та МА і, відповідно, кращою розчинністю цього кополімеру у водно-лужному розчині. Як наслідок макромолекули РК-3 знаходяться в розчині у вигляді рихлих клубків і, відповідно, займають більшу площу на межі розділу фаз.

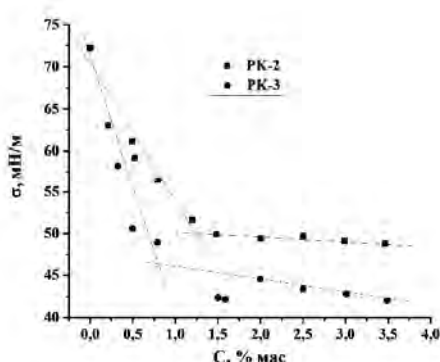


Рис. 4. Ізотерми поверхневого натягу пероксидвмісних кополімерів на межі розділу фаз водно-лужний розчин РК – повітря (природа РК – див. табл. 3)

Таблиця 3

Поверхнево-активні властивості РК у водно-лужних розчинах

| РК | Склад РК | ККМ, % | Поверхневий натяг при ККМ, мН/м | $A_{\infty} \cdot 10^6$, моль/м ² | S_{∞} , Å ² |
|----|-----------------------|--------|---------------------------------|---|-------------------------------|
| 2 | АкАм-ПМ-МА (38:24:38) | 1,04 | 50,3 | 2,4 | 70 |
| 3 | АкАм-ПМ-МА (44:16:40) | 0,74 | 45,6 | 1,8 | 95 |

Дослідження кінетики розпаду пероксидовмісних кополімерів за різних температур свідчать, що процес відбувається за механізмом, що описується кінетичним рівнянням першого порядку, оскільки кінетичні криві добре лінеаризуються у напівлогарифмічних координатах (рис. 5), тобто для синтезованих РК не спостерігається індукований розпад пероксидних груп у цьому температурному діапазоні.

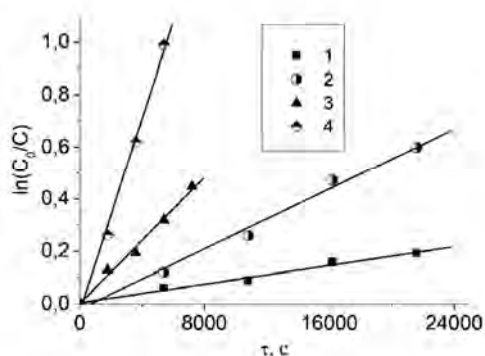


Рис. 5. Кінетика розпаду пероксидних груп РК-2 за температур 393 К (1), 403 К (2), 413 К (3), 423 К (4)

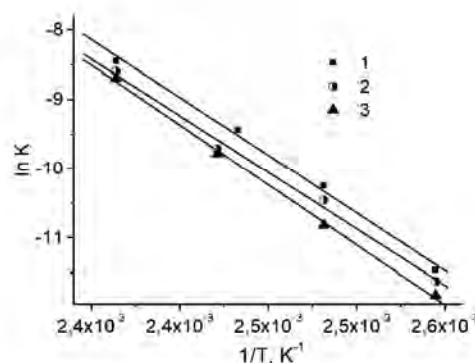


Рис. 6. Залежність константи швидкості розпаду пероксидних груп РК-2 (1), РК-3 (2) та РК-4 (3) в Арреніусівських координатах

Була визначена енергія активації процесу розкладу пероксидних груп (рис. 6), яка становить близько 140 кДж/моль. Це значення добре узгоджується з енергією розпаду поліПМ, визначеною в [14], яка становить 150 ± 5 кДж/моль. До того ж відмінністю є те, що у випадку РК гомолітична дисоціація –О-О- зв'язку відбувається за механізмом мономолекулярного розпаду, тоді як у поліПМ

значна частина пероксидних груп розпадається за бімолекулярним механізмом (індукований розпад). Відсутність індукованого розпаду для РК можна пояснити тим, що пероксидні групи у їхніх макромолекулах знаходяться на значній відстані одна від іншої через те, що між ланками ПМ знаходяться ланки інших мономерів, тоді як у макромолекулах поліПМ пероксидні групи розташовані поряд, і первинні радикали, які утворилися за розпаду однієї з пероксидних груп, можуть викликати ланцюгову реакцію розпаду інших пероксидних груп за бімолекулярним механізмом.

Варто відзначити, що для РК, які не містять ланок БМА, значення енергії активації є нижчими порівняно з РК, які містять ці ланки у своїй структурі (табл. 4). Це, мабуть, можна пояснити меншою гнучкістю ланцюгів РК без ланок БМА і, відповідно, зменшенням кількості ступенів свободи таких полімерних ланцюгів. Як наслідок, утруднюється розсіювання енергії за рахунок теплового руху макромолекул, насамперед конформаційного, в результаті чого знижується термічна стійкість –О-О- груп.

Таблиця 4

Термодинамічні характеристики термічної дисоціації пероксидного зв'язку ПМ в толуені (T=403K)

| РК | E_a , кДж/моль | lnA |
|-----------------------------------|------------------|-----|
| РК-2 АкАм-ПМ-МА (38:25:37) | 136±7 | 30 |
| РК-3 АкАм-ПМ-МА (44:16:40) | 138±6 | 31 |
| РК-4 АкАм-ПМ-БМА-МА (25:20:15:40) | 144±5 | 33 |
| полі-ПМ | 150±5 | 33 |

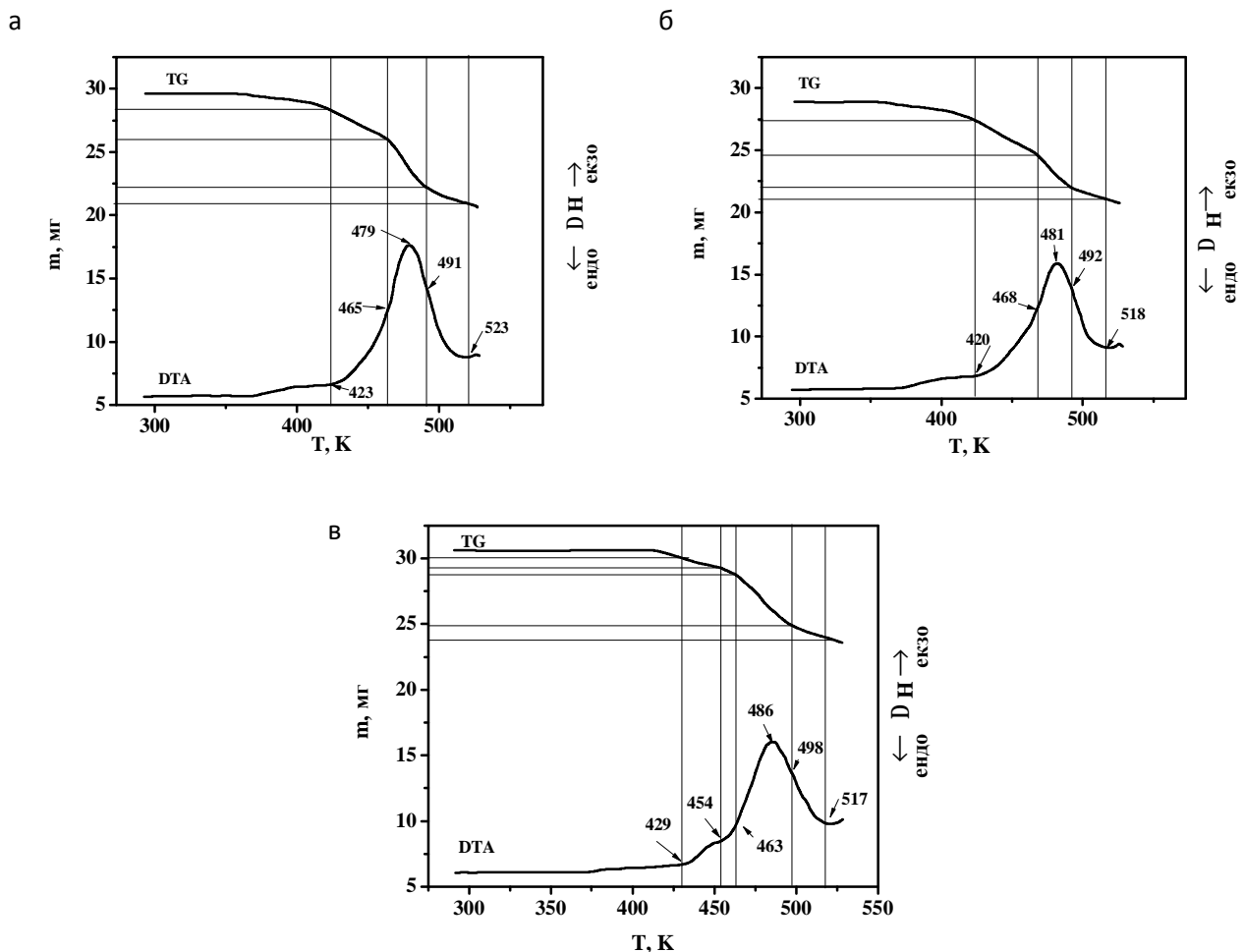


Рис. 7. Дериватограми пероксидовмісних кополімерів: РК-2 (а); РК-3 (б); РК-4 (в)

Результати комплексного термічного аналізу підтверджують наявність пероксидних фрагментів у структурі кополімерів (рис. 7).

На усіх дериватограмах на кривих ДТА присутній яскраво виражений екзотермічний пік в області температур 420–520 К, який відповідає екзотермічному ефекту розпаду пероксидних груп ПМ. Причому пік на дериватограмі РК-2, який містить більшу кількість пероксидних фрагментів (рис. 7, а), є значно інтенсивнішим. На кривій ТГ у цій області спостерігається різке зменшення маси у результаті відщеплення трет-бутоксильного радикала під час розпаду пероксидних фрагментів РК. Також потрібно відзначити, що для чотирикомпонентного кополімеру РК-4 максимум на кривій ДТА дещо зсунутий в область вищих температур (рис. 8). Це можна пояснити більшою гнучкістю макроланцюга кополімеру, який містить ланки БМА, що зумовлює підвищення його термостабільності.

Структурування плівок на основі біосумісних полімерів

Здатність пероксидних макроініціаторів структурувати біосумісні полімери була проілюстрована на прикладі поліакриламід (пАкАм) і полівінілового спирту (ПВС). Результати за температури 393–413 К. Процес відбувається, очевидно, за рахунок реакцій відриву атомів гідрогену від макромолекул біосумісних полімерів вільними радикалами, що формуються в результаті термічного розкладу пероксидних фрагментів РК і наступних реакцій рекомбінації утворених макрорадикалів. Бачимо (табл. 5), що величина гель-фракції є дуже малою для обох досліджених типів полімерів пАкАм та ПВС за температури 393 К і зростає вона з підвищенням температури; причому ступінь зшивки ПВС має різкішу залежність від температури, ніж пАкАм. Ступінь структурування плівок на основі біосумісних полімерів зростає також зі збільшенням вмісту у плівці РК, пероксидні групи яких є ініціаторами процесів зшивання, генеруючи вільні радикали за підвищених температур. Так, за збільшення концентрації РК від 10 до 30 % від маси ПВС величина гель-фракції його плівок за температури 413 К зростає з 23 до 60 %.

Таблиця 5

Залежність величини гель-фракції (%) полімерних плівок на основі біосумісних полімерів та пероксидних кополімерів від температури та концентрації РК

| С _{РК} , % на полімер | ПВС | | пАкАм | |
|--------------------------------|------|------|-------|------|
| | РК-2 | РК-4 | РК-2 | РК-4 |
| Т=393К | | | | |
| 5 | 2,7 | 2,2 | 1,1 | – |
| 20 | 6,3 | 5,8 | 2,6 | – |
| Т=413К | | | | |
| 10 | 23,5 | 20,8 | – | – |
| 20 | 38,3 | 30,2 | 10,5 | 3,9 |
| 30 | 60,8 | 57,5 | 13,3 | 4,1 |

Переконливим підтвердженням безпосередньої участі пероксидних фрагментів РК у процесах зшивання є те, що величина гель-фракції плівок, структурованих за участі РК-2, який містить більшу кількість пероксидних фрагментів, є вищою у дослідженому діапазоні температур для обох біосумісних полімерів.

Висновок. Проведено цілеспрямований синтез і одержано ряди пероксидних макроініціаторів, здатних ініціювати реакції радикального структурування біосумісних синтетичних і природних полімерів. Встановлено, що їх термічний розпад за різних температур відбувається за механізмом, що описується кінетичним рівнянням першого порядку. До того ж енергія активації гомолізу РК, які містять у своєму складі ланки бутілметакрилату, є дещо вищою, ніж РК без ланок БМА. Цей факт можна пояснити більшою гнучкістю перших ланцюгів, і, відповідно, вищою термічною стійкістю їх пероксидних груп. Синтезовані РК виявляють поверхнево-активні властивості, знижуючи поверхневий натяг на межі розділу фаз повітря-рідина, а їх поверхнева

активність визначається співвідношенням функціональних груп, які роблять певний внесок у ГЛБ макромолекул РК.

1. Bari S. S., Chatterjee A., Mishra S. *Biodegradable polymer nanocomposites: An overview* // *Pol. Rev.* – 2016. – Vol. 56 (2). – P. 287–328.
2. Ohan M. P. et al. *Synergistic effects of glucose and ultraviolet irradiation on the physical properties of collagen* // *J. Biomed. Mater. Res.* – 2002. – Vol. 60. – P. 384–391.
3. Shim J. W., Nho Y. C. *Preparation of poly(acrylic acid)-chitosan hydrogels by gamma irradiation and in vitro drug release* // *J. App. Pol. Sci.* – 2003. – Vol. 90. – P. 3660–3667.
4. Luo S., Cao J., McDonald A. G. *Interfacial improvements in a green biopolymer alloy of poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate) and lignin via in situ reactive extrusion* // *ACS Sustainable Chem. Eng.* – 2016. – Vol. 4(6). – P. 3465–3476.
5. Takamura M., Nakamura T., Kawaguchi S., Takahashi T., Koyama K. *Molecular characterization and crystallization behavior of peroxide-induced slightly crosslinked poly(L-lactide) during extrusion* // *Polymer Journal.* – 2010. – Vol. 42. – P. 600–608.
6. Semba T., Kitagawa K., Ishiaku U. S., Hamada H. *The effect of crosslinking on the mechanical properties of polylactic acid/polycaprolactone blends* // *J. Appl. Pol. Sci.* – 2006. – Vol. 101(3). – P. 1816–1825.
7. Islam M. R., Isa N., Yahaya A. N. *Effect of curing on hydrolytic degradation of montmorillonite nanoclays filled biobased polyesters* // *Polym. Renew. Resourc.* – 2017. – Vol. 8(2). – P. 43–60.
8. Виленская М. И., Карамов Д. С., Сорокин Е. И. и др. *Получение диметилвинилэтинил-метил-трет-бутилперекиси* // *Хим. промышленность.* – 1970. – № 7. – С.399–400.
9. Курганский В. С., Пучин В. А., Воронов С. А., Токарев В. С. *Синтез гетерофункциональных полимеров с пероксидными и ангидридными группами* // *Высокомолекулярное соединение.* – 1983. – Т(А) 25, № 5. – С. 997–1004.
9. Климова В. А. *Основные микрометоды анализа органических соединений* / В. А. Климова. – М.: Химия, 1967. – 208 с.
10. Васильев В. П., Глусь Л. С., Губарь С. П. *Разработка газохроматографического метода анализа пероксидного мономера ВЭП* // *Вестн. Львов. политехн. ин-та “Химия, технология веществ и их применение”.* – 1985. – № 191. – С. 24–26.
11. Торопцева А. М. *Лабораторный практикум по химии и технологии высокомолекулярных соединений* / А. М. Торопцева, К. В. Белгородская, В. М. Бондаренко. – Л.: Химия, 1972. – 416 с.
12. Вережников В. Н., Гермашева И. И., Крысин М. Ю. *Коллоидная химия поверхностно-активных веществ: учеб. пособ.* – СПб.: Изд-во Лань, 2015. – 299 с.
13. Brandolini A. J. *NMR Spectra of Polymers and Polymer Additives* / A. J. Brandolini, D. D. Hills. – New York: Marcel Dekker Inc, 2000. – 660 p.
14. Васильев В. П., Пучин В. А., Токарев В. С., Воронов С. А. *Исследование кинетики термического распада олигомерного пероксида* // *Изв. вузов. “Химия и хим. технол.”.* – 1983. – Т. 26, № 10. – С. 1246–1248.