

СЕКЦІЯ XI. ХІМІЯ, ХІМІЧНА ТА БІОІНЖЕНЕРІЯ

СИНТЕЗ БЛОЧНИХ ТА РОЗГАЛУЖЕНИХ ПОЛІМЕРІВ ІЗ ПРИЩЕПЛЕНИМИ ПОЛІОКСАЗОЛІНОВИМИ ЛАНЦЮГАМИ

Воляннюк Катерина Андріївна

молодший науковий співробітник кафедри органічної хімії
Національний університет «Львівська політехніка», Україна

Мітіна Наталія Євгенівна

Д-р. хім. наук, старший науковий співробітник кафедри органічної хімії
Національний університет «Львівська політехніка», Україна

Гаргай Христина Іванівна

канд. хім. наук, старший науковий співробітник кафедри органічної хімії
Національний університет «Львівська політехніка», Україна

Гевусь Орест Іванович

Д-р. хім. наук, доцент кафедри органічної хімії
Національний університет «Львівська політехніка», Україна

Іжик Олег Борисович

аспірант кафедри прикладної фізики та наноматеріалознавства
Національний університет «Львівська політехніка», Україна

Заїченко Олександр Сергійович

Д-р. хім. наук, доцент т, провідний науковий співробітник кафедри органічної хімії
Національний університет «Львівська політехніка», Україна

Для отримання функціональних «будівельних» блоків зіркоподібної та розгалуженої структури нами були синтезовані прекурсори, а саме: тригліцидилізоціанурат (ТГІК), поліоксазоліни з кінцевими гідроксильними та аміногрупами, а також неіоногенні та іоногенні кополімери, що містять бічні пероксидні групи та кінцеві гідроксильні та аміногрупи.

Синтез тригліцидилізоціанурата (ТГІК) здійснювали епоксидуванням ціанурової кислоти епіхлоргідрином у присутності каталізатора з подальшим дегідрогалогенуванням із гідроксидом натрію в нерекційноздатних органічних середовищах (рис. 1) [1].

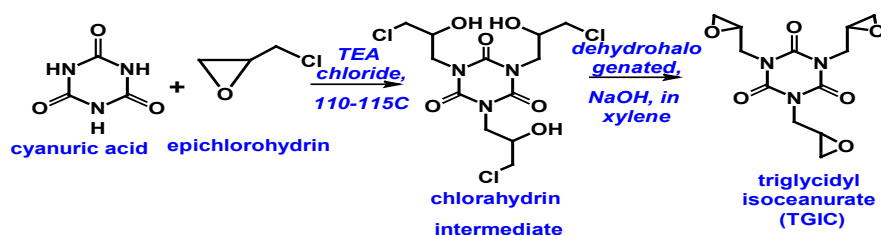


Рис. 1. Схема синтезу тригліцидилізоціанурата (ТГІК)

Методом РОП-полімеризації 2-етил-2-оксазоліну (EtOx), 2-метил-2-оксазоліну (MeOx) синтезовані полі-2-оксазоліни (pEtOx-OH, pMeOx-OH) з різною молекулярною масою за раніше розробленою нами методикою [2]. Для отримання кінцевої гідроксильної або аміногрупи, як обривачі полімерного ланцюга в РОП-полімеризації, використовували лужний метанол та гідразин гідрат, відповідно.

Синтез олігоелектролітів із бічними пероксидними групами та кінцевими аміно та гідроксильними групами здійснювали методом радикальної кополімеризації в присутності функціональних передавачів ланцюга – похідних ізопропілбензену [3].

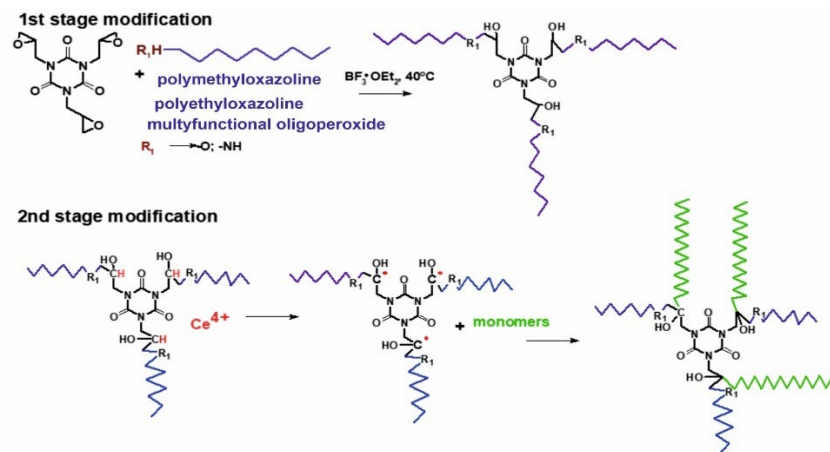


Рис. 2. Схема отримання розгалужених кополімерів у присутності ТГІК як прекурсора:

1 стадія – реакція приєднання телехелатних аміно або гідроксилвмісних сполук;
 2 стадія – полімеризаційне прищеплення полімерного ланцюга

Подальшу модифікацію тригліциділізоціанурата здійснювали реакцією приєднання до епоксидних груп гідроксил- або аміновмісних оліго(полі)мерів за наступною схемою (рис. 2). Слід зазначити, що наявність вторинних гідроксильних груп, які утворюються після реакції приєднання до ТГІК гідроксил(аміно) вмісних сполук, дозволяє здійснити наступний етап модифікації, а саме радикальну прищеплювальну полімеризацію, ініційовану редокс-системою на основі Се(4+) (рис. 2).

Як показано на схемі (рис. 2, стадія 2), отриманий розгалужений кополімер був використаний як компонент редокс-системи за участю солей Се(IV).

Структура розгалуженого кополімеру з прищепленими ланками поліметилоксазоліну була підтверджена методами елементного аналізу та методами ЯМР спектроскопії (рис. 3).

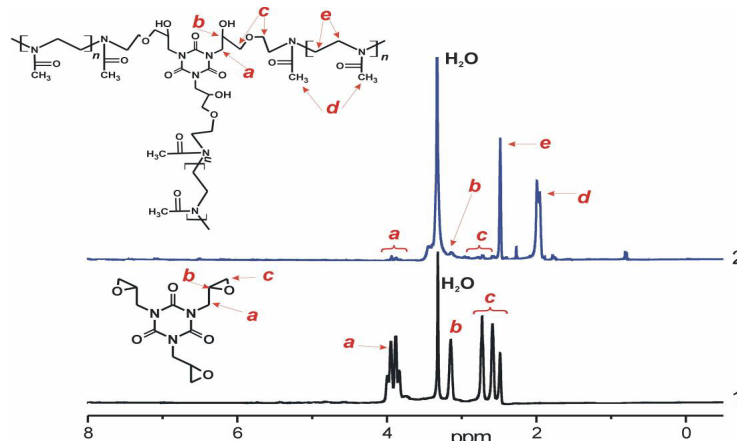


Рис. 3. ПМР спектр тригліциділізоціанурата (ТГІК) (1) та його похідної з прищепленими ланками поліметилоксазоліну (pMeOx) (2)

На рис. 4 представлені кінетичні криві прищеплювальної полімеризації мономерів різної природи, ініційованої ТГІК-рEtOx. Як бачимо з рис. 4, кінетичні параметри процесу полімеризації залежать від природи мономера та природи реакційного середовища. Причому слід відзначити, що зазвичай найбільш сприятливим для перебігу процесу полімеризації, ініційованої редокс-системою, є водне середовище ніж вуглеводневе [4], у нашому випадку спостерігається суттєве зменшення конверсії N-вінілпіролідону (NBП) при полімеризації у воді порівняно з аналогічним процесом, що відбувається в ацетоні (~12%).

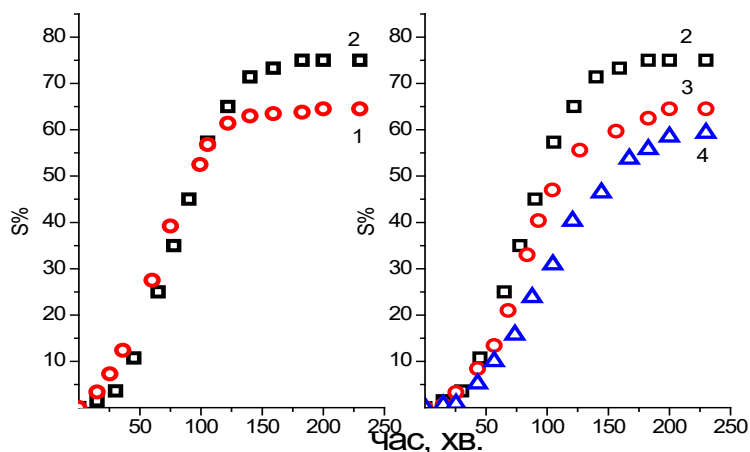


Рис. 4. Залежність ступеня перетворення полімеризації N-вінілпіролідону (1, 2), метилметакрилату (3) та диметиламіноетилметакрилату (4), ініційованої редокс-системою ТГІК-рEtOx+сіль $\text{Ce}(4+)$ у водному середовищі (1) та в ацетоні (2-4) (25°C , $[\text{Ce}^{4+}] = 2.5 \times 10^{-3}$ моль/л)

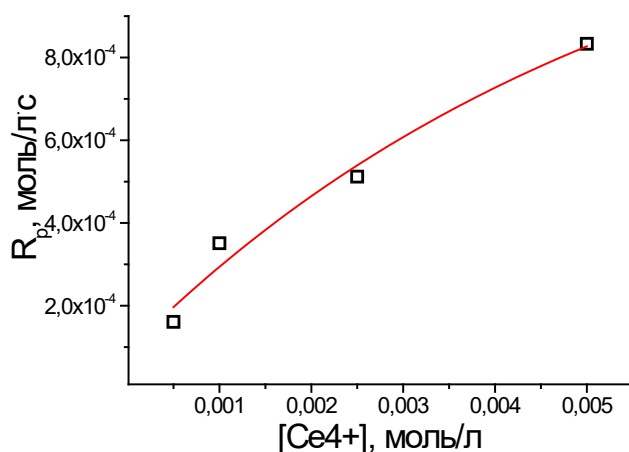


Рис. 5. Залежність швидкості полімеризації NBП від концентрації ініціюючої системи при ініціюванні редокс-системою ТГІК-рEtOx-сіль $\text{Ce}(4+)$ (25°C , ацетон)

Це можна пояснити тим, що в процесі прищеплення полівінілпіролідонових ланцюгів утворюються щільні міцелярні структури у воді, в яких «блокуються» активні радикальні центри. Швидкість процесу полімеризації збільшується із збільшенням концентрації ініціюючої системи (рис. 5).

Висновки: В результаті виконання роботи було розроблено двостадійний метод синтезу розгалужених кополімерів симетричної будови. Такі кополімери містять у своєму складі фрагменти гетероланцюгового кополімеру поліоксазоліну та прищеплені методом радикальної полімеризації ланцюги функціонального полімеру. Запропонований синтетичний підхід дозволяє цілеспрямовано створювати полімери складної архітектури із наперед заданими структурними і молекулярно-масовими характеристиками.

Список використаних джерел:

1. Jain R. K., Chandra S. Synthesis and characterization of epoxy resin derived from cyanuric acid. *Acta polymerica*. 1991. Vol. 42, iss. 12. P. 668–670. URL: <https://doi.org/10.1002/actp.1991.010421213> (date of access: 12.1991).
2. Гаргай Х. І., Дончак В. А., Заіченко О. С., Ріпак Л. М. Похідні 2-оксазолінів для конструювання засобів доставки лікарських препаратів. *Вісник Національного університету «Львівська політехніка»*. Серія: Хімія, технологія речовин та їх застосування. 2017. № 868. С. 341–346. URL: <https://ena.lpnu.ua/handle/ntb/40664> (дата звернення 28.03.2017)
3. Volianiuk K., Mitina N., Kinash N., Harhay K., Dolynska L., Nadashkevich Z., Hevus O., Zaichenko A. Telechelic Oligo(N-Vinylpyrrolidone) with Cumene Based Terminal Groups for Block-Copolymer and Nanoparticle Obtaining. *Chem. Chem. Technol.* 2022. Vol. 16, no 1. P. 34–41. URL: <https://doi.org/10.23939/chcht16.01.034> (date of access: 22.08.2021).
4. Sarac A. S. Redox polymerization. *Progress in Polymer Science*. 1999. Vol. 24, iss. 8. P. 1149–1204. URL: [https://doi.org/10.1016/S0079-6700\(99\)00026-X](https://doi.org/10.1016/S0079-6700(99)00026-X) (date of access: 10.08.1999).