

ПОЛУЧЕНИЕ СВЕРХРАЗВЕТВЛЕННЫХ ПОЛИГЛИЦЕРИНОВ И АМФИФИЛЬНЫХ ПРОИЗВОДНЫХ НА ИХ ОСНОВЕ

О.В. БАРАНОВ, В.А. ВАСНЕВ, Б.А. ИЗМАЙЛОВ

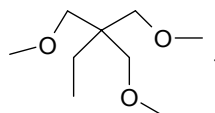
(Московский государственный текстильный университет им. А.Н. Косыгина,
Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН)

Полиглицерины, являющиеся представителями простых полиэфиров, обладают высокой гидрофильностью и многими ценными биологическими свойствами: нетоксичны, неаллергенны, а продукты их модификации проявляют сильно выраженные поверхностно-активные свойства, способны к биораспаду и связыванию органических веществ и тяжелых металлов.

Хотя способы получения сверхразветвленных полиглицеринов, а также продуктов их замещения хорошо разработаны и позволяют синтезировать полимеры различной архитектуры [1], [2], до настоящего времени не проводилось систематических работ по синтезу и исследованию свойств, в том числе поверхностной активности замещенных полиглицеринов. В данной работе впервые получены и исследованы амфифильные сверхразветвленные полиглицерины, частично этерифицированные полипропиленгликолем.

Глицидол 96% (Aldrich) перегоняли над гидридом кальция; трет-бутилат калия (ТБК) 98% (Acros Organics), 2-метил-2(гидроксиметил)-1,3-пропандиол 98% (далее триметилпропан - ТМП) (Acros Organics), метилат калия, монобутиловые эфиры полипропиленгликолей с М 350 и 1000 (Acros Organics), использовали без дополнительной очистки. Тетрагидрофуран (ТГФ), диметилловый эфир диэтилен-

гликоля (диглим), пиридин и триэтиламин (квалификации ч) очищали согласно стандартным методикам [3], метанол, ацетон, толуол и н-гексан (квалификации ч) использовали без дополнительной очистки. Синтез сверхразветвленных полиглицеринов проводили по следующей методике: в заполненную аргоном трехгорлую колбу, снабженную механической мешалкой, прямым холодильником и капиллярами для ввода инертного газа и мономера, загружали предварительно растворенный в диглиме (25 мл) инициатор (ТБК или дегидрированный на 10% ТМП) в количестве, соответствующем мольному соотношению мономер : инициатор = 5:1 или 25:1, после чего в течение 6 часов через капилляр добавляли глицидол (14,00 г, 0,189 моль), растворенный в 50 мл ТГФ, и перемешивали реакционную массу в инертной атмосфере при 120° С в течение 12 часов. После охлаждения реакционную массу растворяли в 150 мл метанола и высаждали 300 мл толуола. Растворители и мономеры декантировали от выпавшего в виде вязкой массы полимера, который далее промывали 200 мл метанола и высушивали в вакууме ($9,81 \cdot 10^{-8}$ Па) при 80°С в течение 72 часов. Выход полимера составлял 83...89% (схема 1, часть 1), где R= -ОН группа или



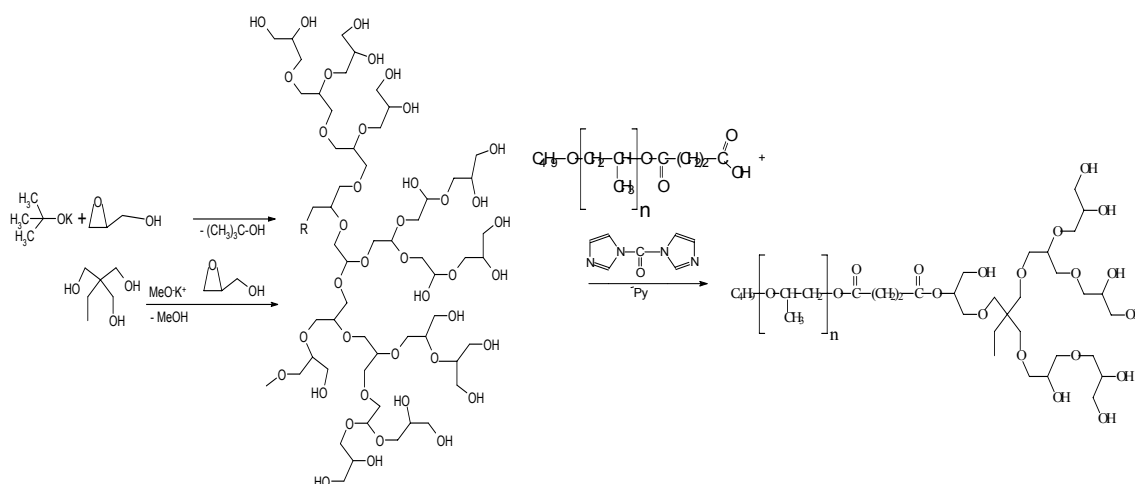


Схема 1

Синтез амфифильных сополимеров осуществляли низкотемпературной конденсацией полиглицеринов с предварительно полученным моносукцинатом монобутилового эфира полипропиленгликоля с молекулярной массой 350 и 1000 в присутствии 1,1'-карбонилдиимидазола.

Синтез эфиров полиглицерина проводили по следующей методике: монобутил(олигопропокси)сукцинат (10 г, 0,022 моля) и 4,28 г, 0,022 моля 1,1'-карбонилдиимидазола растворяли в 5 мл ТГФ в круглодонной колбе, снабженной обратным холодильником, после чего в колбу добавляли раствор полиглицерина (7,7 г, 0,022 моль) в 10 мл пиридина. Реакционную массу перемешивали в атмосфере инертного газа при 50°C в течение 1,5...2 часов. Ход реакции контролировали с помощью ИК. После охлаждения от реакционной смеси отгоняли растворитель на роторном испарителе, а полимер очищали диализом из раствора в хлороформ. Выход сополимеров составлял 87...89% (схема 1, часть 2).

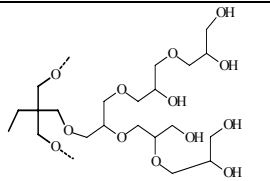
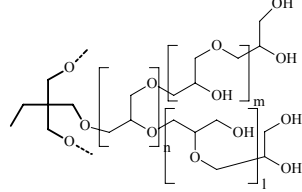
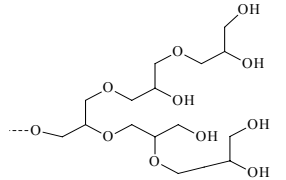
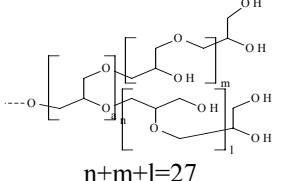
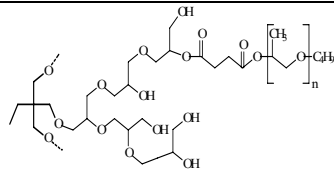
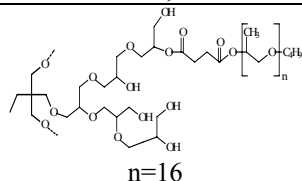
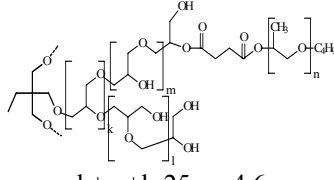
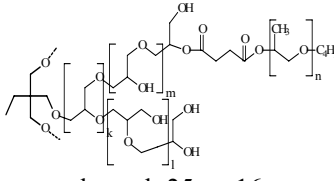
Строение исходных и амфифильных полимеров устанавливали методами ИК- и ЯМР-спектроскопии и данными элементного анализа. ИК-спектры полимеров были сняты на спектрофотометре Specord M 80 (Германия), ЯМР-¹H спектры были сняты для 10%-ных растворов полимеров в CDCl₃, CD₃OD на ЯМР спектрометре WP200-SY (США) при рабочей частоте

300 МГц. Количество ОН-групп определяли методом ацетилирования уксусным ангидридом в присутствии пиридина с последующим титрованием гидролизованного избытка уксусного ангидрида раствором щелочи. ГПХ полимеров была выполнена на хроматографе Waters 150 (США), (элюент – ТГФ или ДМФА, скорость - 1мл/мин, колонка – PL-GEL 5u MIXC (300x7.5 mm). Тензиометрические кривые растворов полимеров были сняты на тензиометре K100 фирмы Krüss (Германия) при 25°C в течение 10000 секунд, погрешность измерения поверхностного натяжения составляла 0,5 мН/м.

Полученные полиглицерины и продукты их этерификации полипропиленгликолем представляют собой светло-желтые вязкие, медообразные вещества. Полиглицерины растворимы в метаноле и воде и не растворимы в ацетоне, хлороформе и толуоле, их амфифильные производные растворимы в ТГФ, ацетоне, хлороформе. Молекулярная масса полимеров по данным ГПХ находится в пределах от 500 до 3500 г/моль, амфифильные сополимеры имеют полидисперсность от 1,3 до 2,5.

На основании данных элементного анализа, ЯМР и ИК-спектров определена структура полученных полимеров (табл.1 – состав и молекулярная масса сверхразветвленных полиглицеринов и их амфифильных производных).

Таблица 1

Полимер (инициатор)	Выход, % (содержание ОН- групп, %)	Элементный состав, %		Молек. масса <u>Найдено</u> (M_n) вычис- лено	Формула звена полимера
		найдено	вычислено		
Незамещенные полиглицерины					
1 (ТМП)	89	C= 50,83 H= 7,25 O= 41,92	для $C_{21}H_{36}O_{13}$ C= 50,81 H= 7,26 O= 41,93	<u>500</u> 496	
2 (ТМП)	87 (25,81)	C: 49,71 H: 6,94 O: 43,35	для $C_{81}H_{136}O_{53}$ C: 49,69 H: 6,95 O: 43,36	<u>2000</u> 1956	 $n+m+l=25$
3 (ТБК)	80	C: 49,27 H: 6,87 O: 43,86	для $C_{21}H_{35}O_{14}$ C: 49,31 H: 6,85 O: 43,84	<u>500</u> 511	
4 (ТБК)	83 (23,93)	C: 49,35 H: 6,83 O: 43,82	для $C_{81}H_{135}O_{54}$ C: 49,31 H: 6,85 O: 43,84	<u>2000</u> 1971	 $n+m+l=27$
Замещенные полиглицерины					
5 (ТМП)	87	C: 55,14 H: 8,37 O: 36,49	для $C_{47}H_{82}O_{24}$ C: 54,91 H: 8,95 O: 36,14	<u>1030</u> 950	 $n=4,6$
6 (ТМП)	89	C: 58,43 H: 9,25 O: 32,32	для $C_{80}H_{135}O_{35}$ C: 57,76 H: 9,50 O: 32,74	<u>1660</u> 1600	 $n=16$
7 (ТМП)	88	C: 45,80 H: 6,51 O: 47,79	для $C_{107}H_{182}O_{84}$ C: 45,75 H: 6,47 O: 47,78	<u>2800</u> 2450	 $k+m+l=25, n=4,6$
8 (ТМП)	87	C: 48,99 H: 6,81 O: 44,20	для $C_{140}H_{235}O_{95}$ C: 48,95 H: 6,84 O: 44,21	<u>3440</u> 3100	 $k+m+l=25, n=16$

Для полученных эфиров полиглицерина исследованы поверхностные свойства, такие как адсорбция (Γ), критическая концентрация мицеллообразования (ККМ), площадь, приходящаяся на одну молекулу (S), и гидрофильно-липофильный баланс (ГЛБ). Установлено, что на эти характеристики оказывает влияние молекулярная масса гидрофобных и гидрофильных блоков. Корреляции между величинами ККМ и ГЛБ не наблюдается. По рассчитанным для всех полимеров величинам S видно, что преимущественное влияние на площадь, занимаемую одной молекулой, оказывает гидрофильный блок.

ВЫВОДЫ

1. Разработан метод синтеза сверхразветвленных полиглицеринов, а также их амфифильных сополимеров с полипропиленгликолем. Изучены их физико-

химические свойства и определена структура полученных полимеров.

2. Исследованы поверхностные свойства замещенных полиглицеринов и установлено, что на свойства сополимеров оказывают влияние молекулярная масса и соотношение гидрофобных и гидрофильных блоков.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Sunder A., Hanselmann R., Frey H., Mulhaupt R.* // *Macromolecules.* – 1999, 32. P.4240...4246.
2. *Stamatov S.D., Stawinski J.* Regioselective opening of an oxirane system with trifluoroacetic anhydride. A general method for the synthesis of 2-monoacyl- and 1,3-symmetrical triacylglycerols//*Tetrahedron.* – 2005, 61. P.3659...3669.
3. *Armarego W.L., Perrin D.D.* Purification of laboratory chemicals. Butterworth-Heinemann. – 1998.

Рекомендована кафедрой аналитической, физической и коллоидной химии МГТУ им. А.Н. Косыгина. Поступила 25.12.06.