

УДК 661.715.4:678.664:544.773.42

Колоїдно-хімічні характеристики циклодекстринвмісних полімерів

С.І. Сінельников, Г.Є. Глієва, О.А. Опанасенко, Л.А. Гончаренко, С.В. Рябов

Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України
48, Харківське шосе, Київ, 02160, Україна

Синтезовано полімери на основі β -циклодекстину та ізоціанатного форполімеру за різного мольного співвідношення компонентів. Отримані зразки вивчали методами ексклюзійної рідинної хроматографії та ІЧ-спектроскопії. Встановлено, що отримані циклодекстринвмісні полімери мають нижчі значення молекулярних мас, ніж розраховані. Аналіз концентраційної залежності поверхневого натягу водних розчинів полімерів свідчить про те, що синтезовані сполуки за колоїдно-хімічними властивостями можна порівняти з класичними ПАР.

Ключові слова: β -циклодекстрин, ізоціанатний форполімер, ІЧ-спектроскопія, ексклюзійна хроматографія, колоїдно-хімічні властивості.

Широкий спектр завдань, які можна вирішити введенням поверхнево-активних речовин (ПАР) у склад різноманітних матеріалів, визначає актуальність численних напрямів створення нових ефективних речовин з поверхневою активністю. Наразі особливого значення набувають полімерні матеріали та композиції, отримані з природновідновлюваної сировини на основі принципів «зеленої хімії». Такі сполуки мають унікальні властивості – високу біосумісність, біодеградабельність, нешкідливість для організму, що забезпечує використання їх як систем із контрольованим виходом ліків, компонентів каталізаторів, сорбентів для видалення токсикантів з води тощо.

Виходячи з цього, доволі цікавим було розробити полімери на основі β -циклодекстину, який є продуктом природного походження (утворюється шляхом ферментативного гідролізу крохмалю), і дослідити колоїдно-хімічні характеристики та поверхневу активність цих сполук.

Експериментальна частина.

При проведенні експериментальної роботи використовували такі реагенти: β -циклодекстрин (β -ЦД) ($T_{\text{розкладу}}$ 290–300 °С) фірми Cyclolab R&D Lab. Ltd. використовували без попереднього очищення; поліетиленгліколь (ПЕГ) ММ 4000 та 2,4-толуїлендіізоціанат (2,4-ТДІ) фірми Fluka використовували без додаткового очищення; розчинники диметилформамід (ДМФА) та ацетон сушили, а потім переганяли згідно зі стандартними методиками.

Синтез полімерів на основі β -ЦД проводили таким чином:

На першій стадії синтезували ізоціанатний форполімер (ІФП) на основі ПЕГ-4000 і 2,4-ТДІ за мольного співвідношення компонентів 1:2.

До 1 ммоль (4 г) ПЕГ-4000 за $T = 50$ °С при перемішуванні швидко додавали 2 ммоль (0,35 г) 2,4-ТДІ, витримували 30 хв, температуру підвищували до 70 °С і перемішували ще близько години. Хід реакції контролювали за конверсією NCO-груп. Різниця між експериментальними й теоретичними значеннями відсотка NCO-груп не перевищувала 10 %.

На другій стадії синтезували полімери на основі β -ЦД та ІФП за загальною методикою, наведеною в роботі [1]:

До розчину 0,88 ммоль (1 г) β -ЦД у 8 мл ДМФА при інтенсивному перемішуванні додавали 50 %-вий розчин ІФП в ацетоні за мольного співвідношення компонентів від 1,0:0,5 до 1:6. Реакцію проводили в атмосфері азоту за $T = 70$ °С протягом 24 год. Завершення реакції визначали за ІЧ-спектрами. Продукт реакції висаджували та промивали ацетоном на фільтрі Шота. Висушували до сталої ваги та розчиняли у воді за вагового співвідношення полімер:вода = 1:3 і висаджували ацетоном. Осад промивали й висушували до сталої ваги. Вихід полімеру становив 80 %. Схема синтезу наведена на рис. 1.

Як модельну сполуку синтезували поліуретан (ПУ) за традиційною методикою.

До розчину 0,5 ммоль (2 г) ПЕГ-4000 у 5 мл ацетону при інтенсивному перемішуванні додавали 0,45 ммоль (0,08 г) 2,4-ТДІ за мольного співвідношення компонентів 1,0 : 0,9. Реакцію проводили в атмосфері азоту за $T = 70$ °С протягом 48 год. Завершення реакції визначали за ІЧ-спектрами. Розчинник видаляли, зразки висушували до сталої ваги. Вихід полімеру становив 99 %.

Полімери досліджували за допомогою ексклюзійної рідинної хроматографії, ІЧ-спектроскопії, колоїдно-

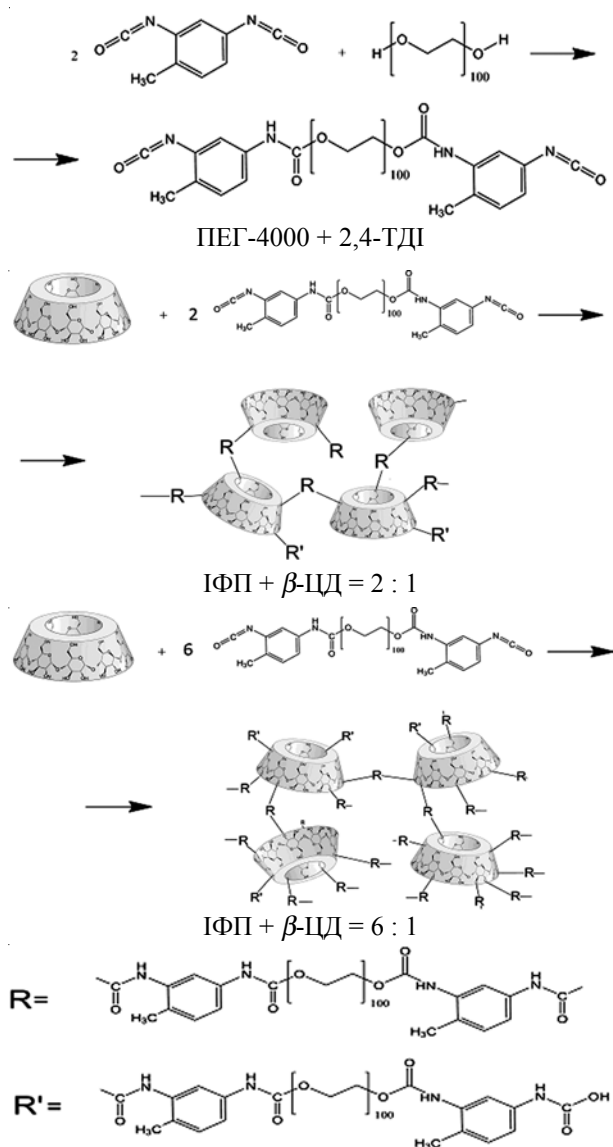


Рис. 1. Схема синтезу циклодекстринвмісних полімерів за різного мольного співвідношення ІФП:β-ЦД

хімічні характеристики вивчали вимірюванням поверхневого натягу водних розчинів полімерів.

Результати дослідження та їх обговорення.

За даними ІЧ-спектроскопії у спектрі ІФП на основі ПЕГ з ММ 4000 і 2,4-ТДІ чітко фіксуються смуги поглинання, що характеризують коливання уретанового фрагмента ($\nu_{\text{C}=\text{O}} = 1726 \text{ см}^{-1}$, $\delta_{\text{NH}} = 1538 \text{ см}^{-1}$, $\nu_{\text{C}-\text{O}} = 1240 \text{ см}^{-1}$). $\nu_{\text{N}=\text{C}=\text{O}}$ кінцевих груп становить 2280 см^{-1} . Ця смуга зникає при взаємодії NCO-груп з OH-групами β-ЦД, натомість у спектрі з'являються смуги поглинання в області $1000\text{--}1100 \text{ см}^{-1}$, характерні для коливання $\nu_{\text{C}-\text{O}}$ глюкозидного кільця і глюкозидного містка β-ЦД ($\nu = 1035 \text{ см}^{-1}$). Інші смуги, характерні для β-ЦД, накладаються на $\nu_{\text{C}-\text{O}-\text{C}}$ ПЕГ.

Полімери характеризували також за допомогою

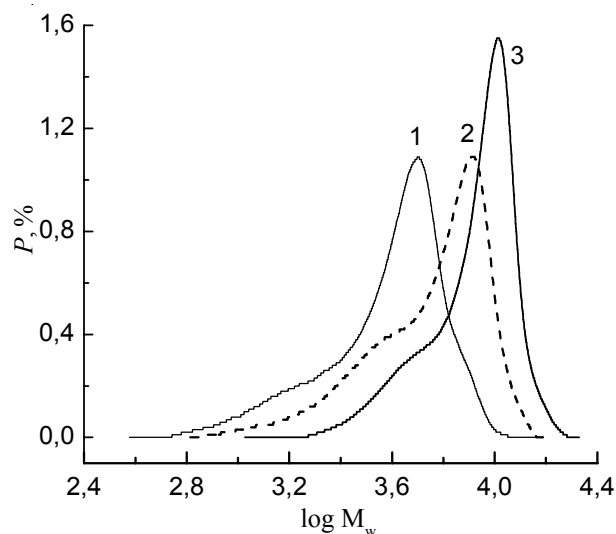


Рис. 2. Молекулярно-масовий розподіл у полімерах зі співвідношенням β-ЦД:ІФП – 2:1 (1); 1:1 (2); 1:2 (3)

ексклюзивної рідинної хроматографії. На рис. 2 наведено результати дослідження молекулярно-масового розподілу характерних зразків полімерів. Слід відзначити, що зменшення мольної частки β-ЦД у полімері призводить до збільшення його молекулярної ваги, що узгоджується зі схемою реакції. Всі полімери містять низькомолекулярні фракції, в тому числі вільний β-ЦД ($\text{Log } M$ якого дорівнює 3,05), що характерно для взаємодії поліфункціональних реагентів з біфункціональними, з погляду статистичного утворення хімічних зв'язків.

У таблиці наведено величини молекулярної маси (ММ) зразків полімерів: обчислені теоретично з урахуванням співвідношення і ММ реагентів (M_p) та отримані хроматографічним методом (M_w , M_n). Експериментальні значення ММ менші від теоретичних, що можна пояснити наявністю непрореагованого β-ЦД (тобто ЦД у вільній формі), а також утворенням побічних циклічних продуктів реакції між β-ЦД і ІФП. Так, за співвідношення β-ЦД:ІФП = 1:1 ланцюг полімеру майже не подовжується, про що свідчать низькі значення M_w та M_n ; тобто можна припустити, що за таких умов утворюються в основному макроциклічні продукти.

Одним із традиційних методів вивчення поверхнево-активних властивостей низькомолекулярних сполук і олігомерів є вимірювання концентраційної залежності поверхневого натягу водних розчинів – метод Вільгельмі [2] з видозмінами, описаними в роботі [3]. Об'єктами нашого дослідження були вихідний β-ЦД і полімерні сполуки на його основі. Поверхневий натяг визначали за температури $20 \text{ }^\circ\text{C}$. При вимірюванні використовували тонку платинову пластину і тefлоновий стаканчик. Розчини готували в бідистильованій воді, поверхневий натяг якої перевіряли за довідниковими даними ($72,75 \text{ мН/м}$) [4]. Розчини потрібної

Таблиця. Колоїдно-хімічні характеристики вихідного циклодекстрину і циклодекстринвісних полімерів*

№ п/п	Речовина	Mn	Mw	Mr	K , Нм ² /кмоль	$\gamma_{\text{мін}}$, мН/м	$\Gamma_{\text{м}}$, моль/см ²	C , моль/л	S , см ²
1	β -ЦД	–	–	1135	$6,43 \cdot 10^2$	69,77	$2,12 \cdot 10^{11}$	$8,1 \cdot 10^{-3}$	$7,84 \cdot 10^{14}$
2	β -ЦД:ІФП, 2:1	3200	2500	7470	$6,96 \cdot 10^3$	58,78	$4,46 \cdot 10^{12}$	$1,34 \cdot 10^{-3}$	$3,73 \cdot 10^{13}$
3	β -ЦД:ІФП, 1:1	5000	4600	6335	$8,23 \cdot 10^3$	55,4	$1,08 \cdot 10^{11}$	$1,58 \cdot 10^{-3}$	$1,54 \cdot 10^{13}$
4	β -ЦД:ІФП, 1:2	6200	4700	11535	$4,78 \cdot 10^3$	53,87	$2,12 \cdot 10^{11}$	$8,67 \cdot 10^{-4}$	$7,84 \cdot 10^{14}$
5	β -ЦД:ІФП, 1:4	8000	5700	21935	$1,48 \cdot 10^4$	52,84	$3,03 \cdot 10^{11}$	$4,56 \cdot 10^{-4}$	$5,49 \cdot 10^{14}$
6	β -ЦД:ІФП, 1:5	11300	6000	27135	$3,78 \cdot 10^4$	49,25	$2,12 \cdot 10^{11}$	$3,69 \cdot 10^{-4}$	$7,84 \cdot 10^{14}$
7	ПУ (модельний)	–	–	41600	$6,18 \cdot 10^4$	54,38	$3,19 \cdot 10^{11}$	$2,41 \cdot 10^{-4}$	$5,21 \cdot 10^{14}$

* K – гранична поверхнева активність; $\sigma_{\text{мін}}$ – мінімальний поверхневий натяг; $\Gamma_{\text{м}}$ – поверхнева концентрація абсорбтиву; C – мольна концентрація; S – площа, що припадає на 1 молекулу в адсорбційному шарі.

концентрації готували способом послідовного розведення. Величину поверхневого натягу розчинів отримували, обчислюючи середнє значення 4–5 замірів. Похибка замірів становить 0,1 мН/м для рівня довірчої ймовірності 0,95. Результати вимірювання наведено в таблиці, а відповідні криві – на рис. 2.

Як бачимо з даних таблиці, циклодекстринвісні полімери відрізняються мольним співвідношенням ізоціанатного форполімеру і циклодекстрину, яке

змінювали в межах від 1 до 5. Порівняно з вихідним β -ЦД, модифікація його уретанвісними форполімерами спричинює зменшення мінімального поверхневого натягу вихідних 1 %-вих водних розчинів з 69,77 мН/м до значень у межах 49–56 мН/м. Слід також відзначити, що введення в ланцюг полімеру β -циклодекстрину в кількості до $8,67 \cdot 10^{-4}$ моль/л спричинює зниження поверхневого натягу розчинів полімерів (зразки 4–7).

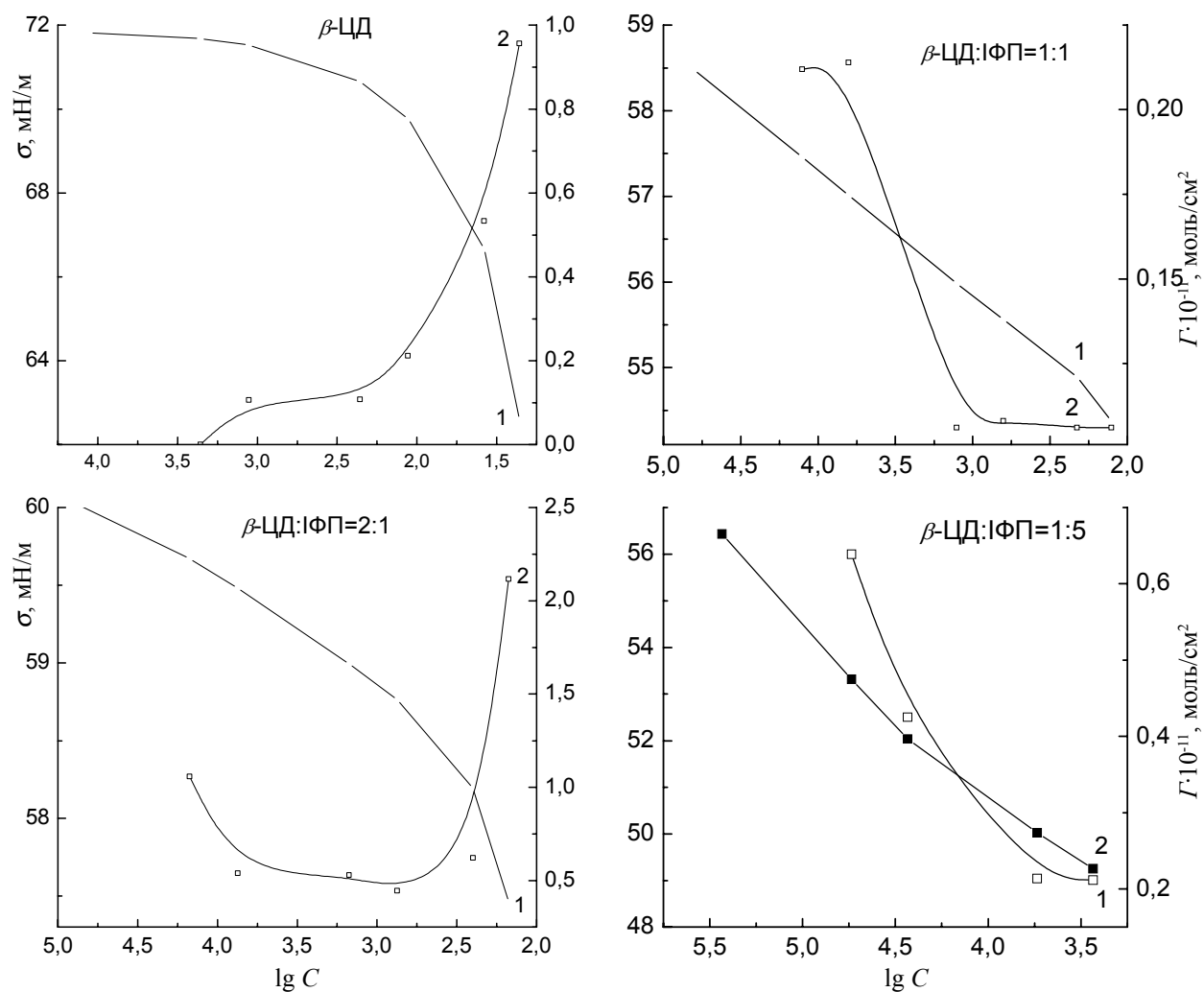


Рис. 3. Ізотерми поверхневого натягу (1) та адсорбції (2)

Зміна співвідношення гнучких уретанових блоків і циклодекстринової складової не призводить до значних змін поверхневої активності, а величина граничної поверхневої активності для цього ряду полімерів лежить у межах $6,43 \cdot 10^2 - 8,23 \cdot 10^3$ Нм²/кмоль. За цими параметрами синтезовані циклодекстринвмісні полімери можна порівняти з класичними ПАР. Зі збільшенням концентрації гнучких фрагментів і, відповідно, молекулярної маси значення K зростає на порядок – з $4,78 \cdot 10^3$ до $3,78 \cdot 10^4$ Нм²/кмоль.

Величини Γ_m перебувають у межах аналогічних величин для ПАР традиційної будови, при цьому значення об'ємної концентрації, за якої досягається Γ_m для синтезованих олігомерів і полімерів, таке ж, як і для класичних ПАР.

Площа (S), що припадає на одну адсорбовану молекулу в адсорбційному насиченому шарі, для зразків 1, 4, 6 становить $7,84 \cdot 10^{14}$ см²/моль. Для полімеру, отриманого за співвідношення β -ЦД і ізоціанатного форполімеру, рівного 1:1, S дорівнює $1,54 \cdot 10^{13}$ см²/моль, що становить 1/50 відповідної величини для олігомерів і полімерів за інших співвідношень; це може свідчити про наявність складчастої конформації макроланцюгів і відповідне розміщення їх на межі розділу вода – повітря.

Література

1. Сінельніков С.І., Рябов С.В., Бабич І.В., Керча Ю.Ю., Кошець І.А., Казанцева З.І., Козлова Т.В. // Полімер журн. – 2012. – 34, № 4. – С. 400–407.
2. Поверхностные явления и поверхностно-активные вещества / Под ред. А.А. Абрамзона, Е. Д. Щукина. –

Л.: Химия, 1984. – 392 с.

Аналіз ізотерм поверхневого натягу показав, що для зразків, синтезованих за мольного співвідношення компонентів β -ЦД:ІФП = 1:1 і 1:5, криві аналогічні класичним ПАР, натомість для більш низько-молекулярного полімеру ізотерма поверхневого натягу має вигляд, близький до вихідного β -ЦД.

Висновки.

Отже, синтезовано полімери на основі β -циклодекстрину та ізоціанатного форполімеру за різного мольного співвідношення компонентів і їхня структура підтверджена методами ексклюзійної рідинної хроматографії та ІЧ-спектроскопії. Встановлено, що отримані циклодекстринвмісні полімери мають нижчі значення молекулярних мас, ніж розраховані.

Порівняно з вихідним β -ЦД отримані полімери відзначаються зниженням мінімального поверхневого натягу їх 1 %-вих водних розчинів. Найнижчі величини поверхневого натягу зафіксовано для зразків полімерів із концентрацією β -ЦД до $8,67 \cdot 10^{-4}$ моль/л. Аналіз концентраційної залежності поверхневого натягу водних розчинів полімерів свідчить про те, що синтезовані сполуки за колоїдно-хімічними властивостями можна порівняти з класичними ПАР.

Л.: Химия, 1984. – 392 с.

3. Файнерман А.Е., Липатов Ю.С., Кулик В.М. и др. // Коллоид. журн. – 1970. – Т.32. – С. 620–623.
4. Краткий справочник по химии / Под ред. О.Д. Куриленко. – Киев: Наук. думка, 1965. – 835 с.

Надійшла до редакції 21 січня 2014 р.

Коллоидно-химические характеристики циклодекстринсодержащих полимеров

С.И. Синельников, Г.Е. Глиевая, Е.А. Опанасенко, Л.А. Гончаренко, С.В. Рябов

Институт химии высокомолекулярных соединений НАН Украины
48, Харьковское шоссе, Киев, 02160, Украина

Синтезированы полимеры на основе β -циклодекстрина и изоцианатного форполимера при разном мольном соотношении компонентов. Полученные образцы исследовали методами эксклюзионной жидкостной хроматографии и ИК-спектроскопии. Установлено, что полученные циклодекстринсодержащие полимеры имеют более низкие значения молекулярных масс, чем рассчитанные. Анализ концентрационной зависимости поверхностного натяжения водных растворов полимеров свидетельствует о том, что синтезированные соединения по своим коллоидно-химическим характеристикам сравнимы с классическими ПАВ.

Ключевые слова: β -циклодекстрин, изоцианатный форполимер, ИК-спектроскопия, эксклюзионная хроматография, коллоидно-химические свойства.

The colloid-chemical properties of cyclodextrin-containing polymers

S.I. Sinelnikov, G.E. Gliyeva, O.A. Opanasenko, L.A. Goncharenko, S.V. Riabov

Institute of Macromolecular Chemistry NAS of Ukraine
48, Kharkivske shause, Kyiv, 02160, Ukraine

The polymers based on β -cyclodextrin and isocyanate prepolymer at different molar ratio of the components were synthesized. The samples obtained were investigated by SEC (size exclusion liquid chromatography), FT-IR spectroscopy methods, and surface tension's dependence from concentration of aqueous polymer solutions were determined as well. The elaborated cyclodextrin-containing polymers have lower molecular weight values than those being calculated.

The colloid-chemical properties of the cyclodextrin-containing polymers were identified and these data led us to conclusion that the synthesized polymers have surface properties which are comparable to those related to classical surfactants.

Key words: β -cyclodextrin, isocyanate prepolymer, FT-IR-spectroscopy, exclusion liquid chromatography, colloid-chemical properties.