

## ХІМІЧНА ПЛАСТИФІКАЦІЯ ПОЛІАЛКІЛМЕТАКРИЛАТІВ

*Проаналізовано зміни температури склування ( $T_g$ ), енергії когезії ( $E_{\text{коз.}}$ ), густини енергії когезії (еког.), модуля пружності при зсуві ( $G$ ), питомого коефіцієнта теплового розширення полімеру у високоеластичному стані ( $e_{\text{в}}$ ) в поліалкілметакрилатах та їх кополімерах з вінілбутиловим етером. Встановлено залежності характеристик поліалкілметакрилатів від вандерваальсового об'єму ( $V_{\text{вв}}$ ).*

*Показано, що збільшення кінетичної гнучкості ланцюга макромолекули кополімеру метилметакрилату з вінілбутиловим етером досягається через збільшення частки вільного об'єму полімеру, а в кополімері бутілметакрилату з вінілбутиловим етером головною причиною є зменшення полярності ланок (їх середнього дипольного моменту) та густини енергії когезії. Це послаблює сили притягання між макромолекулами.*

**Ключові слова:** поліалкілметакрилат, пластифікація, пласифікуючий ефект, температура склування, вандерваальсовий об'єм, поліетери, поліестери.

Поліалкілметакрилати мають певні властивості, що обумовлені специфічною будовою ланок їхніх макромолекул. Наявність у ланці макромолекули бічної групи  $-\text{CH}_3$  підвищує потенційний бар'єр внутрішнього обертання в карбоновому ланцюгу до значення 8 кДж/моль, що забезпечує певну жорсткість макромолекули. Так, температура склування ( $T_g$ ) поліметилметакрилату (ПММА) дорівнює 378 К, в той час як поліметилакрилату тільки 276 К [1]. Аналогічна дія цієї бічної групи в поліпропілені відносно поліетилену ( $T_g$  відповідно 263 К та 188 К).

У поліалкілметакрилатах інша бокова група  $-\text{COOR}$  полярна і через електростатичні сили між мультиполярними молекулами (диполь-дипольна взаємодія) забезпечує значну внутрішню- та міжмолекулярну взаємодію, що теж обумовлює жорсткість ланцюга макромолекули. Так, температура склування ПММА набагато вища за температуру склування поліпропілену.

Водночас наявність у складі бокової полярної групи етерного кисню з малою величиною вандерваальсового радіусу ( $\sim 1,5 \text{ \AA}$ ) викликає значну теплову рухомість її фрагмента (алкільного радикала). До того ж, великі розміри бокової групи зменшують компактність упакування макромолекул в об'ємі полімеру. Дія цих факторів сприяє гнучкості ланцюга поліалкілметакрилатів. Зокрема, для макромоле-

кули найбільш жорстколанцюгового серед поліалкілметакрилатів ПММА з невеликим розміром бокової полярної групи сегмент Куна становить 1,51 нм, кількість мономерних ланок у сегменті, 6,0, а параметр статистичної жорсткості ланцюга 1,8-2,2. Для порівняння в поліпропілені ці параметри становлять 2,17 нм; 8,6 і 2,4 відповідно [2].

Потенційний бар'єр внутрішнього обертання в ланцюзі залежить від енергії внутрішньої та міжмолекулярної взаємодії і визначається хімічною природою атомів, що входять у ланцюг, а також його будовою. Забезпечення невеликих за інтенсивністю внутрішньомолекулярних взаємодій та енергії конформаційних переходів у поліалкілметакрилатах (їхня хімічна пластифікація) можливе через зміну хімічної будови та складу макромолекул самого полімеру.

У першому випадку досягти ефекту хімічної пластифікації можна через збільшення розміру алкільного радикала полярної групи. Цим досягається збільшення вільного об'єму для рухомості сегментів макромолекули. В другому – через введення в склад ланцюга ланок іншого хімічного складу, які послаблюють сили притягання макромолекул.

У табл. 1 наведені параметри полі-алкілметакрилатів із різним за розміром радикалом бокової полярної групи - поліметилметакрилату (ПММА), поліетилметакрилату (ПЕМА),

Таблиця 1. Параметри поліалкілметакрилатів та їх макромолекул

Параметр	ПММА	ПЕМА	ППМА	ПБМА	ПГМА	ПОМА
$\mu$ , г/моль	100	114	128	142	170	198
$T_c$ , К	378	348	322	310	268	253
$\mu_c$ , D	0,65	0,65	0,65	0,65	0,65	0,65
$\rho \cdot 10^{-3}$ , кг/м <sup>3</sup>	1,17	1,119	1,08	1,052	1,01	0,971
$\epsilon_{вс} \cdot 10^9$ , м <sup>3</sup> /(кг·К)	1,98	2,01	2,08	2,22	2,30	2,49
$V_{мол} \cdot 10^6$ , м <sup>3</sup> /моль	86,5	102,0	118,7	135,0	168,3	203,9
$V_{вв} \cdot 10^5$ , м <sup>3</sup> /моль	13,4	15,8	18,3	20,9	26,1	31,6
$E_{ког}$ , кДж/моль	29,0	34,3	38,5	42,7	55,3	59,5
$e_{ког}$ , кДж/м <sup>3</sup>	0,33	0,33	0,32	0,32	0,33	0,29

Примітки: М-молекулярна маса структурної ланки поліалкілметакрилату;  $\mu_c$  – середній дипольний момент мономерної ланки, розрахований за рівнянням Дебая при 298 К;  $\epsilon$  – діелектрична проникність полімеру, n- показник заломлення.

полі-н-пропілмета-крилату (ППМА), полі-н-бутилметакрилату (ПБМА), полі-н-гексилметакрилату (ПГМА), полі-н-октилметакрилату (ПОМА).

Характеристики розраховані за груповими внесками [3]:  $N_A$  - число Авадро;  $\rho$  - густина полімеру;  $k$  - постійна Больцмана;  $T$  – температура (298 К);  $V_{мол}$  - мольний об'єм, віднесений до ланки;  $E_{ког}$  - енергія когезії;  $e_{ког} = E_{ког} / V_{мол}$  – густина енергії когезії;  $V_{вв}$  - вандерваальсовий об'єм ланки,  $e_{вс}$  - питомий коефіцієнт теплового розширення полімеру в високоеластичному стані.

Дані табл. 1 свідчать, що збільшення розміра радикала бокової полярної групи в поліалкілметакрилатах призводить до зниження  $T_c$  полімеру, збільшення питомого коефіцієнта теплового розширення та енергії когезії. Зниження  $T_c$  не пов'язане з густиною енергії когезії, середнім дипольним моментом мономерної ланки полімеру, а визначається зміною мольного та вандерваальсового об'єму ланки поліалкілметакрилату.

На рис.1 показана залежності  $T_c(e_{вс.}) - f(V_{вв.})$  та  $(e_{вс.}) - f(V_{вв.})$  для поліалкілметакрилатів.

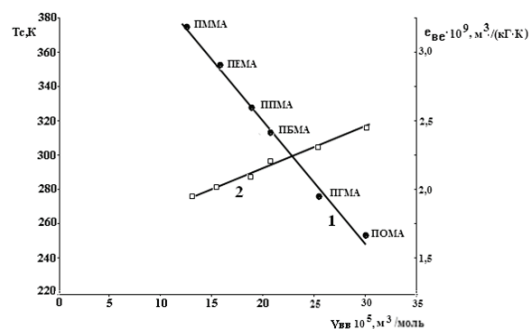


Рис.1. Залежність  $T_c$  (1) та коефіцієнта теплового розширення (2) поліалкілметакрилату від вандерваальсового об'єму ланки макромолекули

Усі залежності підкоряються правилу:

$$\Delta T_c(e_{вс.}) = const \cdot \Delta V_{вс.} \quad (1)$$

На рис. 2 наведена залежність енергії когезії моля ланок поліалкілметакрилатів від кількості атомів вуглецю в радикалі полярної бокової групи.

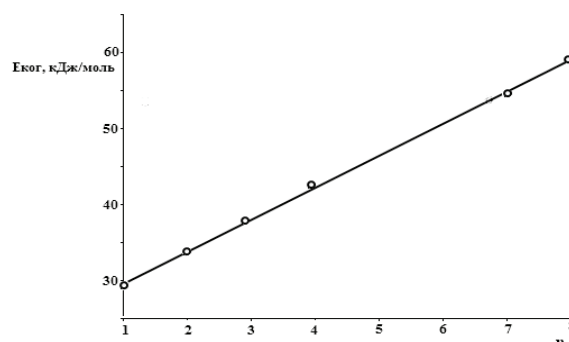


Рис.2. Залежність енергії когезії моля ланок поліалкілметакрилатів від кількості атомів вуглецю в радикалі полярної бокової групи.

На рис. 2 показано, що енергія когезії моля ланок поліалкілметакрилату зростає при збільшенні розміру радикала полярної бокової групи, який пропорційний кількості атомів вуглецю в радикалі полярної бокової групи (n). Проте густина енергії когезії зі збільшенням розміру радикала цієї групи практично не змінюється (табл.1). Це дає підставу вважати, що зниження  $T_c$  зумовлене тим, що над енергією, яка потрібна для руйнування усіх міжмолекулярних контактів і яка віднесена до молю ланок, превалує дія іншого фактора - збільшення частки вільного об'єму в полімері. Частка вільного об'єму пропорційна  $V_{мол}$  та  $V_{вв}$ . Збільшення частки вільного об'єму в полімері зменшує кількість міжмолекулярних контактів і цим підвищує рухливість

сегментів.

На рис.1 пряма 2 показує збільшення коефіцієнта теплового розширення поліалкілметакрилату. Це теж є наслідком зростання частки вільного об'єму в полімері при збільшенні розміру бокової полярної групи.

Хімічну пластифікацію поліалкіл-метакрилатів через введення в склад макромолекули ланок іншого хімічного складу простежено на ПММА та ПБМА. В макромолекули цих полімерів вводили шляхом кополімеризації ланки полівінілбутилового етеру. Макромолекула останнього полімеру має такі параметри: сегмент Куна становить 1,4 нм, кількість мономерних ланок в сегменті 5,1, а параметр статистичної жорсткості ланцюга 1,3-1,6. Тобто ця макромолекула гнучкіша, ніж макромолекули ПММА та ПБМА.

Кополімери синтезували методом радикальної полімеризації суміші відповідних мономерів. Як ініціатор використовували ДІ-НІЗ в кількості 1 мас. %. Склад кополімерів визначали аналітично за вмістом азоту.

У фізико-хімічних експериментах досліджували плівки полімерів завтовшки  $2-3 \times 10^{-2}$  см, які одержували пресуванням при температурі на  $30^\circ\text{C}$  вище за температуру плинності відповідного полімеру і тиску 15 МПа з наступним охолодженням зі швидкістю 1 град./хв. Температуру склування полімерів визначали двома методами: термомеханічним [1] (ця температура позначена  $T_c$ ) та діелектричним ( $T_{tg \delta_{\max}}$ ). Термомеханічні криві знімали в умовах постійно діючої напруги

0,85 МПа. Швидкість нагріву становила 2 град./хв. Діелектричні характеристики ( $\epsilon$ ,  $tg \delta$ ) визначали на частоті 700 Гц в інтервалі температур 293 – 423 К.

Густину кополімерів визначали експериментально за методом зміни концентрації йодистого калію дистильованою водою до вирівнювання густини розчину і відповідно зразка полімеру.

Вандерваальсовий об'єм полімеру, обмежений електронними хмарами молекул і віднесений до мономерної ланки ( $V_{\text{вв.}}$ ), розраховували згідно з [3] за формулою  $V_{\text{вв.}}/V_{\text{мол.}} = 1,55$ , а  $V_{\text{мол.}} = M/\rho$ , де  $V_{\text{мол.}}$  – мольний об'єм полімеру у склоподібному стані, віднесений до мономерної ланки;  $M$  – молекулярна маса ланки. Енергію когезії ( $E_{\text{ког.}}$ ) було розраховано як в праці [3].

Енергію активації розвитку сегментальної рухливості ( $E_a$ ) визначали з частотної залежності  $f_{\max} = A \exp(E_a/RT)$ , де  $f_{\max}$  – частота, за якої досягається максимум,  $A$  – константа.

Модуль зсуву полімеру в аморфному стані, або його жорсткість ( $G_a$ ) розраховували з емпіричного співвідношення Ван-Кревелена та Ховтицера :

$$G_a \approx \frac{3}{1 + \frac{600}{T_c} \cdot 10^9}, \text{H} / \text{м}^2 \quad (2)$$

У табл. 2 наведені параметри ПММА, ПБМА, кополімерів з ММА-ВБЕ та БМА-ВБЕ, а на рис.3 – їхні температурні залежності дипольно-сегментальних втрат.

Таблиця 2. Параметри ПММА, ПБМА, ПБВЕ та їхніх кополімерів

Параметр	ПММА	ММА:ВБЕ		ПБВЕ	ВБЕ:БМА			ПБМА
		1:1	1:3		2:1	1:1	1:3	
$\epsilon$ , (298 К)	3,15	2,74	2,54	2,34	2,52	2,62	2,76	2,9
$tg \delta_{\max} \cdot 10^2$	4,6	5,9	6,6	-	9,7	8,9	8,6	8,0
$T_{tg \delta_{\max}}$	383	316	275	-	273	285	303	321
$\rho \cdot 10^{-3}$ , кг/м <sup>3</sup>	1,17	1,05	0,98	0,923	0,97	0,99	1,02	1,052
$E_{\text{ког.}}$ , кДж/моль	29,0	17,7	12,6	6,4	18,5	24,9	33,5	42,7
$\mu_c \cdot D$	0,65	0,53	0,47	0,41	0,49	0,53	0,59	0,65
F	50,1	38,1	32,2	26,2	42,8	51,1	63,3	75,8
$V_{\text{мол.}} \cdot 10^6$ , м <sup>3</sup> /моль	86,5	97,0	192,1	107,5	116,7	121,1	128,1	135
$T_c$ , К	378	300	262	223	252	266	288	310
$V_{\text{вв.}} \cdot 10^5$ , м <sup>3</sup> /моль	13,4	15,1	15,8	16,6	18,1	18,7	19,8	20,9
$e_{\text{ког.}}$ , кДж/м <sup>3</sup>	0,33	0,19	0,12	0,06	0,14	0,18	0,25	0,31
$G_a \cdot 10^{-9}$ , Н/м <sup>2</sup>	1,16	0,98	0,89	0,8	0,87	0,91	0,96	1,02

Примітки:  $M$  – молекулярна маса структурної ланки поліалкілметакрилату;  $\mu_c$  – середній дипольний момент мономерної ланки, розрахований за рівнянням Дебая при 298 К;  $\epsilon$  – діелектрична проникність полімеру,  $n$  – показник заломлення.

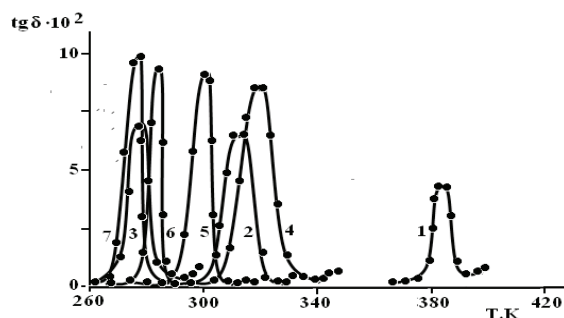


Рис. 3. Температурна залежність дипольно-сегментальних втрат у ПММА (1), його кополімерах із ПВБЕ у співвідношенні ММА-ВБЕ 1:1 (2) та 1:3 (3), в ПБМА (4) і його кополімерах із ПВБЕ у співвідношенні БМА:ВБЕ 3:1 (5); 1:1 (6) та 1:2 (7)

Дані табл. 2 свідчать про ефект хімічної пластифікації поліалкілметакрилатів полівінілбутиловим етером. Усі параметри кополімерів менші, ніж у вихідних поліалкілметакрилатів, окрім  $\text{tg } \delta_{\text{макс}}$ , та значення  $V_{\text{мол}}$ ,  $V_{\text{вв}}$  для кополімерів ММА-ВБЕ.

Діелектричні дослідження показують, що кількість диполів, які не брали участі в релаксацийному процесі зміни фізичного стану поліалкілметакрилатів зменшується при введенні в склад їхніх макромолекул ланок ВБЕ ( $\epsilon$  зменшується, табл. 2). Кількість диполів, що не взаємодіють, збільшується ( $\text{tg } \delta_{\text{макс}}$  зростає). Це є наслідком внеску в кополімер малої густини ПВБЕ, що призводить до збільшення частки вільного об'єму кополімерів відносно поліалкілметакрилатів. У результаті зменшення взаємодії в них зменшуються. Узгоджується із цим висновком і зменшення значень  $\mu_c$ ,  $E_{\text{ког}}$ ,  $\epsilon_{\text{ког}}$ ,  $F$  та  $G_a$ , а також зниження  $T_c$  та  $\text{Ttg } \delta_{\text{макс}}$  (табл. 2).

Із даних табл. 2 можна побачити, що значення  $V_{\text{мол}}$  та  $V_{\text{вв}}$  збільшуються тільки для кополімерів ММА-ВБЕ, а в кополімерах БМА-ВБЕ вони зменшуються. В останніх кополімерах це пов'язане з частковою заміною ланок із великою за розміром боковою полярною групою на ланки вінілбутилового етеру з меншим за розміром боковою групою.

### Список літератури

1. Нижник В.В. Фізична хімія полімерів / В.В. Нижник, Т.Ю. Нижник.-К.: Фітосоціоцентр, 2009. – 424 с.
2. Бреслер С.Е. Фізика и химия макромолекул / С.Е. Бреслер, Б.Л. Ерусалимский. – М.-Л.: Наука 1965. - 509 с.

На рис.4 показана залежність  $T_c$  та  $\text{Ttg } \delta_{\text{макс}}$  поліметилметакрилату від вандерваальсового об'єму ланки макромолекули.

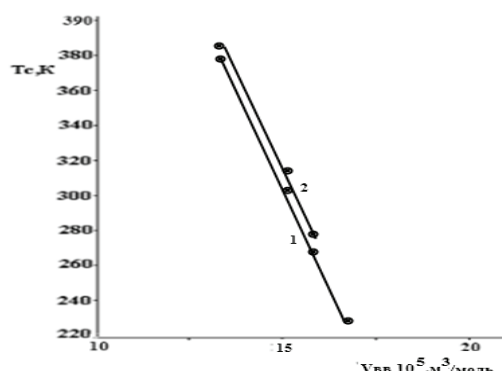


Рис. 4. Залежність  $T_c$  (1) та  $\text{Ttg } \delta_{\text{макс}}$  (2) поліметилметакрилату від вандерваальсового об'єму ланки макромолекули при його модифікуванні ланками ПВБЕ

Ця залежність теж підкоряється правилу (1), яке описує явище хімічної пластифікації в полімерах з боковими групами. Зменшення  $T_c$  та  $\text{Ttg } \delta_{\text{макс}}$  полібутилметакрилату при введенні до складу його макромолекул ланок ВБЕ теж підкоряється цьому правилу, хоча  $V_{\text{мол}}$  та  $V_{\text{вв}}$  і зменшуються в кополімерах БМА-ВБЕ в порівнянні з ПБМА.

Таким чином, хімічну пластифікацію поліалкілметакрилатів викликає збільшення кінетичної гнучкості ланцюгів полімеру. Це відбувається завдяки зменшенню потенційного бар'єру внутрішньомолекулярного обертання ланок через зміну частки вільного об'єму системи, якщо умовами є: постійна полярність ланок (однаковість їх середнього дипольного моменту) та густина енергії когезії. За інших умов збільшення кінетичної гнучкості ланцюга макромолекули досягається не тільки збільшенням частки вільного об'єму полімеру, але й зменшенням полярності ланок (їх середнього дипольного моменту) та густини енергії когезії, які зменшують сили притягання між макромолекулами.

3. Krevelen. D.W. Van. Properties of polymer correlations with chemical structure / D.W. Van Krevelen. – Amsterdam–London – New York, 1972. – 413 p.

*O. Manchenko, V. Nizhnik, L. Linets*

## CHEMICAL PLASTICIZATION OF POLY(ALKYL METHACRYLATES)

*The changes of glass transition temperature ( $T_g$ ), the cohesion energy ( $E_{coh}$ ), cohesive energy density ( $e_{coh}$ ), shear modulus ( $G$ ), specific thermal expansion coefficient ( $e_{ve}$ ) (in a highly elastic state) value in the poly(alkyl methacrylates) and their copolymers with vinyl butyl ether were analysed. The dependences of the characteristics of poly(alkyl methacrylates) on the van der Waals volume of macromolecule ( $VW$ ) were established.*

*It was shown that increasing the macromolecule chain kinetic flexibility of the methyl methacrylate with vinyl butyl ether copolymer is achieved by increasing the free volume fraction of the polymer, and the same effect in the buthyl methacrylate - vinyl butyl ether copolymer is achieved mainly by decreasing of units polarity (their average dipole moment) and the cohesive energy density. This reduces the attraction forces between macromolecules.*

**Key words:** poly(alkyl methacrylates), chemical plasticization, glass transition temperature, chain flexibility, dipole moments, Van-der-Waals volume.

*Матеріал надійшов 25.01.2013*

УДК 544.72.05: 576.535

*Білько Д. І., Загородько О. В., Антонюк Н. Г., Колесник І. С., Борбуляк І. З.*

## ХІТОЗАН-КОЛАГЕНОВІ ПЛІВКИ ДЛЯ ВИРОЩУВАННЯ НАЩАДКІВ МЕЗЕНХІМАЛЬНИХ СТОВБУРОВИХ КЛІТИН

*Розроблено методикау отримання плівок на основі хітозан-колагенових комплексів, придатних для вирощування нащадків мезенхімальних стовбурових клітин. Отримані плівки мають задовільні механічні та оптичні характеристики, що уможливує їх використання як біосумісних матриць для культивування адгезивно залежних клітин. Експерименти *in vivo* показали, що отримані мембрани резорбують у організмі протягом 40 діб.*

**Ключові слова:** хітозан, колаген, плівки, стовбурові клітини.

### Вступ

Використання речовин природного походження у медицині є актуальним, що пояснюється їх низькою енергетичною цінністю, дешевизною промислового процесу отримання, сумісністю з організмом людини та придатністю до хімічної модифікації. До таких речовин належать біополімери, які виділяють з організмів нижчих та вищих рослин і тварин. Найбільш перспективним є використання як біополімеру хітозану, його похідних та комплек-

сів на їх основі.

Такі комплекси характеризуються біосумісністю, також бактерицидністю й широко застосовуються в медицині, косметології та тканинній інженерії. Пошук та впровадження біосумісних матеріалів пришвидшило би появу штучних органів, які не відторгалися б організмом. Для цього, перш за все, треба визначити умови культивування клітин різного походження, у тому числі мультипотентних мезенхімальних стовбурових клітин на таких матеріалах. Це дозволить також вивчати питання