

Т. В. Руденчик, П. О. Бондаренко, Р. А. Рожнова, Н. А. Галатенко,  
Т. О. Кісельова

## Властивості кополімерів на основі олігооксипропіленфумарату, диметакрилат триетиленгліколю та N-вінілпіролідону

(Представлено академіком НАН України Є. В. Лебедєвим)

*За механізмом радикальної полімеризації методом термостверднення отримано кополімери на основі олігооксипропіленфумарату та реакційноздатних мономерів з подвійними зв'язками (N-вінілпіролідон, диметакрилат триетиленгліколю). Методом ІЧ спектроскопії досліджена їх структура та підтверджено проходження кополімеризації ненасичених сполук. Встановлений вплив N-вінілпіролідону в системі на міцність при розриві, відносне подовження при розриві та водопоглинання отриманих кополімерів. Фізико-механічними дослідженнями визначено, що оптимальним співвідношенням компонентів є пропорція 40 : 40 : 20.*

Ненасичені олігоестери завдяки відмінним технологічним характеристикам полімерних композицій на їхній основі та простоті отримання зшитих систем різними способами ініціювання знаходять широке використання в різних галузях техніки, у тому числі для створення полімерів медичного призначення [1–4].

Ненасичені олігоестери, зокрема олігооксипропіленфумарати (ООПФ) [5, 6], у присутності ініціаторів під впливом підвищених температур здатні утворювати зшиті полімери. Однак гомополімеризація проходить з невеликим ступенем перетворення [7]. Тому доцільно проводити кополімеризацію олігоестерів з ненасиченими мономерами.

Кополімери, що отримані на основі ООПФ, мають ряд переваг. Відомо, що фумарати в порівнянні з малеїнатами менш піддаються старінню й впливу атмосферних факторів [8], а їх кополімери мають підвищену твердість, теплостійкість і водостійкість, що пояснюється підвищеною густиною зшивки фумаратів. До того ж фумарові зв'язки є більш реакційноздатними в порівнянні з малеїновими, що можна пояснити різною просторовою конфігурацією *цис*- й *транс*-ізомерів [7].

У даному повідомленні кополімеризацію ООПФ досліджували з ненасиченими сполуками різного типу. Завдяки комбінації різних за властивостями компонентів отримували полімери з поліпшеними властивостями, оскільки ТГМ-3 надає системі гнучкості, а N-вінілпіролідон — твердості, міцності, гідрофільності та збільшує густину зшивки полімерного матеріалу.

Метою нашої роботи було отримання термоствердених кополімерів на основі олігоестеру — ООПФ, реакційноздатного мономеру — ВП та олігомеру — ТГМ-3, дослідження їх структури й фізико-механічних властивостей.

**Експериментальна частина.** ООПФ синтезували при ММ 2500 й вмісті води 0,03% та очищували методами, описаними в статті [5].

Диметакрилат триетиленгліколю (ТГМ-3) ММ 286,20 переганяли в вакуумі при 360 К й 0,05 КПа.

N-вінілпіролідон (ВП) (“Fluka”, Німеччина), (ММ 111,16,  $n_D^{20}$  1,045) використовували очищеним двократною вакуумною перегонкою.

N,N-диметиланілін (ДМА) (ММ 121,2,  $\rho$  0,9557 г/см<sup>3</sup> (20 °С), Т.кип. 192,5–193,5 °С,  $n_D^{20}$  1,55819).

Пероксид бензоїлу (ПБ) (ММ 242,23,  $n_D^{20}$  1,3340) застосовували без додаткового очищення.

**Методи дослідження.** ІЧ-спектри кополімерів та вихідних сполук були зняті на ІЧ-спектрометрі з перетворенням Фур’є “Tensor-37” в області 650–4000 см<sup>-1</sup> методом порушеного повного внутрішнього відображення (ППВВ) (призма-трапеція KRS-5, число відображень  $N = 1$ ). Віднесення смуг — згідно зі спектрами Беллами (1957).

Фізико-механічні показники визначали за ГОСТом 14236 на модернізованій машині 2166 Р-5 зі швидкістю розширення захватів ( $50 \pm 5$ ) мм/хв та швидкістю фіксації результатів 0,01 с.

Водопоглинання визначали за ГОСТом 4650 [9]. Попередньо осушені до постійної маси, зважені з похибкою не більш 0,0001 г зразки витримували в дистильованій воді при температурі ( $23 \pm 2$ ) °С впродовж ( $24 \pm 1$ ) год. Після чого їх виймали, витирали фільтрувальним папером та зважували.

**Результати та їх обговорення.** Кополімери отримували шляхом суміщення ООПФ з ТГМ-3 при інтенсивному перемішуванні з подальшим додаванням ініціатора попередньо розчиненого у ВП та прискорювача в кількостях, указаних в табл. 1, 2. Радикальну полімеризацію, яка основана на активації і розкритті подвійних зв’язків, здійснювали при температурі 50 °С.

Таблиця 1. Результати фізико-механічних досліджень кополімерів, отриманих при різних співвідношеннях ініціатора та прискорювача

Зразок	Склад кополімерів, % (мас.)					Міцність на розрив $\sigma$ , МПа	Відносне подовження $\varepsilon$ , %
	ООПФ	ТГМ-3	ВП	ПБ	ДМА		
1	40	40	20	0,75	0,50	8,57	8,3
2				0,75	0,25	—	—
3				0,75	—	—	—
4				0,50	0,50	11,35	17,4
5				0,50	0,25	9,80	14,0

Таблиця 2. Властивості кополімерів на основі ООПФ, ТГМ й ВП

Зразок	Склад кополімерів, % (мас.)			Міцність на розрив $\sigma$ , МПа	Відносне подовження $\varepsilon$ , %	$\rho$ , г/см <sup>3</sup>
	ООПФ	ТГМ-3	ВП			
1	40	0	60	—	—	1,222
2	40	30	30	9,93	10,5	1,251
3	40	35	25	10,44	7,0	1,254
4	40	40	20	11,35	17,4	1,265
5	40	42	18	10,32	5,3	1,248
6	40	45	15	9,54	10,0	1,255
7	40	50	10	9,92	8,0	1,255
8	40	52	8	7,73	10,7	1,26
9	40	55	5	7,48	9,3	1,256
10	40	60	0	4,27	8,0	1,16



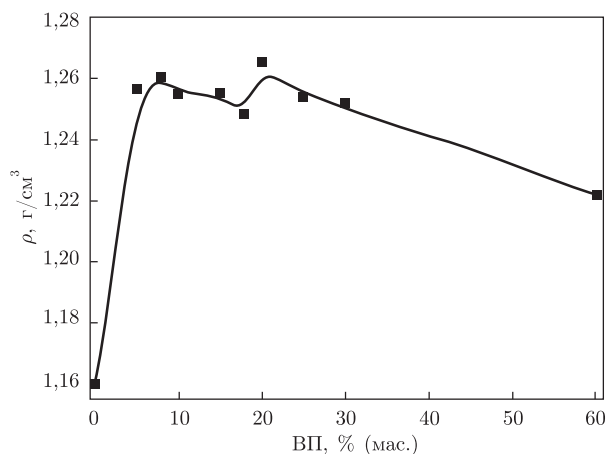


Рис. 1. Густина кополімерів залежно від вмісту ВП

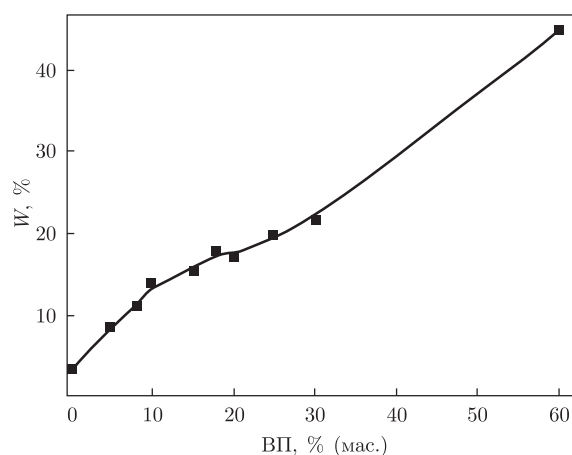


Рис. 2. Водопоглинання кополімерів залежно від вмісту ВП

Взаємодію ООПФ й ВП досліджено методом ІЧ спектроскопії. На ІЧ-спектрах вихідних речовин (ООПФ, ВП) і продукту їх реакції (ООПФ + ВП(60)) (рис. 3) видно, що зв'язки  $C=C$  присутні як в ООПФ (смуга поглинання  $1647\text{ см}^{-1}$ ), так і у ВП (смуга поглинання  $1630\text{ см}^{-1}$ ). У продукті реакції (див. *a* на рис. 3, крива 3) ці смуги відсутні, що є доказом проходження реакції за рахунок розкриття подвійних зв'язків.

На спектрі продукту реакції спостерігається збереження смуги  $\nu_{C=O}$   $1726\text{ см}^{-1}$  естерної групи ООПФ і зміщення в область менших частот  $1664\text{ см}^{-1}$  смуги поглинання  $1704\text{ см}^{-1}$  ВП, що підтверджує зміни, пов'язані з заміщенням у бензольному кільці в результаті його приєднання до молекули більшої молекулярної маси. Смуга поглинання  $\nu_{OH}$  —  $3390\text{ см}^{-1}$  стає меншою за інтенсивністю в порівнянні зі смугою поглинання  $\nu_{OH}$  ООПФ, що також є свідомством проходження реакції зі збільшенням молекулярної маси (на молекулярну масу продукту ОН-груп стало менше). В області  $1000\text{--}1300\text{ см}^{-1}$  з'являються додаткові смуги; це пов'язано із заміщенням вінілпіролідинового кільця і валентними коливаннями груп  $C-O-C$ ,  $C-O-H$  ( $\nu_{C-O}$ ), що пояснюється структурою молекули.

Взаємодію ООПФ і ТГМ-3 досліджували по ІЧ-спектрах вихідних речовин ООПФ, ТГМ-3 і продукту їх взаємодії ООПФ + ТГМ-3(60) (див. *b* на рис. 3).

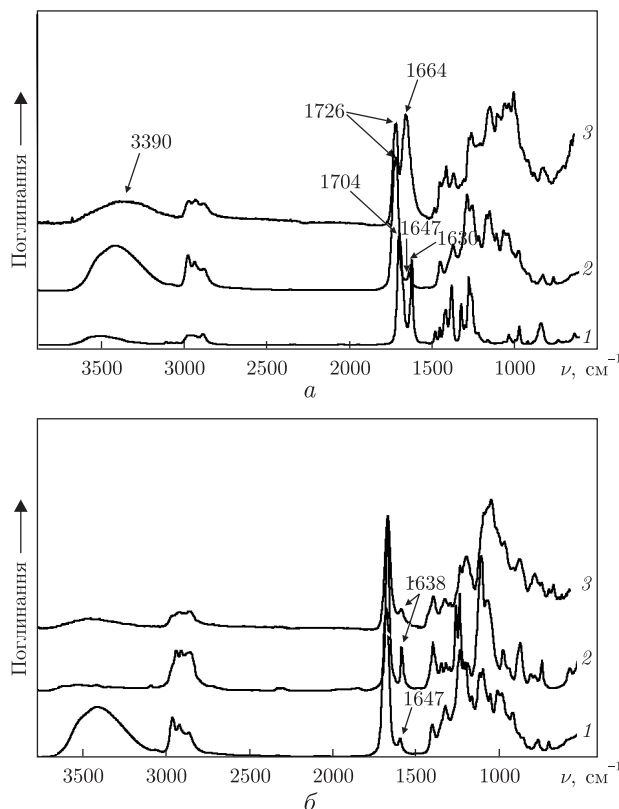


Рис. 3. ІЧ-спектри вихідних речовин і продукту реакції:  
 а: 1 – ВП; 2 – ООПФ; 3 – ООПФ + ВП(60); б: 1 – ООПФ; 2 – ТГМ-3; 3 – ООПФ + ТГМ-3(60)

Смуга поглинання  $\nu_{C=C}$  зв'язку ООПФ  $1647\text{ cm}^{-1}$  на спектрі продукту реакції (див. б на рис. 3, крива 3) відсутня, а смуга поглинання зв'язку ТГМ-3  $1638\text{ cm}^{-1}$  проявляється невеликим плечем, що свідчить про невелику кількість С=С-зв'язків.

У порівнянні з вихідними речовинами на ІЧ-спектрі продукту взаємодії ООПФ з ТГМ (див. б на рис. 3, крива 3) змінюється профіль смуг поглинання  $\nu_{C-H}$ . Аналогічні зміни спостерігаються в області  $1300\text{--}1500\text{ cm}^{-1}$  деформаційних коливань  $\delta_{C-H}$ , що пов'язано з розкриттям зв'язку  $=CH_2$  та утворенням інших СН-груп. Зменшення інтенсивності смуги  $\nu_{OH}$  є свідомством збільшення молекулярної маси продукту взаємодії. В області  $1000\text{--}1300\text{ cm}^{-1}$ , яка відповідає за  $\nu_{C-O}$ , змінюється профіль смуг поглинання, що пояснюється появою зв'язків С-О, які належать різним групам.

На ІЧ-спектрах ряду кополімерів ООПФ + ТГМ-3 + ВП, отриманих при різному масовому співвідношенні компонентів (рис. 4) зі збільшенням концентрації ТГМ-3 і одночасним зменшенням кількості ВП у системі, широка смуга  $\nu_{OH}$  з максимумом  $3361\text{ cm}^{-1}$  зміщується у бік більших частот  $3440\text{ cm}^{-1}$ , що є свідомством появи вільних та менш зв'язаних водневими зв'язками ОН-груп. Смуга  $\nu_{C=C}$  ТГМ-3  $1638\text{ cm}^{-1}$  проявляється на ІЧ-спектрі зразка, отриманого при співвідношенні ВП : ТГМ-3 = 5 : 55% за масою (див. рис. 4, крива 3), зменшується в ряді зі зменшенням вмісту ТГМ-3 й зникає в зразку з масовим вмістом ТГМ-3 та ВП у кількості відповідно 40 та 20% (див. криву 7). У результаті реакції з'являється смуга  $\nu_{C=O}$  піролідонного кільця  $1669\text{ cm}^{-1}$ , інтенсивність якої росте зі зменшенням кількості ТГМ-3 і збільшенням кількості ВП (див. криву 3).

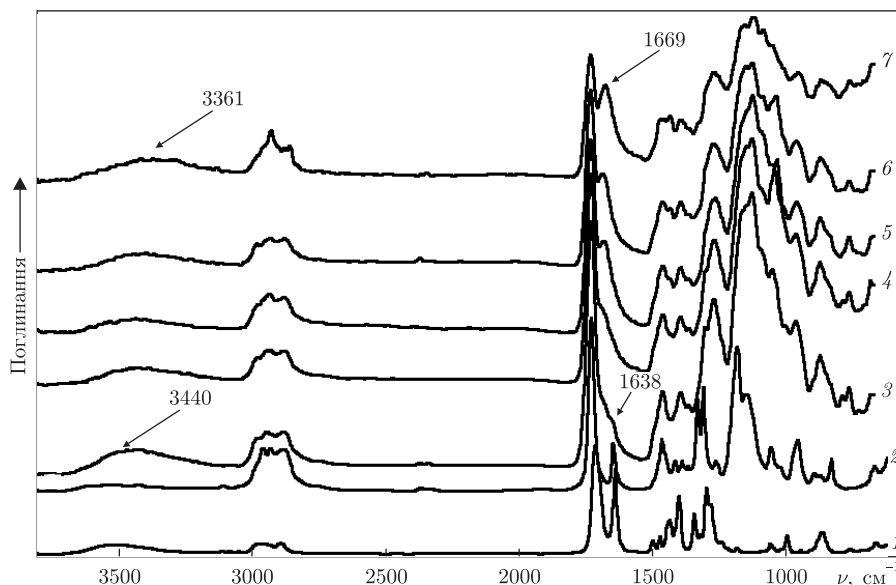


Рис. 4. ІЧ-спектри кополімерів з N-ВП:

1 – ВП; 2 – ТГМ-3; 3 – ООПФ + ТГМ-3(55) + ВП(5); 4 – ООПФ + ТГМ-3(52) + ВП(8); 5 – ООПФ + ТГМ-3(50) + ВП(10); 6 – ООПФ + ТГМ-3(45) + ВП(15); 7 – ООПФ + ТГМ-3(40) + ВП(20)

У ряду зі збільшенням ТГМ-3 відбувається зсув смуги  $\nu_{\text{OH}}$  3361  $\text{cm}^{-1}$  в область більших частот – 3440  $\text{cm}^{-1}$ , що говорить про послаблення водневих зв'язків між молекулами полімеру. Найбільш сильні вони в зразку ООПФ + ТГМ-3(40) + ВП(20), що пов'язано зі змінами в реакції полімеризації при збільшенні кількості ТГМ-3.

Смуга 1669  $\text{cm}^{-1}$ , яка найінтенсивніша в кополімері ООПФ + ТГМ-3(40) + ВП(20) зменшується і майже зникає в зразку ООПФ + ТГМ-3(55) + ВП(5). Також змінюється профіль смуг в області 1000–1300  $\text{cm}^{-1}$ , які відповідають за  $\nu_{\text{C-O}}$  різних груп і підтверджують утворення в молекулі полімеру груп іншої структури. Отже, змінюється профіль смуг як валентних ( $\nu$ ), так і деформаційних ( $\delta$ ) коливань СН-груп, що підтверджує проходження реакції полімеризації, змінюється сила водневих зв'язків при різних концентраціях компонентів.

Таким чином, в результаті виконаної роботи методом термостверднення отримано ряд кополімерів на основі ООПФ, реакційноздатного мономеру N-вінілпіролідону та олігомеру ТГМ-3 з ненасиченими зв'язками. Встановлено, що введення в систему ВП приводить до збільшення міцності при розриві, відносного подовження, водопоглинання зразків. Методом ІЧ спектроскопії підтверджено проходження кополімеризації ненасичених сполук внаслідок активування й розкриття подвійних зв'язків.

1. Haesslein A., Hacker M. C., Ueda H. et al. Matrix Modifications Modulate Ophthalmic Drug Delivery From Photo-Cross-Linked Poly(propylene Fumarate) – Based Networks // J. Biomaterials Sci., Polym. Edition. – 2009. – **20**, No 1. – P. 49–69.
2. Fisher J. P., Dean D., Mikos A. G. Photocrosslinking characteristics and mechanical properties of diethyl fumarate/poly(propylene fumarate) biomaterials // Biomaterials. – 2002. – **23**, No 22. – P. 4333–4343.
3. Бондаренко П. А., Рожнова Р. А., Галатенко Н. А. Синтез новых олигооксипропиленфумаратов и исследование их фотоинициируемой сополимеризации // Доп. НАН України. – 2011. – № 5. – С. 135–139.
4. Бондаренко П. А. Синтез и исследование алицикловых ненасыщенных олигоэфиров и полимеров на их основе: Дисс. ... канд. хим. наук. – Киев, 1998. – 158 с.

5. Руденчик Т. В., Рожнова Р. А., Бондаренко П. О. та ін. Синтез і дослідження олігооксипропіленфумаратів та нових фумаратвмісних поліуретанів на їх основі // Полімер. журн. – 2012. – **34**, № 2. – С. 185–190.
6. Руденчик Т. В., Рожнова Р. А., Бондаренко П. О. та ін. Синтез та дослідження нових фумаратвмісних поліуретанів // Доп. НАН України. – 2012. – № 5. – С. 146–151.
7. Омельченко С. И. Сложные олигоэферы и полимеры на их основе. – Киев: Наук. думка, 1976. – 214 с.
8. Бенинг Г. В. Ненасыщенные полиэфиры. Строение и свойства. – Москва: Химия, 1968. – 254 с.
9. ГОСТ 4650–80. Пластмассы. Методы определения водопоглощения. – Введ. 01.12.80. – Москва: Изд-во стандартов, 1980.
10. Мазур Л. М., Рожнова Р. А., Галатенко Н. А., Нечаева Л. Ю. Вивчення динаміки вивільнення протизапального препарату амізону з полімерної лікарської форми на основі гідрофільного блок-кополіуретану, який містить кополімер N-вінілпіролідону з вініловим спиртом // Доп. НАН України. – 2007. – № 5. – С. 141–147.

Інститут хімії високомолекулярних сполук  
НАН України, Київ

Надійшло до редакції 08.05.2013

**Т. В. Руденчик, П. А. Бондаренко, Р. А. Рожнова, Н. А. Галатенко,  
Т. А. Киселева**

### **Свойства сополимеров на основе олигооксипропиленфумарата, диметакрилат триэтиленгликоля и N-винилпирролидона**

*По механизму радикальной полимеризации методом термоотверждения получены сополимеры на основе олигооксипропиленфумарата и реакционноспособных мономеров с двойными связями (N-винилпирролидон, диметакрилат триэтиленгликоля). Методом ИК спектроскопии исследована их структура и подтверждено прохождение сополимеризации ненасыщенных соединений. Установлено влияние N-винилпирролидона в системе на прочность при разрыве, относительное удлинение при разрыве и водопоглощение полученных сополимеров. Физико-механическими исследованиями определено, что оптимальным соотношением компонентов является пропорция 40 : 40 : 20.*

**T. V. Rudenychuk, P. O. Bondarenko, R. A. Rozhnova, N. A. Galatenko,  
T. O. Kiselova**

### **The properties of copolymers on the basis of oligooxypropylen fumarate, triethylenglycol-dimethacrylate, and N-vinylpyrrolidone**

*By the mechanism of radical polymerization by the method of thermohardening, copolymers on the basis of oligooxypropylen fumarate and reactive monomers with double bonds (N-vinyl pyrrolidone, triethylenglycol-dimethacrylate) are obtained. By the method of IR-spectroscopy, their structure is investigated, and the passage of copolymerization of unsaturated compounds is validated. The influence of N-vinylpyrrolidone in the system on the tensile strength, relative elongation, and water absorption of the obtained copolymers is shown. Physical-mechanical studies have determined that the optimal ratio of the components is 40 : 40 : 20.*