

В. Я. Самарик, І. Т. Тарнавчик, А. С. Воронов, С. М. Варваренко,  
Н. Г. Носова, А. М. Когут, С. А. Воронов

## Синтез пероксидного мономера, похідного акриламід, та його кополімеру з октилметакрилатом для пероксидації полімерних поверхонь

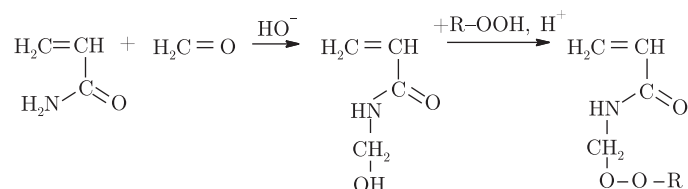
(Представлено академіком НАН України М. О. Лозинським)

Синтезовано *N*-[(трет-бутилперокси)метил]акриламід (ПА) новий тип пероксидного мономера, який містить у складі первинно-третинну пероксидну групу та пептидний зв'язок. Радикальною кополімеризацією пероксидного мономера ПА з октилметакрилатом отримано нові гетерофункціональні поліпероксидації. Встановлено, що пероксидація планарної поверхні поліпропілену (через прищеплення поліпероксиду до поверхні) дає змогу регулювати реакційну здатність поверхні, а також водневу та дисперсійну складові вільної поверхневої енергії полімерної поверхні.

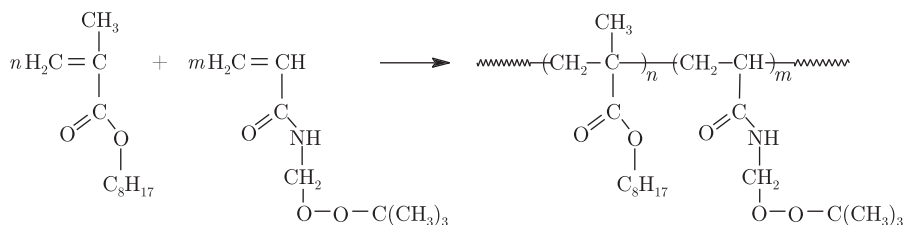
В останні роки, в зв'язку з інтенсивним розвитком нанотехнологій, особливо актуальною стала проблема активації (пероксидації) поверхонь полімерів та формування на них прищеплених наночастинок з біосумісними, антибактеріальними та іншими спеціальними властивостями [1, 2]. Показано, що гетерофункціональні поліпероксидації з дитретинними пероксидними групами можуть бути успішно застосовані для пероксидації низькоенергетичних полімерних поверхонь та їх подальшої модифікації через прищеплення або функціональних мономерів, або полімерів за механізмами прищеплення “до” або “від” поверхні [3, 4]. У зв'язку з цим, актуальним і практично важливим став синтез нових гетерофункціональних поліпероксидів, які б мали у складі первинно-третинні пероксидні групи та забезпечували можливість пероксидації планарних поверхонь поліолефінів при відносно низьких температурах, у порівнянні з відповідними аналогами з дитретинними пероксидними групами. Технологічним та доступним методом синтезу гетерофункціональних поліпероксидів є кополімеризація ненасичених пероксидів, які відомі як “пероксидні мономери”, з вінільними мономерами [5].

Авторами даного повідомлення було розроблено методи синтезу нового пероксидного мономера, похідного від акриламід, *N*-[(трет-бутилперокси)метил]акриламід (ПА) та його кополімеру з октилметакрилатом (ОМА) для здійснення пероксидації поверхні поліолефінів через прищеплення наночастинок гетерофункціонального поліпероксиду до поверхні.

Пероксидний мономер ПА та метод його синтезу в літературі не описані. Тому, нами розроблена методика його синтезу, яку ілюструє схема 1:



Новий пероксидовмісний модифікатор полімерних поверхонь синтезували через кополімеризацію ПА з ОМА, згідно зі схемою 2:



Отже, новий поліпероксид ПА — ОМА має в структурі ланки октилметакрилату, які створюють умови для первинної міжмолекулярної взаємодії макромолекул поліпероксиду з полімерною поверхнею за рахунок фізичних сил. Разом з тим він містить фрагменти з пероксидними групами, які при термообробці забезпечують утворення радикалів та макрорадикалів. Перебіг реакцій передачі ланцюгу та рекомбінації макрорадикалів поверхні й поліпероксиду забезпечує формування ковалентно прищепленого до поверхні поліпероксидного шару з регульованою кількістю пероксидних груп на поверхні.

**Експериментальна частина. Отримання ПА.** В реактор зі зворотним холодильником (мішалкою та крапельною лійкою) завантажують діетиловий етер та N-(гідроксиметил)акриламід (у кількості 13–18 г на 100 мл), реакційну суміш охолоджують до 5–7 °С. В охолоджену суміш (з крапельної лійки) по краплях завантажують *трет*-бутилгідропероксид (ТБГП), розчинений у діетиловому етері (у співвідношенні 1 : 3), з такою швидкістю, щоб температура в реакторі не перевищувала 10 °С. ТБГП беруть з 20% надлишком від стехіометричної кількості N-(гідроксиметил)акриламід. Перед подальшою операцією крапельну лійку ополіскують невеликою кількістю діетилового етеру і потім завантажують розчин сульфатної кислоти в діетиловому етері. Кількість сульфатної кислоти становить 0,3 м. ч. від кількості N-(гідроксиметил)акриламід. Розчин сульфатної кислоти дозують при перемішуванні протягом 1 год. При цьому слідкують, щоб в реакторі підтримувалась температура 14–16 °С. До завершення додавання в реакторі спостерігається поступове зменшення кількості осаду, аж до повного його зникнення. Після введення кислоти температуру в реакторі підвищують до 22–25 °С і витримують 3 год. Впродовж цієї витримки вода, що нагромаджується, утворює нестійку зворотну емульсію. Виділення продукту полягає в розділенні реакційної суміші в ділільній лійці та промивці органічного шару. Першу промивку проводять водою (1/3 об'єму), другу — 5% водним розчином гідрокарбонату натрію, останню промивку — водою. Промивку здійснюють невеликими порціями — до нейтрального середовища промивальної води. Промиту реакційну суміш висушують над прожареним сульфатом магнію протягом 12 год. Після цього діетиловий етер випаровують спочатку відгонкою, а після загущення рідини — у вакуумі водоструминного насоса. Основною домішкою є ТБГП. Вихід продукту на цій стадії становить 80–82%. Продукт є прозорою в'язкою рідиною з характерним запахом. Очищують продукт до вмісту основної речовини понад 98% або молекулярною перегонкою, або перекристалізацією. При тривалому зберіганні стабілізують іонолом. Зберігають при температурі не вище 5 °С. Основні характеристики продукту наведені нижче.

*Дослідження закономірностей кополімеризації ПА з ОМА.* Кополімеризацію ПА з ОМА, який отримують за методикою роботи [6],  $n_d^{20} = 1,4369$ , проводять у розчині циклогексанону з використанням ДАК як ініціатора. Реакційну суміш готують змішуванням попередньо приготовлених розчинів ПА та ОМА у циклогексаноні та переносять її в реактор

і протягом 30 хв, продувають інертним газом при кімнатній температурі. Проби реакційної маси об'ємом 1,0–1,5 мл відбирають через зворотний холодильник для проведення хроматографічного аналізу.

**Результати та їх обговорення.** Для досягнення поставленої мети було здійснено такі етапи: 1) синтез нового пероксидного мономера (ПА), похідного від акриламиду; 2) синтез нового гетерофункціонального поліпероксиду (ПА — ОМА) — модифікатора (активатора) поверхні поліпропілену; 3) пероксидація поверхні поліпропілену через прищеплення макромолекул нового гетерофункціонального поліпероксиду до поверхні.

Слід зазначити, що перша стадія процесу отримання ПА, а саме синтез гідроксиметил-акриламиду (ГМАА), відома. Тому нами були оптимізовані умови перебігу другої стадії процесу — синтезу ПА через алкілювання *трет*-бутилгідропероксиду гідроксиметилакриламідом.

Встановлено, що за реакційне середовище найбільш доцільно використовувати діетиловий етер. Показано, що вихід істотно залежить від початкової концентрації реагентів у реакційній суміші, а також від співвідношення між каталізатором ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) і ГМАА. Найвищі виходи цільового продукту було отримано при концентрації ГМАА 0,135–0,138 г/мл та мольному співвідношенні реагентів ГМАА : ТБГП :  $\text{H}_2\text{SO}_4$  відповідно 1 : 1,2 : 0,3. Збільшення надлишку ТБГП призводить до його непродуктивної витрати, а при використанні більшої кількості каталізатора селективність знижується. Менша кількість не забезпечує необхідного перебігу процесу. В оптимальних умовах забезпечується вихід ПА 80–82%. Наведемо основні фізико-хімічні константи N-[(*трет*-бутилперокси)метил]акриламиду:

Показник заломлення, $n_D^{20}$	1,451
Молекулярна маса (розрахункова), г/моль	173,21
Молекулярна маса (визначено криоскопічним методом), г/моль	168,3
Вміст активного кисню (визначено хроматографічним методом), %	9,52
Густина, $d^{20}$	0,991
Значення молекулярної рефракції визначене за формулою Лорентц-Лоренца	46,15
Розраховане значення молекулярної рефракції (за допомогою пакету ACD-Labs)	45,91

Спектри ПМР та ІЧ, ПА з віднесенням сигналів та смуг поглинання (табл. 1), разом з даними, наведеними вище, підтверджують структуру та чистоту синтезованого нового пероксидного мономера.

Важливо, що в структурі поліпероксиду — модифікатора полімерної поверхні ПА — ОМА є фрагменти, які мають пептидні зв'язки та пероксидні групи. Слід очікувати, що формування на модифікованих поверхнях прищепленого наношару, який має у складі пептидні зв'язки, буде сприяти наданню модифікованій поверхні біосумісних властивостей.

Кополімер синтезували в розчині циклогексанону, або 2-пропанону, в температурному діапазоні від 60 до 70 °С, в атмосфері аргону. Як ініціатор використовували N, N'-азо-біс-ізо-бутиронітрил (ДАК) у концентраційних межах 0,004–0,025 моль/дм<sup>3</sup>, що забезпечувало перебіг реакції з сумарною конверсією мономерів 25–45% за 2–3 год.

Наявність ланок обох кономерів у складі кополімеру підтверджували ПМР та ІЧ спектроскопією. Перебіг реакції контролювали через відбір проб, з подальшим їх аналізом

на вміст мономерів, методом рідинної хроматографії. Це дозволило відслідковувати зміну концентрації кожного з комономерів. Використання наведеної методики аналізу полімеризату та даних складу мономерної суміші (до відносно глибоких конверсій комономерів) дозволило визначити константи кополімеризації ПА з ОМА за інтегральним рівнянням Скейста. Величини констант, а також розраховані значення параметрів активності  $Q$  та полярності  $e$  Алфрея–Прайса наведено в табл. 2.

Розраховану за отриманими константами залежність складу кополімерів від складу мономерної суміші, в порівнянні з експериментально визначеними значеннями складу, ілюструє рис. 1. Зіставлення результатів підтверджує, що кополімеризація комономерів добре описується рівнянням Майо–Льюїса і вказує на те, що отримані дані можна використовувати при синтезі модифікаторів полімерної поверхні з контрольованим вмістом пероксидних ланок ПА.

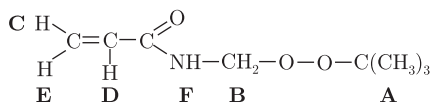
Разом з тим отримані константи кополімеризації та форма кривої (див. рис. 1) вказують на те, що комономер ОМА є більш активним мономером в реакції кополімеризації, ніж мономер ПА.

Порівнюючи значення розрахованих параметрів  $Q$  й  $e$  ПА з параметрами для акриламиду АА (відповідно  $Q_{AA} = 1,18$  й  $e_{AA} = 1,3$ ), можна відзначити істотну зміну активності ПА у порівнянні з активністю мономера (АА), похідним якого він є. Можна зробити висновок, що значення параметра  $Q$  при переході від АА до ПА зменшується. Це пояснюється тим, що введений у склад молекули АА об'ємний пероксидовмісний фрагмент значно погіршує умови виникнення спряження кратних зв'язків у ПА і зменшує проекцію вектора загального дипольного моменту на вектор дипольного моменту подвійного зв'язку. За літературними даними, це спричинює зменшення значення параметра  $e$  [7].

Процес формування поліпероксидного шару на поверхні поліпропілену, через прищеплення макромолекул ПА – ОМА, контролювали за зміною водневої складової вільної по-

Таблиця 1. ПМР та ІЧ спектроскопія N[(трет-бутилперокси)метил]акриламиду

ПМР спектроскопія				ІЧ спектроскопія		
Зміщення, м. ч.	Тип сигналу	Інтеграл	Віднесення	Частота, см <sup>-1</sup>	Характеристика інтенсивності	Віднесення частот
1,11	Синглет	10,70	<b>A</b>	3290	с., шир.	Монозаміщена
5,93	Дуплет	2,00	<b>B</b>	1660, 1531	с.	акриламідна група
6,73	Триплет	0,94	<b>C</b>	1630	сер.	Ненасичений
7,53	Мультиплет	1,78	<b>D, E</b>	1414	сер.	зв'язок
9,97	Асоційований	0,63	<b>F</b>	878	сер.	Пероксидна група



Таблиця 2. Параметри кополімеризації ПА та ОМА

Комономер	Константи кополімеризації		Параметри активності Алфрея–Прайса	
	$r_1$	$r_2$	$Q$	$e$
Акриламід	—	—	1,18	1,30
ПА (1)	0,25	—	0,17	0,13
ОМА (2)	—	4,2	0,78	-0,31

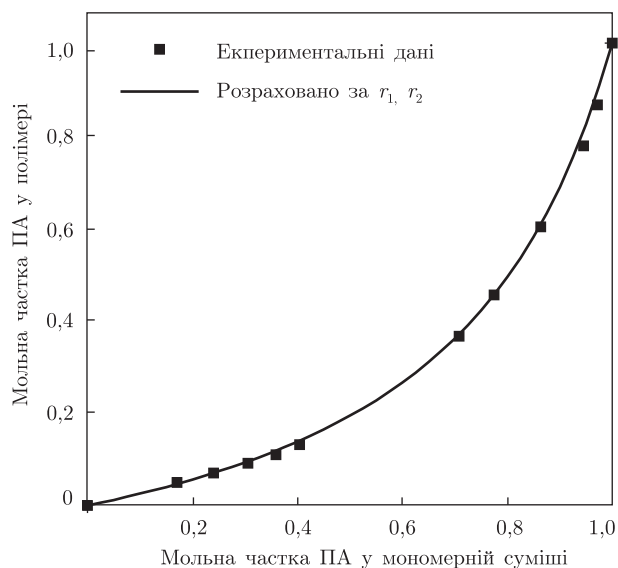


Рис. 1. Залежність мольної частки ПА в полімері від мольної частки ПА в мономерній суміші

Таблиця 3. Складові вільної поверхневої енергії для пероксидованих поверхонь поліпропілену

Поверхня	% пероксидних груп*	ККЗ H <sub>2</sub> O, град	ККЗ CH <sub>2</sub> J <sub>2</sub> , град	$\lambda_S^d$ , мН/м	$\lambda_S^b$ , мН/м	$\lambda_S$ , мН/м	Ступінь пероксидації**, %
Поліпропілен (ПП)	—	108	54	34,32	0,09	34,4	—
ПП + ПА — ОМА	1,9	103	52	34,4	0,02	34,5	17,4
ПП + ПА — ОМА	6,5	92	50	32,9	1,36	34,3	61,2
ПП + ПА — ОМА	12,0	94	51	32,8	1,00	33,8	71,1
ПП + ПА — ОМА	22,5	98	53	32,4	0,48	32,9	73,2
ПП + ПА — ОМА	40,0	98	49	35,3	0,21	35,5	55,0

\* Вміст ПА у складі модифікатора, % (моль); \*\* ступінь пероксидації полімерної поверхні розраховували за рівнянням Касье.

верхньої енергії (ВПЕ), зокрема крайового кута змочування поверхні водою. Відомо, що крайовий кут змочування водою (ККЗВ) поверхні поліпропілену дорівнює  $108^\circ$  [8]. У випадку прищеплення макромолекул поліпероксида він змінюється до значення, характерного для суцільного шару поліпероксида ( $82\text{--}94^\circ$ ) і залежить насамперед від вмісту пероксидних груп у складі кополімеру-модифікатора [3]. Пероксидація полімерної поверхні відбувається за рахунок ковалентного прищеплення макромолекул поліпероксида, згідно з [3, 4]. Це підтверджують і значення вільної поверхневої енергії (ВПЕ) модифікованої поверхні, зокрема її водневої складової, що отримані за методом двох рідин (табл. 3). За даними таблиці, при прищепленні ПА — ОМА до поліпропіленової поверхні відбувається гідрофілізація поверхні. При цьому спостерігається збільшення значення водневої складової ВПЕ в 2–14 разів залежно від умов прищеплення та складу поліпероксида.

Таким чином, нами розроблено метод отримання нового пероксидовмісного мономера — N-[(*трет*-бутилперокси)метил]акриламід, що містить в своїй структурі первинно-третинну пероксидну групу і на його основі синтезовано пероксидовмісні реакційоздатні кополімери. Встановлено, що пероксидація планарної поверхні поліпропілену, внаслідок прищеплення поліпероксида до поверхні, дозволяє регулювати реакційну здатність поверхні, а також водневу та дисперсійну складову вільної поверхневої енергії полімерної поверхні.

1. Graf N. M., Moller J., Vogel V. et al. Non-fouling hydrogel coatings on polymer substrates // Europ. Cells and Materials. – 2007. – **14**, suppl. 3. – P. 125–140.
2. Voit B., Baier A., Gramm S., Nitschke M. et al. Hydrophilic, amphiphilic and thermo-responsive gels synthesized for biomedical applications // e-Polymers. – 2006. – № T 001.
3. Samaryk V., Varvarenko S., Tarnavchuk I. et al. Formation of polymer nanolayers with special properties at Polymer surfaces // Macromolec. Symposia. – 2008. – No 267. – P. 113–117.
4. Самарик В. Я., Ройтер Ю. В., Носова Н. Г. та ін. Активация полімерної поверхні поліпероксидами: конструювання наношарів “прищепленням від” або “прищепленням до” // Доп. НАН України. – 2004. – № 4. – С. 136–141.
5. Voronov S., Tokarev V., Oduola K., Lastukhin Yu. Polyperoxide surfactants for interface modification and compatibilization of polymer colloidal systems. I. Synthesis and properties of polyperoxide surfactantsJ // Appl. Polym. Sci. – 2000. – **76**, No 8. – P. 2957–2960.
6. Вейганд К., Хильгетат Г. Методы эксперимента в органической химии. – Москва: Химия, 1968. – 887 с.
7. Кабанов В. А., Акутин М. С., Бакеев Н. Ф., Вонский Е. В. Энциклопедия полимеров. Ч. III. – Москва: Совет. энцикл., 1977. – 1152 с.
8. Adamson A. W., Gast A. Physical chemistry of surfaces. – New York: Wiley intersci. publ., 1997. – 784 p.

Національний університет “Львівська політехніка”

Надійшло до редакції 15.01.2009

**V. Ya. Samaryk, I. T. Tarnavchuk, A. S. Voronov, S. M. Varvarenko,  
N. G. Nosova, A. M. Kohut, S. A. Voronov**

### **Synthesis of acrylamide derivative peroxide monomer and its copolymer with octylmethacrylate for peroxidation of polymer surfaces**

*The new type of a peroxide monomer, which contains a primary-tertiary peroxide group and a peptide bond, has been synthesized. New heterofunctional polyperoxides have been obtained via the radical copolymerization of a peroxide monomer with octylmethacrylate. It is established that peroxidation of a planar polypropylene surface using the polyperoxide grafting allows one to adjust the reactivity of the surface.*