

УДК 541.64:547(313+538.141)

ГИДРОКСИЛИРОВАНИЕ СТИРОЛ-ДИЕНОВЫХ ТРЕХБЛОЧНЫХ СОПОЛИМЕРОВ В РАСТВОРЕ И НА ПОВЕРХНОСТИ

*Туторский И. А., Буканова Е. Ф., Шерстнева Л. Ф.,
Лоскутова И. Б.*

Исследованы закономерности гидроксилирования стирол-диеновых блок-сополимеров в широком интервале температур и концентраций реагентов. Рассмотрено влияние диффузионных процессов на скорость гидроксилирования поверхности блок-сополимеров. Рассчитано соотношение констант скорости эпоксидирования и гидроксилирования полимеров.

Способность гидроксилированных полимеров (полигликолей) образовывать при контакте с водными средами гелеобразные пленки приобретает особое научно-практическое значение, когда речь идет об их применении в медицинских целях. Такие пленки, находясь в контакте с кровью, частично воспроизводят по механическим и физико-химическим характеристикам интиму кровеносных сосудов. Вследствие этого они проявляют тромбозистентные свойства на уровне гидрогелей [1, 2], но отличаются от последних более высокой механической прочностью. На гидроксилированных полимерах, как и на гидрогелях, могут быть ковалентно иммобилизованы природные антикоагулянты (гепарин), протеолитические ферменты (трипсин, бринолаза и др.), что приводит к дальнейшему улучшению тромбозистентных свойств поверхности [3, 4].

Цель настоящей работы — изучение гидроксилирования стирол-диеновых трехблочных сополимеров для придания им гемосовместимых свойств.

В качестве объектов исследования были выбраны изопрен-стирольный (ИСТ) и бутадиен-стирольный (ДСТ) блок-сополимеры, содержащие 26% стирола [5]. Блок-сополимеры в медико-биологическом плане обладают целым рядом преимуществ по сравнению с другими полимерами. В невулканизированном состоянии они совмещают высокие упруго-эластические свойства с пластическими на уровне вулканизатов из натурального каучука, обладают ультрачистотой, прозрачностью, радиационной стойкостью.

Для модификации полимеров применяли надускусную кислоту, которую спителизировали из уксусного ангидрида и перекиси водорода [6]. Непредельность образцов определяли реакцией с нафтеновой кислотой [7], количество эпоксидных групп — по реакции с HCl в диоксане [8]. Микроструктуру полидиенового блока рассчитывали по методике [9]. ИК-спектры модифицированных блок-сополимеров снимали на приборах UR-10 и «Rus Unicam SP-1000». Концентрацию гидроксильных групп определяли по полосе поглощения гидроксильных групп 3460 см^{-1} ¹. Физико-механические свойства образцов измеряли на приборе «Instron» при комнатной температуре и скорости растяжения 500 мм/мин.

В работе были изучены закономерности гидроксилирования стирол-диеновых трехблочных сополимеров в растворе и на поверхности пленок и исследованы свойства полученных продуктов. Гидроксилирование блок-сополимеров проводили в две стадии: эпоксидирование двойных связей полидиенового блока и последующее омыление эпоксидных групп в присутствии минеральных кислот.

При модификации поверхности полимерных изделий желательно проводить реакцию в среде, которая не является растворителем для высокомолекулярного реагента. Такой средой для гидроксилирования с предварительным эпоксидированием может служить вода. В связи с этим представляло интерес изучить кинетические закономерности эпоксидирования

¹ Концентрацию групп OH с определяли методом, описанным в работе [10], и относили к единице поверхности пленки. Поэтому величина c имеет размерность моль/ см^2 , хотя это не поверхностная, а объемная концентрация.

толуольного раствора блок-сополимера раствором надуксусной кислоты в толуоле и в воде. Сравнение констант скоростей эпоксидирования, рассчитанных по уравнению второго порядка, показывает, что эпоксидирование в воде протекает с меньшей скоростью (табл. 1). Это, вероятно, связано как с возможностью образования комплекса воды с надуксусной кислотой, имеющего меньшую активность по сравнению с исходной кислотой [11], и ухудшением качества растворителя для полимера [12], так и с гетерогенностью системы.

Результаты анализа образцов блок-сополимеров, эпоксидированных раствором надуксусной кислоты в толуоле и в воде представлены в табл. 2. Реакцию проводили при 20°. Поскольку реакция эпоксидирования протекает количественно, для получения заданной степени эпоксидирования к 5%-ному раствору полимера в толуоле добавляли необходимое расчетное количество надуксусной кислоты.

Интересно отметить, что при эпоксидировании полизопренового блока надуксусной кислотой в первую очередь расходуются транс-1,4-связи, что согласуется с результатами работы по окислению *цис*- и *транс*-полизопрена [13].

Раскрытие эпоксидных колец катализируется минеральными кислотами. Нами были использованы гидроксилирующие смеси, состоящие из 70- или 93%-ной уксусной кислоты и концентрированной серной кислоты. При добавлении гидроксилирующей смеси к раствору эпоксидированного блок-сополимера происходит раскрытие эпоксидных колец. Однако физико-механические свойства образцов сильно ухудшаются, что не позволяет использовать гидроксилирование в растворе для получения медицинских материалов.

Поэтому была изучена реакция гидроксилирования поверхности блок-сополимеров. Эпоксидирование и гидроксилирование блок-сополимеров проводили в одной реакционной ванне, содержащей водную надуксусную кислоту и гидроксилирующую смесь. Пленки блок-сополимера определенной толщины погружали в реакционную ванну, помещенную в термостат. Омыление ацетальных групп пленки проводили 2 н. раствором щелочи.

Таблица 1
Константы скорости эпоксидирования раствора ИСТ-30 раствором надуксусной кислоты в толуоле и в воде

Среда	<i>k</i> (л/моль·мин) при температурах, °C *			
	18	25	35	45
Толуол	0,323	0,426	0,751	1,578
Вода	—	0,173	0,196	0,224

* Данные приведены с точностью ±3%.

Таблица 2
Характеристика эпоксидированных изопрен-стирольных блок-сополимеров

Условия получения, (20°, 24 ч)	Содержание, % *		Микроструктура, % **		
	эпоксидных групп	двойных связей	<i>цис</i> -1,4	<i>транс</i> -1,4	3,4
Надуксусная кислота в толуоле	Исходный	100,0	63,0	26,5	10,5
	10,0	92,0	60,0	21,0	11,0
	20,0	84,5	61,0	23,5	11,3
	30,0	72,5	58,4	3,1	11,0
	40,0	63,8	50,0	2,8	11,0
	60,0	41,0	28,5	1,7	10,9
Надуксусная кислота в воде	6,1	90,7	53,7	25,3	11,7
	12,2	77,6	57,4	8,3	11,9
	18,5	67,0	54,3	1,5	11,2

* Данные приведены с точностью ±3%.

** Данные приведены с точностью ±7%.

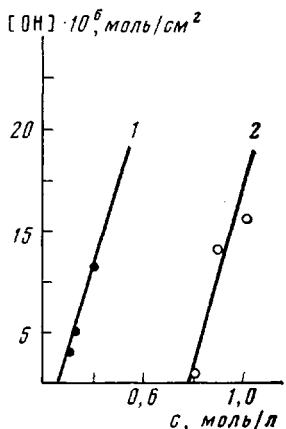


Рис. 1. Зависимость содержания ОН-групп изопрен-(1) и бутадиен-стирольных блок-сополимеров (2) от концентрации надуксусной кислоты

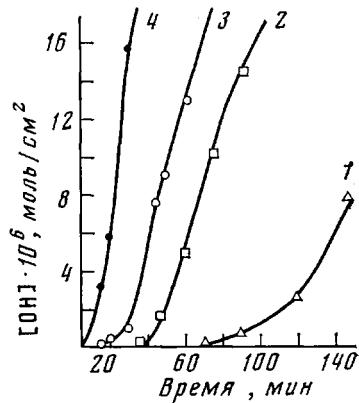


Рис. 2. Кинетические кривые гидроксилирования ИСТ-30 при 25° (1), 35° (2), 45° (3) и 55° (4)

Было исследовано влияние концентрации эпоксидирующего агента, гидроксилирующей смеси и температуры реакции на скорость образования гидроксильных групп в полидиеновой матрице блок-сополимера.

Из данных, представленных на рис. 1, следует, что при проведении реакции при 45° в течение 90 мин с повышением концентрации надуксусной кислоты возрастает содержание ОН-групп в полидиеновой матрице блок-сополимера.

Гидроксилирование ИСТ можно проводить при меньшем содержании надкислоты в реакционной ванне из-за наличия в полизопрене алкильного электронодонорного заместителя при двойной связи, ускоряющего эпоксидирование полимеров [6].

При увеличении концентрации уксусной кислоты до 93% скорость реакции возрастает. Однако при этом образцы становятся жесткими и хрупкими. В дальнейшем гидроксилирование блок-сополимеров проводили в реакционной ванне, содержащей 70 мл 70%-ной уксусной кислоты, 24 мл воды и 6 мл H₂SO₄.

При исследовании кинетических закономерностей гидроксилирования ИСТ и ДСТ при различной температуре установлено, что реакция протекает с индукционным периодом, который, вероятно, обусловлен накоплением эпоксидных групп в системе. Из рис. 2 следует, что скорость гидроксилирования увеличивается, а индукционный период уменьшается при повышении температуры реакции.

При проведении реакции в твердой фазе важным является вопрос о том, в какой области (диффузионной или кинетической) протекает реакция. Взаимодействие блок-сополимера с надкислотой происходит без индукционного периода, что указывает на кинетический характер реакции эпоксидирования. Как было указано выше, гидроксилирование блок-сополимеров протекает с индукционным периодом. С целью изучения лимитирующей стадии этой реакции было исследовано гидроксилирование ИСТ и ДСТ при разных толщинах пленки. Для ИСТ при одинаковых условиях реакции количество ОН-групп в пленках разной толщины не изменяется (рис. 3). Это указывает на то, что гидроксилирование изопрен-стирольного блок-сополимера контролируется стадией образования ОН-групп. Однако для ДСТ зависимость концентрации ОН-групп от толщины пленки носит экстремальный характер, что, как полагают авторы работы [10], связано с медленной диффузией гидроксилирующих агентов.

Различие в протекании реакции гидроксилирования изопрен- и бутадиен-стирольных блок-сополимеров, по нашему мнению, связано с различной скоростью образования и распада эпоксидных групп в этих полимерах. Накопление эпоксидных групп в ИСТ проходит быстрее, чем в ДСТ.

Поэтому в ИСТ за время, которое необходимо для раскрытия эпоксидного цикла, успевает пройти диффузия гидроксилирующего агента, и скорость гидроксилирования не зависит от толщины пленки. Индукционный период реакции в ДСТ мало зависит от концентрации эпоксидирующего агента, что указывает на быстрое раскрытие образовавшихся эпоксидных колец. Поэтому наблюдается отставание диффузионного фронта от реакционного, и зависимость концентрации OH-групп от толщины пленки проходит через максимум.

Была предпринята попытка сравнить константы скорости реакций эпоксидирования и гидроксилирования. Константы скорости эпоксидирования блок-сополимеров при разных температурах определяли непосредственно из экспериментальных данных, константы скорости гидроксили-

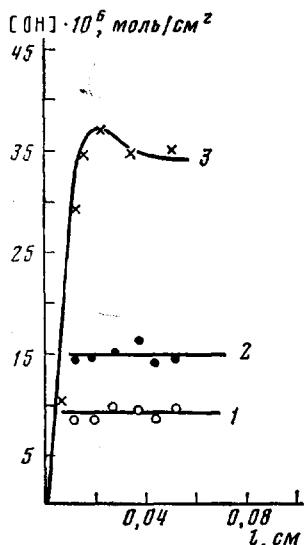
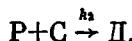


Рис. 3. Зависимость концентрации OH-групп в изопрен-(1, 2) и бутадиен-стирольных блок-сополимерах (3) от толщины пленки при 45°. Время реакции 45 (1), 60 (2) и 120 мин (3)

рования — расчетным методом. Реакцию гидроксилирования упрощенно можно представить в виде



где k_1 и k_2 — константы скорости эпоксидирования и гидроксилирования соответственно; А — блок-сополимер; В — эпоксидирующий агент (надуксусная кислота); Р — эпоксидные группы; С — гидроксилирующий агент (гидроксилирующая смесь); Д — гидроксильные группы.

Система уравнений, описывающих кинетическую схему, была решена для накопления OH-групп при условии постоянства концентраций эпок-

Таблица 3

Константы скорости эпоксидирования и гидроксилирования ИСТ-30 и ДСТ-30 при 45°

Блок-сополимер	$k \cdot 10^4$, л/моль·мин	
	k_1 *	k_2 **
ИСТ-30	1,3	3,4
ДСТ-30	0,7	6,8

Таблица 4

Физико-механические свойства исходных и гидроксилированных образцов ДСТ-30 *

Полимер	$C_{OH} \cdot 10^4$, моль/см ²	σ_p , МПа	$I_{отн.}$, %	$I_{ост.}$, %
ДСТ-30 исходный	—	29,6	865	25
ДСТ-30 гидроксилированный	33	6,94	865	28

* Данные приведены с точностью ±5%.

** Данные приведены с точностью ±10%.

сицирующего и гидроксилирующего агентов, наблюдавшихся экспериментально.

В результате решения системы определили константы скорости гидроксилирования для ИСТ-30 и ДСТ-30, принимая во внимание известную величину константы скорости эпоксидирования, определенную раньше.

Как видно из табл. 3, реакция раскрытия эпокси-кольца протекает быстрее, чем эпоксидирование как для ИСТ, так и для ДСТ. Скорость гидроксилирования в ДСТ больше, чем в ИСТ, что подтверждает ранее выдвинутые предположения о ходе этой реакции.

Как следует из данных, представленных в табл. 4, прочность модифицированных образцов ДСТ-30 находится в пределах 7 МПа при сохранении большого относительного удлинения.

Гидроксилированные образцы имеют улучшенные биосовместимые свойства по сравнению с исходными. Относительное время свертывания крови, взятое по отношению к стеклу, у гидроксилированного ДСТ-30 при концентрации ОН-групп $33 \cdot 10^{-6}$ моль/см² возрастает в 3 раза по сравнению с исходными образцами. При этом наблюдается также уменьшение гемолиза крови.

ЛИТЕРАТУРА

1. Kray G., Winkler L. E. Pat. 3663659 (USA), 1972.
2. Шерстнёв П. П. Полимеры в медицинской технике. М.: Медицина, 1980, с. 124.
3. Merrill E. W., Salzman E. W., Wong P. S. L. J. Appl. Phys., 1970, v. 29, № 5, p. 723.
4. Плато Н. А. В кн.: Иммобилизованные ферменты. Современное состояние и перспективы / Под ред. Березина И. В., Антонова В. К., Мартинека К. М. М.: МГУ, 1976, т. 2, с. 147.
5. Morton M. Encycl. Polymer Sci. and Techn., 1972, v. 15, p. 508.
6. Прилежаева Е. Н. Реакция Прилежаева. Электрофильное окисление. М.: Наука, 1974, с. 74, 37.
7. Касаткина Н. Г. Прикл. химия, 1959, т. 32, № 1, с. 170.
8. Кастрерина Т. Н., Калинина Л. С. Химические методы исследования синтетических смол и пластических масс. М.: Госхимиздат, 1963, с. 284.
9. Нельсон К. В., Скрипова Л. С., Козлова Н. В. В сб.: Колебательные спектры и молекулярные процессы в каучуках. М.-Л.: Химия, 1965, с. 86.
10. Sefton M. V., Merrill E. W. J. Polymer Sci. Polymer Chem. Ed., 1976, v. 14, № 7, p. 1581.
11. Полуктев П. Г., Гонсовская Т. В., Пономарев Ф. Г., Гусев Ю. К. Высокомолек. соед. А, 1973, т. 15, № 3, с. 606.
12. Ходжаева И. Д., Тугорский И. А., Догадкин Б. А. Тр. МИТХТ, 1970, т. 1, вып. 1, с. 108.
13. Tanielian C., Chainlaux J. J. Polymer Sci. Polymer Chem. Ed., 1979, v. 17, № 3, p. 715.

Московский институт тонкой
химической технологии
им. М. В. Ломоносова

Поступила в редакцию
12.X.1981

HYDROXYLATION OF STYRENE-DIENE TRIBLOCK COPOLYMERS IN SOLUTION AND ON THE SURFACE

*Tutorskii I. A., Bukanova Ye. F., Sherstneva L. F.,
Loskutova I. B.*

Summary

The regularities of hydroxylation of styrene-diene block copolymers have been studied in the wide range of temperatures and concentrations of reagents. The influence of diffusional processes on the rate of hydroxylation of the surface of block copolymers is discussed. The ratio of rate constants of epoxidation and hydroxylation of polymers is calculated.