

УДК 541.64:542.943:547.422.22

**ПРОДУКТЫ АВТООКИСЛЕНИЯ БЛОК-СОПОЛИМЕРОВ
ОКИСИ ЭТИЛЕНА И ОКИСИ ПРОПИЛЕНА**

Топчиева И. Н., Осипова С. В., Иванова В. П.,
Ефремова Н. В., Сычева Т. И., Голубев В. Б.,
Елецкая С. В., Быстрицкий Г. И.

Проведена характеристика химического состава, функциональности, ММР и критической концентрации мицеллообразования продуктов автоокисления блок-сополимера окиси этилена и окиси пропилена эквимольного состава и показано, что наиболее чувствительными к протеканию автоокисления факторами являются появление гидропероксидных и карбонильных групп в полимерах и изменение их ММР. Кинетическим методом по изучению реакции гидропероксидных групп с иодидом калия и методом ЭПР показано, что они располагаются в полипропиленоксидном блоке сополимера.

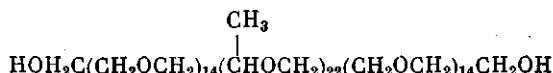
Блок-сополимеры на основе окиси этилена (блок А) и окиси пропилена (блок В) типа АВА — коммерческие продукты, выпускаемые в СССР под названием проксанолов, а за рубежом — плюроников (США) и словаников (ЧССР), представляют собой полимерные неионные детергенты, широко используемые в различных областях промышленности и в медицине.

По-видимому, совокупность таких разнообразных свойств, как дифильность и поверхностная активность, обеспечивающие их мембранотропность, возможность химической модификации и, наконец, низкая токсичность создает предпосылки для более широкого применения этих полимеров в биологии и медицине.

Несмотря на то, что проксанолы используются на практике уже в течение 30 лет, фундаментальные физико-химические характеристики, необходимые для понимания механизма их действия и прогнозирования их дальнейшего использования, в литературе отсутствуют. Это прежде всего относится к вопросу о химической инертности полимерной цепи, которому при описании свойств полиэфиров уделяется очень мало внимания. В то же время известно, что полиэфиры способны к автоокислению, в результате чего в полимерной цепи появляются реакционноспособные группы, что может существенно повлиять на их свойства и, особенно, на поведение в организме.

Поэтому цель настоящей работы — как качественная характеристика указанного процесса, включающая идентификацию функциональных групп, которые образуются в результате автоокисления, так и количественная — определение критической концентрации мицеллообразования (ККМ), ММР, содержания функциональных групп и их реакционной способности.

Объектом исследования служил проксанол-305 — блок-сополимер с равным весовым содержанием оксиэтиленовых и оксипропиленовых звеньев



Блок-сополимер на основе окиси этилена и окиси пропилена получали на опытном заводе МНПО «НИОПИК» анионной полимеризацией окиси пропилена с последующим оксиэтилированием синтезированного полипропиленоксида [1]. В качестве катализатора использовали KOH. Продукты автоокисления проксанола-305 были по-

лучены при хранении исходного промышленного образца в открытой банке на свету при комнатной температуре в течение 2–5 месяцев.

Полиэтиленоксид и полипропиленоксид, содержащие гидропероксидные группы (ГПГ), синтезировали окислением соответствующих полимеров (производство фирмы «Merck») кислородом при 60° в конденсированной фазе [2].

Очистку полимеров от низкомолекулярных продуктов деструкции проводили методом ГПХ на колонках с «Sephadex LH-20», элюент смесь этанол : хлороформ = 1 : 1.

ММР полученных полимеров определяли методом ГПХ в водных растворах [3].

Эбулиоскопическое определение ММ блок-сополимеров и продуктов автоокисления (ПА) проводили на прецизионном эбулиографе ЭП-75. Относительная ошибка определения ММ, вычисленная с доверительной вероятностью $p=0,95$, составляла 3,3%.

ИК-спектры растворов блок-сополимеров в диоксане снимали на приборе UR-20 фирмы «Zeiss». Для нахождения коэффициента экстинкции полосы поглощения концевых гидроксильных групп были сняты спектры модельного низкомолекулярного соединения – этоксиэтанола. В качестве растворителя использовали диоксан. ММ рассчитывали по формуле

$$M = \varepsilon c l \cdot 10/D,$$

где $\varepsilon_{3500} = 145 \frac{l}{\text{моль} \cdot \text{см}^3}$; c – концентрация, г/дл; l – толщина слоя раствора, см; D – оптическая плотность. Относительная ошибка определения ММ составляла 10–13% ($p=0,95$). Полученные значения M_n в пределах ошибки совпадают с данными эбулиоскопии.

Состав исходных блок-сополимеров и ПА определяли методом ИК-спектроскопии по методике, описанной в работе [4].

Количественное определение карбонильных соединений в блок-сополимере проводили спектрофотометрическим методом по реакции с 2,4-динитрофенилгидразином [5]. Оптическую плотность полученных растворов измеряли при 550 нм ($\varepsilon_{550} = 2000 \text{ л}/\text{моль} \cdot \text{см}^3$).

Количественное определение ГПГ проводили иодометрическим методом [6]. Установившуюся через 2–3 ч оптическую плотность растворов измеряли при 350 нм ($\varepsilon_{350} = 15000 \text{ л}/\text{моль}/\text{см}^3$). Количественное определение содержания ГПГ проводили при концентрации полимера ниже ККМ. Содержание ГПГ с (моль/мг) вычисляли по формуле

$$c = \frac{DV_{\text{см}}}{1,5m} \cdot 10^{-7},$$

где $V_{\text{см}}$ – суммарный объем реакционной смеси, мл; m – навеска полимера, мг.

Максимальное содержание ГПГ в продуктах автоокисления проксанола-305 составляло $6 \cdot 10^{-3}$ моль/мг, что соответствует 0,2 вес. %.

Образцы для регистрации спектров ЭПР готовили последовательным смешением компонентов реакционной смеси при -60° в вакууме. Во избежание фотолиза 2-метил-2-нитрозопропана (МНП) все операции проводили при освещении слабым зеленым светом ($\lambda = 540 \text{ нм}$).

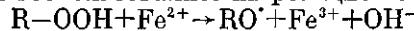
Значения ККМ блок-сополимеров определяли по методу Ресса [7] (оптические плотности раствора I_2 измеряли при $\lambda = 360 \text{ нм}$), а также по изменению поверхностного натяжения растворов полимеров [8].

Кинетические измерения проводили на спектрофотометре «Specord M40» при 37° в термостатируемых кюветах. Для кинетических экспериментов брали проксанол-305, содержащий $6 \cdot 10^{-3}$ моль ГПГ на 1 мг полимера. Кинетику реакции восстановления ГПГ иодидом калия изучали по изменению во времени оптической плотности реакционной смеси при $\lambda = 350 \text{ нм}$.

Для нахождения константы скорости реакции кинетические данные представляли в координатах $\ln(D_\infty - D_t)/(D_\infty - D_0) - t$, где D_∞ , D_0 – предельное и начальное значение оптической плотности соответственно; D_t – значение оптической плотности в момент времени t . Тангенс угла наклона этой прямой дает константу скорости реакции.

Для кинетических экспериментов, в которых определение D_∞ было невозможным, константу скорости реакции находили по методу Гуттенгейма [9].

Как следует из литературных данных, первичными продуктами автоокисления полизифиров являются ГПГ. Для качественного обнаружения ГПГ в полимерах мы воспользовались их реакцией с ионом Fe^{2+}



с последующей регистрацией образующихся радикалов методом спиновой ловушки [10]. В спиртовом растворе сополимера при -60° в присутствии МНП наблюдается тройственный спектр ЭПР с $a_N = 28,6 \text{ Гц}$, интенсивность которого заметно падает во времени даже при -60° . Этот спектр, имеющий характерное значение констант расщепления [10], принадлежит аддукту МНП с полимерным аллоксильным радикалом $\text{R}-\text{O}-\text{N}-\text{C}(\text{CH}_3)_3$.

○

Отсутствие дополнительного дуплетного расщепления каждой из компо-

шент триплета однозначно свидетельствует о том, что ГПГ в исходном полимере присоединены к третичному атому углерода.

В условиях опыта большая часть (~90%) алкоксильных радикалов успевает прореагировать с этиловым спиртом с образованием радикалов $\text{CH}_3 - \text{CH} - \text{OH}$. Эти радикалы фиксируются по спектрам ЭПР их аддуктов с МНП: $\text{CH}_3 - \text{CH} - \overset{\text{OH}}{\underset{\text{O}^{\cdot}}{\text{N}}} - \text{C}(\text{CH}_3)_3$, стабильных вплоть до комнатной температуры ($a_N = 14,4 \text{ Э}$; $a_{\text{H}_3} = 2,0 \text{ Э}$).

Обнаруживаемое по спектрам ЭПР количество радикалов существенно меньше числа ГПГ в полимере, определяемого иодометрическим методом. Это связано в основном с отсутствием полноты протекания реакции сополимера с Fe^{2+} из-за низкой растворимости FeSO_4 в этаноле (в реакционную систему сульфат железа вводится в виде взвеси).

Высокомолекулярные продукты деструкции полизифиров, протекающей на более глубоких стадиях окисления, содержат ряд карбонилсодержащих производных — концевые альдегидные группы, а также кето- и сложнопоэфирные группы, входящие в состав основной цепи полимера. Качественно наличие этих групп в ПА было определено методом ИК-спектроскопии по появлению полосы поглощения с $\lambda = 1740 - 1760 \text{ см}^{-1}$. Количественное определение карбонильных (альдегидных и кето-) групп проводилось спектрофотометрически на основе реакции с 2,4-динитрофенилгидразином. Содержание этих групп в ПА не превышает 0,2%.

M_n исходных полимеров и ПА, определенные методами збуллиоскопии и по концевым гидроксильным группам, совпадают и составляют 2500 ± 100 . Отсюда следует, что содержание групп OH в сополимере в процессе окисления существенно не меняется. Следует отметить, что соотношение оксиэтиленовых и оксиизопропиленовых групп, определяемое методом ИК-спектроскопии, также не меняется в процессе автоокисления.

Более чувствительной характеристикой протекания процессов окисления является ММР, определяемое методом ГПХ. Исходные полимеры обычно имеют унимодальное распределение с коэффициентом полидисперсности 1,25–1,60. По мере накопления продуктов окисления происходит постепенное уширение ММР, что становится заметным при содержании ГПГ $\sim 5 \cdot 10^{-9}$ моль/мг. Дальнейшее накопление ГПГ в ПА приводит к бимодальному ММР.

Важнейшей характеристикой блок-сополимеров как неионных детергентов является величина ККМ. Исследование ряда ПА, различающихся содержанием гидроперекисных групп, показало, что ККМ продуктов автоокисления отличается от соответствующей величины для исходного сополимера. Так, для ПА проксанола-305 ККМ находится в интервале $1 \cdot 10^{-2} - 2 \cdot 10^{-1}$ г/дл, в то время как ККМ для исходного полимера составляет $6,3 \cdot 10^{-2}$ г/дл. Тенденцию в изменении величины ККМ продуктов разной степени окисления трудно скоррелировать с каким-либо одним свойством, поскольку процесс окисления связан с изменением как макромолекулярно-массовых, так и структурных характеристик, макромолекул, образующих мицеллярную структуру. Возможно, это обстоятельство и является одной из причин существенного расхождения значений ККМ, приводимых в литературе [11].

Реакционную способность ГПГ, входящих в состав ПА, исследовали на примере реакции восстановления ГПГ иодидом калия в кислой среде, хорошо изученной для низкомолекулярных гидроксидов [12]. Одновременно с помощью этой реакции была проведена количественная оценка содержания ГПГ в ПА. Поскольку реакцию проводили в присутствии большого избытка KI, ее можно рассматривать как реакцию псевдодупервого порядка.

Реакционную способность ГПГ изучали в широком диапазоне концентраций полимера, выше и ниже ККМ. По начальным участкам кинетических кривых были вычислены начальные скорости реакции v_0 . Как видно из рис. 1, зависимость v_0 от концентрации полимера представляет собой прямую линию с тангенсом угла наклона, равным единице, что указ-

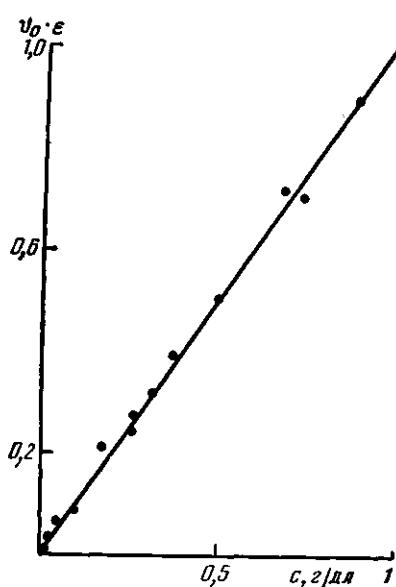


Рис. 1

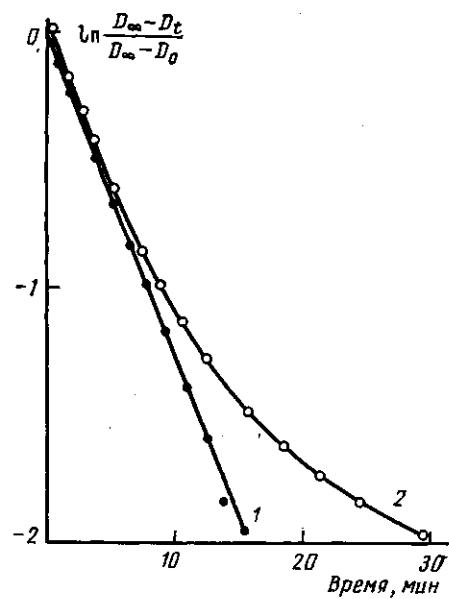


Рис. 2

Рис. 1. Зависимость начальной скорости реакции ПА с КІ от концентрации ПА при pH 4,5; начальная концентрация КІ в реакционной смеси $0,9 \cdot 10^{-2}$ моль/л; 37°

Рис. 2. Кинетические кривые взаимодействия ПА с КІ в координатах уравнения первого порядка при $[КІ]=3,6 \cdot 10^{-2}$ моль/л; $[ПА]=0,04$ (1) и $0,8$ г/дл (2). $\lambda=350$ нм; 37°

зывает на первый порядок реакции по концентрации полимера. Это означает, что реакционная способность гидроперекисных групп, включенных в состав сополимера, не меняется при переходе его из состояния изолированных макромолекул в мицеллярное состояние. Следовательно, мицеллярная структура не оказывает стерических препятствий для протекания реакции между гидроперекисными группами, расположенными в гидрофобной части мицелл, и иодид-ионами.

Следует отметить, что характер кинетических кривых, полученных при проведении реакции при концентрациях блок-сополимера ниже и выше ККМ различен. В первом случае кинетические кривые спрямляются в координатах уравнения первого порядка, что позволяет определить константу скорости этой реакции. При проведении реакции в мицеллярной среде кинетические кривые не описываются экспоненциальной функцией, что иллюстрируется рис. 2, на котором экспериментальная кривая представлена в координатах $\ln(D_\infty - D_t) / (D_\infty - D_0) - t$. По-видимому, наблюдавшиеся особенности кинетических кривых связаны с уменьшением коэффициента экстинкции I_s в мицеллярной среде по ходу процесса [12].

Как было показано с помощью метода ЭПР, ГПГ в ПА локализуются в гидрофобной части сополимера. Независимое подтверждение этого может быть получено кинетическим методом по измерению константы скорости реакции гидропероксидных групп в ПА с иодид-ионом и сравнение с соответствующими константами для ГПГ, входящих в состав индивидуальных блоков. С этой целью нами было проведено окисление гомополимеров окиси этилена и окиси пропилена и получены соответствующие продукты, содержащие ГПГ. Синтез осуществлялся окислением полимеров кислородом в конденсированной фазе [2].

В таблице приведены константы скорости реакции этих полимеров, а также блок-сополимера в реакции с КІ. Видно, что реакционная способность ГПГ, входящих в состав полипропиленоксида, совпадает в пределах ошибки опыта с реакционной способностью ГПГ, входящих в состав сополимера, что еще раз подтверждает правильность сделанного ранее вывода о локализации ГПГ в гидрофобном блоке.

Более высокая реакционная способность гидропероксидов полиэтилен-

Константы скорости взаимодействия ПА и модельных соединений с КІ при 37°

Соединение	k , мин ⁻¹	Соединение	k , мин ⁻¹
ГП – ПЭО	$(2,22 \pm 0,02) \cdot 10^{-1}$	H_2O_2	$(2,30 \pm 0,02) \cdot 10^{-2}$
ГП – ППО	$(1,10 \pm 0,02) \cdot 10^{-1}$	ГПК	$(7,80 \pm 0,08) \cdot 10^{-4}$
ПА	$(1,15 \pm 0,05) \cdot 10^{-1}$		

оксида (ГП – ПЭО) по сравнению с гидропероксидами полипропиленоксида (ГП – ППО) согласуется с представлениями об индукционных эффектах заместителей. Сопоставление реакционной способности ГПГ, входящих в состав полиэфиров и низкомолекулярных гидропероксидов, таких как H_2O_2 и гидропероксид кумола (ГПК) (таблица), позволяет отнести ПА к числу высокореакционноспособных полимерных гидропероксидов.

Авторы выражают благодарность В. А. Кабанову за интерес к работе и плодотворное обсуждение результатов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Фурукава Д., Саегуса Т. Полимеризация альдегидов и окисей. М., 1965. 478 с.
2. Гоглев Р. С., Нейман М. Б. // Высокомолек. соед. 1964. Т. 6. № 8. С. 1391.
3. Беленький В. Г., Виленчик Л. З. Хроматография полимеров. М., 1978. С. 57.
4. Weis G. // Fette, Seifen, Anstrichm. 1968. В. 70. № 5. С. 355.
5. Коренман И. М. Фотометрический анализ. Методы определения органических соединений. 2-е изд. М., 1975. С. 126.
6. Allen A. O., Hochanadel C. J., Ghormley J. A., Davis T. W. // J. Phys. Chem. 1952. V. 56. P. 575.
7. Ross S., Oliver J. P. // J. Phys. Chem. 1959. V. 63. P. 1671.
8. Шинода К., Накагава Т., Тамамуси Б., Исемура Т. Коллоидные поверхностноактивные вещества. М., 1966. С. 217.
9. Frost A. A., Pearson R. G. Kinetics and Mechanism. 2nd ed. N. Y., 1961. P. 49.
10. Зубарев В. Е. Метод спиновых ловушек. М., 1984. С. 78.
11. Schmolka I. R. // J. Amer. Oil Chem. Soc. 1977. V. 54. № 1. P. 110.
12. Антоновский В. Л., Бузланова М. М. Аналитическая химия органических пероксидных соединений. М., 1978. С. 3.
13. Nonionic Surfactants/Ed. by Schick M. J. N. Y., 1966. P. 414.

Московский государственный
университет им. М. В. Ломоносова

Поступила в редакцию
18.IX.1987

PRODUCTS OF AUTOOXIDATION OF BLOCK COPOLYMERS OF ETHYLENE OXIDE AND PROPYLENE OXIDE

Topchieva I. N., Osipova S. V., Ivanova V. P., Yefremova N. V.,
Sycheva T. I., Golubev V. B., Yeletskaya S. V., Bystritskii G. I.

Summary

Chemical composition, functionality, MMD and critical concentration of micelles formation for products of autooxidation of block copolymers of ethylene oxide and propylene oxide of the equimolar composition have been studied. The most sensitive to autoxidation factors are shown to be the arising of hydroperoxide and carbonyl groups in polymers and the change of their MMD. The disposition of hydroperoxide groups in the polypropylene oxide block is shown from kinetics of their reaction with potassium iodide and from the ESR data.