

УДК 541(64+15)

© 1991 г. Т. В. Дегтярева, Вал. Н. Кудрявцев, Р. Э. Алиев,
Б. Я. Кабанов

**ИССЛЕДОВАНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ТИОНИЛХЛОРИДА
С ПОЛИАКРИЛОВОЙ КИСЛОТОЙ,
РАДИАЦИОННО-ПРИВИТОЙ НА ПОЛИМЕРЫ**

Изучено взаимодействие тионилхлорида с полиакриловой кислотой, радиационно-привитой на полиэтилен и политетрафторэтилен в различных условиях. Проведен анализ ИК-спектров полученных модифицированных полимеров. Установлено, что такие полимерные материалы содержат как хлорангидридные группы, так и ангидридные. Изучено соотношение этих групп в зависимости от условий проведения реакции. Установлено различие в скоростях течения реакции тионилхлорида с полиакриловой кислотой, привитой на полиэтилен и политетрафторэтилен. Обнаружена нестабильность хлорангидридных групп, полученных при реакции тионилхлорида с привитой полиакриловой кислотой по сравнению с хлорангидридными группами, полученными радиационной прививкой хлорангидрида акриловой кислоты. Обсуждаются причины данного явления.

В последнее время существенное значение приобрели полимерные материалы с ковалентно иммобилизованными биологически активными веществами (БАВ). Такие материалы представляют значительный интерес для медицины и биотехнологии. Для решения этой задачи разрабатываются различные способы модификации полимеров с целью введения активных функциональных групп, способных к реакциям с БАВ, особенно содержащими первичные аминогруппы (ферменты, гепарин и т. п.).

В работах [1, 2] описывается введение реакционноспособных хлорангидридных функциональных групп путем радиационной прививки хлорангидрида акриловой кислоты (ХААК) на ПЭ с последующим ковалентным связыванием БАВ за счет реакции с аминогруппами.

В настоящей работе изучен процесс получения полимерных материалов, содержащих хлорангидридные группы (ХАГ), реакцией тионилхлорида SOCl_2 (TX) с полиакриловой кислотой (ПАК), радиационно-привитой на ПЭ и ПТФЭ. Преимущество TX перед другими подобными реагентами состоит в том, что в качестве побочных продуктов при его реакции с карбоксилсодержащими соединениями образуются только газообразные вещества (SO_2 и HCl), легко удаляющиеся из реакционной среды. Для сравнительного анализа также были получены пленки ПЭ и ПТФЭ с радиационно-привитым на них полихлорангидридом акриловой кислоты (ПХААК). Радиационная прививка акриловой кислоты (АК) на указанные выше полимеры исследована весьма подробно [3–6], а радиационно-привитые полимеры ПЭ – ПАК выпускаются в промышленности [7].

Использовали пленки ПЭНП марки 10803-020 толщиной 60 мкм и ПТФЭ марки Ф-4ЭО толщиной 45 мкм. Мономеры АК и ХААК очищали двойной перегонкой при пониженном давлении в токе аргона. TX дважды перегоняли при атмосферном давлении, а катализатор – ДМФА после его перегонки при атмосферном давлении осушали над гидридом кальция.

Радиационную прививку на полимеры проводили, используя источник γ -излучения ^{60}Co . АК прививали прямым методом из ее 20%-ного водного раствора с добавкой соли Мора (0,05 моль/л) в среде аргона на ПЭ при мощности дозы 0,05 Гр/с в диапазоне доз 0,13–0,17 кГр и на ПТФЭ при мощности дозы 0,17 Гр/с в диапазоне доз 1,3–1,7 кГр. ХААК прививали прямым методом из паровой фазы мономера в предварительно обезгаженной ампуле при мощности дозы 1,3 Гр/с на ПЭ и ПТФЭ

в диапазоне доз соответственно 0,4–0,7 и 1,3–1,9 кГр. Степень прививки определяли гравиметрически.

Для получения привитого ПХААК химическим способом полимерные пленки с привитой ПАК (величина прививки 7–9%) выдерживали различное время в ТХ в присутствии ДМФА (концентрация ~1%) при 25, 40, 60 и 75°, причем пленки ПЭ с привитой ПАК нагревали в этом растворе только до 60°, поскольку выше данной температуры пленки теряли форму и были непригодны для дальнейших исследований. После извлечения пленок из реакционной смеси их сразу же помещали в вакуумный шкаф и высушивали до постоянного веса. Для предотвращения гидролиза ХАГ модифицированные пленки хранили в эксикаторе над P_2O_5 .

Химическую структуру полученных модифицированных полимеров исследовали методом ИК-спектроскопии на спектрофотометре «Specord M-80» в области 400–4000 cm^{-1} . Регистрировали дифференциальные спектры модифицированных полимеров, используя для спектральной компенсации исходные ПЭ и ПТФЭ, получая таким образом только спектры привитых полимеров.

На рис. 1 представлены ИК-спектры привитых на ПЭ-пленку полимеров: ПАК; полимера, полученного путем обработки полиакриловой кислоты ТХ в течение 5 ч при 60° (ПХААК-I) и привитого ПХААК (ПХААК-II). Величина прививки во всех случаях была одинакова и составляла 7–9 %. Из рисунка видно, что ИК-спектры ПХААК-I и ПХААК-II идентичны. В результате реакции ПАК с ТХ исчезают полосы поглощения, отвечающие за различные колебания группы OH карбоксила (3200–3000, 1416, 804 cm^{-1}) [8, 9]. Карбонильная полоса C=O смещается от 1720 cm^{-1} для ПАК в более высокочастотную область с образованием почти равноинтенсивного дублета (1792 и 1768 cm^{-1}), характерного для хлорангидридов карбоновых кислот [10]. По сравнению со спектром ПАК в спектрах ПХААК-I и ПХААК-II появляются новые полосы поглощения 1050, 946, 878 cm^{-1} . На пленках ПТФЭ с привитой ПАК, обработанной ТХ в течение 5 ч при 60°, а также с привитым ПХААК-II получались аналогичные спектры (рис. 2). Некоторые искажения дифференциальных спектров привитых цепей на ПЭ в области 2800–3000 cm^{-1} и на ПТФЭ в области 1100–1300 cm^{-1} связаны с сильным поглощением в этих областях у вычитаемых исходных полимеров.

Анализ литературных данных [10–13] по ИК-спектрам хлорангидридов карбоновых кислот позволяет отнести полосы поглощения 946 и 878 cm^{-1} к валентным колебаниям групп $-\text{COCl}$ и $-\text{CCl}$ соответственно. В ИК-спектрах ПХААК-I и ПХААК-II наблюдались различные полосы в области частот, меньших 800 cm^{-1} , но однозначно идентифицировать их как отвечающие за валентные колебания группы $-\text{CCl}$ [14] не представлялось возможным, так как в изменении их положения и интенсивности в зависимости от условий проведения реакции не наблюдалась какие-либо закономерности. Причем эти полосы также отличались в зависимости от материала полимерной подложки. Что касается полосы поглощения 1050 cm^{-1} , то ее, вероятно, следует отнести к колебаниям группы $-\text{COC}-$, принадлежащей к ангидридам [15]. В нашем случае полиангидриды могут появляться при взаимодействии образующегося ПХААК-I с еще не прореагировавшей ПАК. Последнее может происходить и в случае ПХААК-II, поскольку условия проведения эксперимента не позволяют полностью избежать гидролиза ХАГ с образованием АК.

Для доказательства отнесения полосы поглощения 1050 cm^{-1} к ангидридным группам (АГ) использовали реакцию дегидратации (при 160° в вакууме в течение 3 ч) привитой ПАК на ПТФЭ-пленке, которая приводит к получению полиангидрида АК (ПААК). И действительно, в ИК-спектре полученного соединения (рис. 2, спектр 4) имеется интенсивная полоса поглощения 1050 cm^{-1} , но отсутствуют полосы 946 и 878 cm^{-1} . Кроме того, в области поглощения карбонильной полосы появляется, как и в случае ПХААК, дублет 1800 и 1762 cm^{-1} , но характерный для циклического шестичленного ангидрида, у которого низкочастотная полоса интенсивнее высокочастотной [9, 16].

Таким образом, представленные результаты показывают, что в наших условиях проведения реакции взаимодействия привитой ПАК с ТХ образуется смесь ПХААК и ПААК.

В полученные модифицированные пленки с ПХААК-I пробовали вво-

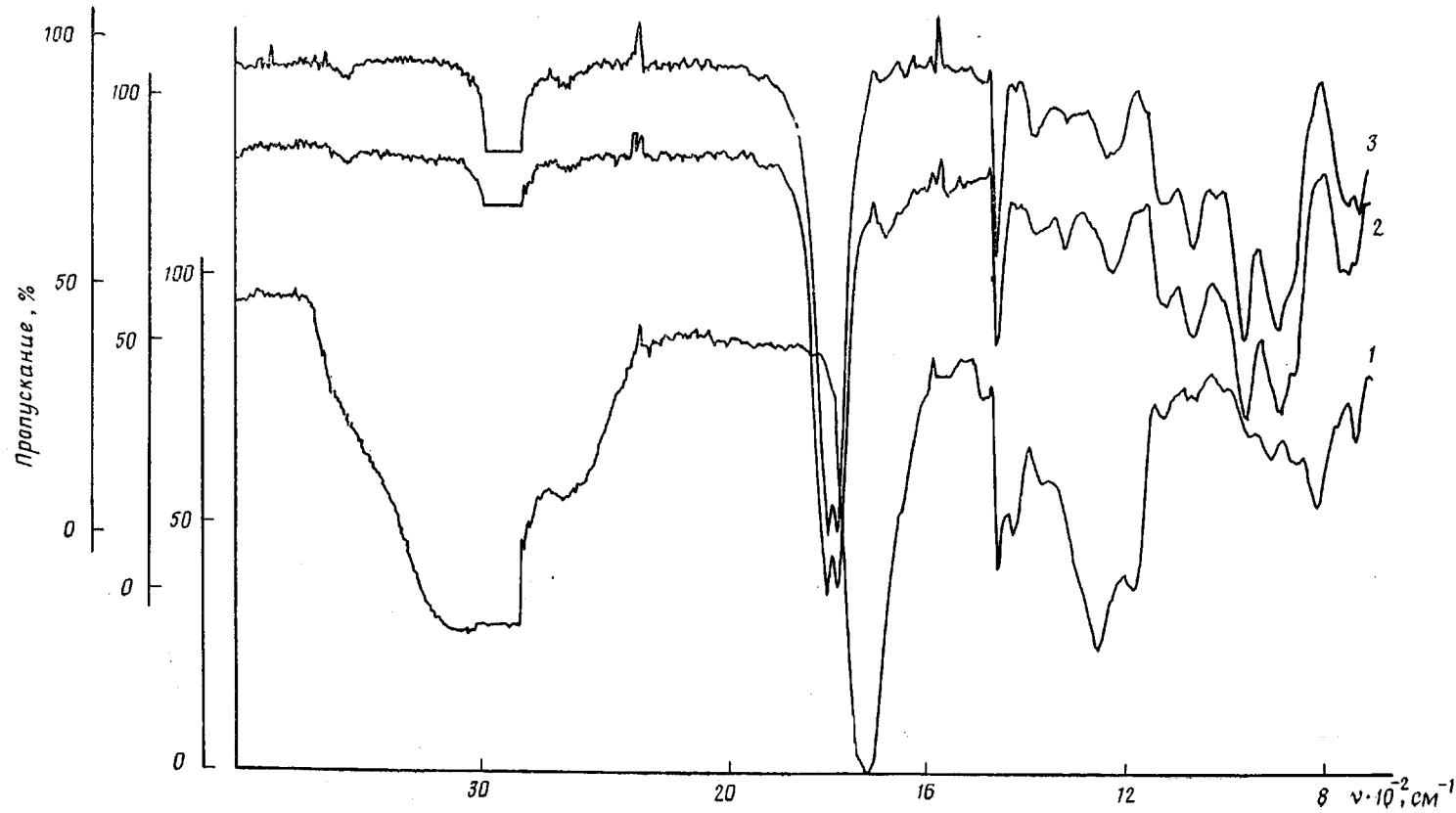


Рис. 1. ИК-спектры ПАК (1), ПХААК-I (2) и ПХААК-II (3), привитых на ПЭ

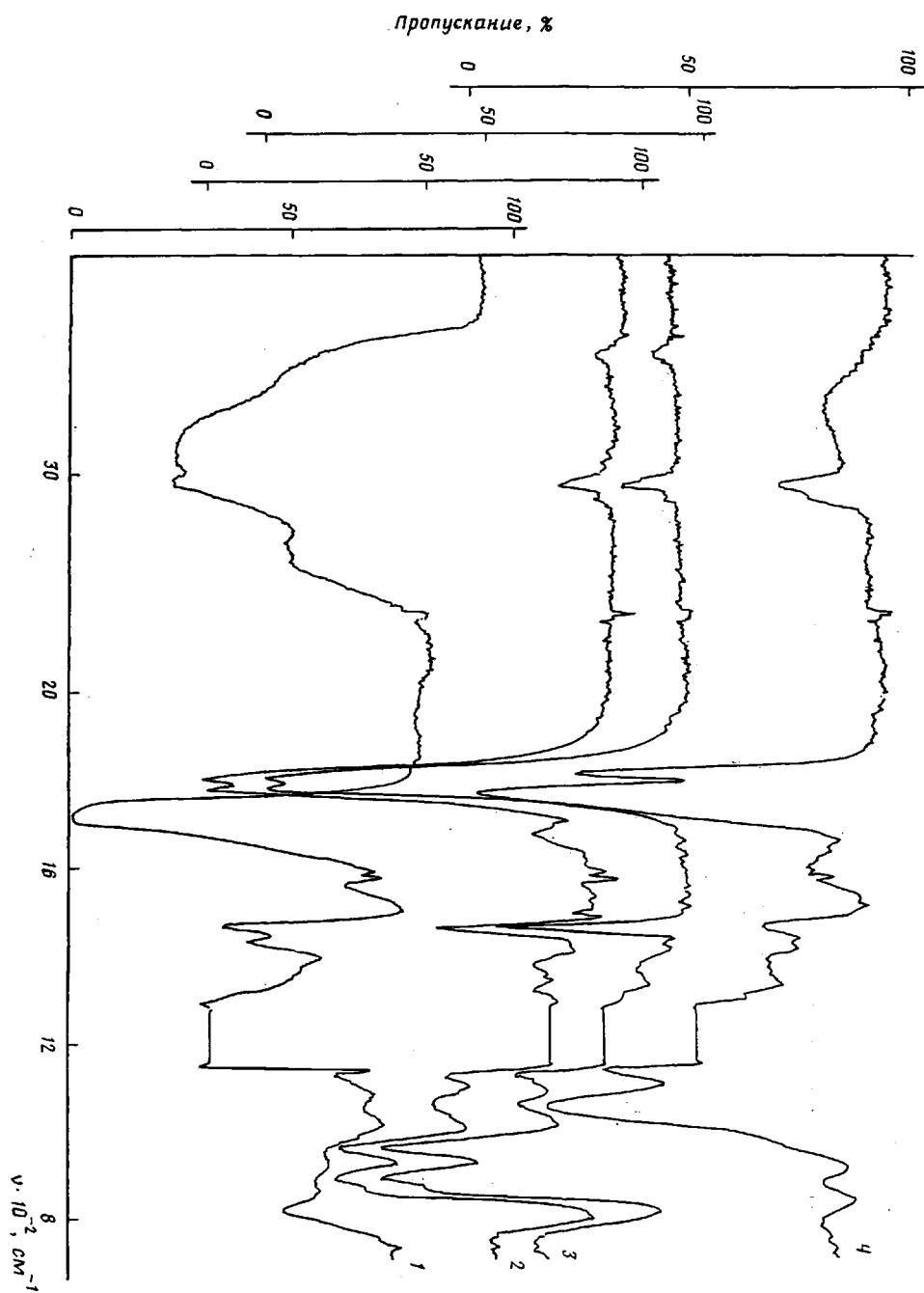


Рис. 2. ИК-спектры ПАК
(1), ПХААК-I
(2),
ПХААК-II (3) и ПААК
(4), привитых на ПТФЭ

дить путем реакции ацилирования бензиламин и десульфатированный гепарин, содержащий первичные аминогруппы. Присутствие иммобилизованных соединений в пленках проявлялось на ИК-спектрах полученных материалов появлением полос поглощения, характерных для вторичных амидов, что дополнителько подтверждает образование в модифицированных полимерах ХАГ и АГ, способных выступать в качестве ацилирующих агентов.

Известно [17], что реакция ацилирования, посредством которой проводится иммобилизация БАВ, идет более эффективно в случае ХАГ, чем АГ. В связи с этим в настоящей работе представляло интерес оценить изменение в соотношении ХАГ ($-\text{COCl}$) и АГ ($-\text{COC}-$) в зависимости от условий проведения реакции. За меру изменения величины ХАГ:АГ выбрали отношение оптических плотностей D полос поглощения в областях 878 ($-\text{CCl}$) и 1050 см^{-1} ($-\text{COC}-$), т. е. D_{878}/D_{1050} . В данном отношении мы взяли вместо полосы 946 см^{-1} ($-\text{COCl}$) полосу 878 см^{-1} ($-\text{CCl}$), поскольку они были во всех случаях приближенно одинаковы как по форме, так и по интенсивности, но первая полоса в некоторых случаях перекрывалась полосой 1050 см^{-1} .

Выше уже было показано (рис. 1 и 2), что при взаимодействии TX с привитой ПАК в течение 5 ч при 60° образуются ХАГ с АГ, с преобладанием первых. И, как видно из табл. 1, при температурах ниже 60° при той же продолжительности реакции отношение ХАГ:АГ не достигает единицы, а для системы ПТФЭ – ПАК при 25° еще не происходит образования ХАГ. В этом случае наши экспериментальные данные согласуются с данными других работ [18], где процесс получения хлорангидридов карбоновых кислот в результате взаимодействия TX с карбоновыми кислотами идет в основном при температурах выше 50° . Но так как существуют полимерные материалы (в том числе и ПЭ – ПАК), для которых нежелательно воздействие агрессивной среды (SOCl_2) при повышенных температурах, было целесообразно исследовать возможности получения ХАГ при комнатной температуре (25°) в процессе более длительного, чем 5 ч, воздействия реагента на привитые цепи ПАК.

Анализ ИК-спектров показал, что в процессе реакции TX с ПАК при комнатной температуре в первые сутки происходит образование в основном АГ в случае ПЭ-подложки и смеси АГ с карбоксильными группами (КГ) в случае ПТФЭ-подложки. Дальнейшее увеличение времени выдержки пленок в реагенте сопровождается исчезновением полос поглощения КГ в системе ПТФЭ – ПАК, уменьшением интенсивности полос поглощения АГ (1050 см^{-1}), заметным появлением (для ПТФЭ-подложки) и увеличением интенсивности полос поглощения групп $-\text{COCl}$ (946 см^{-1}) и $-\text{CCl}$ (878 см^{-1}) для обеих исследуемых полимерных систем. При этом полоса карбонильной группы превращалась из разноинтенсивного дублета, типичного для циклического ангидрида (в системе ПТФЭ – ПАК в первые двое суток оставалась карбонильная полоса КГ – 1720 см^{-1}), в равноинтенсивный дублет, характерный для хлорангидридов карбоновых кислот.

Как видно из табл. 2, скорость образования ХАГ при 25° в результате взаимодействия привитой ПАК с TX сравнительно мала, т. е. тре-

Таблица 1

Влияние температуры реакции тионилхлорида с ПАК,
привитой на ПЭ и ПТФЭ, на отношение ХАГ : АГ
(Время выдержки в реагенте 5 ч)

Температура, $^\circ\text{C}$	D_{878}/D_{1050}	
	ПЭ – ПАК	ПТФЭ – ПАК
25	0,17	0
40	0,59	0,07
60	1,80	1,89
75	–	2,04

Таблица 2

Влияние времени выдержки ПЭ и ПТФЭ с привитой ПАК в тионилхлориде при 25° на отношение ХАГ : АГ

Время, сут	D_{878}/D_{1050}	
	ПЭ — ПАК	ПТФЭ — ПАК
1	0,17	0
3	0,45	0,17
5	0,91	0,33
6	1,50	—
8	1,50	0,67
10	1,50	1,39
11	1,50	1,39

буется достаточно длительное выдерживание в реакционной среде привитых пленок, особенно ПТФЭ — ПАК, чтобы получить полимерные материалы с преобладающим содержанием ХАГ (с соотношением ХАГ : АГ > 1). Следует отметить, что более длительная выдержка в ТХ, чем указанная в табл. 1 и 2, практически не приводила к дальнейшему росту отношения ХАГ : АГ.

Наблюдаемое различие в скоростях превращения привитой ПАК в ПААК и далее в ПХААК в исследуемых двух системах связано, вероятно, с тем, что в случае ПТФЭ имеет место образование привитого полимера с ПАК более плотной структуры, чем в случае ПЭ. Из этого следует, что диффузия реагента в них более затруднена и концентрация ТХ внутри привитых цепей ПАК на ПТФЭ должна быть меньше, чем на ПЭ. Подтверждением этого факта служат и результаты по равновесному набуханию (время равновесного набухания ~7 ч) систем ПЭ — ПАК и ПТФЭ — ПАК (с одинаковой степенью прививки) в ТХ при 25°, которые равнялись соответственно 12 и 3 %.

Появление в начальном периоде процесса при 25° в основном АГ и малую скорость дальнейшего превращения их в ХАГ в обеих исследуемых системах можно объяснить тем, что АГ образуются в результате взаимодействия ПАК непосредственно с продиффундированными в первые сутки молекулами SOCl_2 (нами установлено, а также известно из других работ, что взаимодействие ПАК с ТХ без катализатора приводит к образованию только АГ), а получение ХАГ идет через стадию образования в результате взаимодействия SOCl_2 с ДМФА промежуточного комплекса $[(\text{CH}_3)_2\overset{+}{\text{N}}=\text{CHCl}]\text{Cl}^-$, при реакции с которым ПАК и ПААК превращаются в ПХААК с регенерацией ДМФА [18, 19]. Можно предположить, что диффузия такого промежуточного комплекса в привитой полимер будет затруднена ввиду большего размера его молекул по сравнению с молекулами ТХ. При повышении температуры до 60° скорость диффузии указанного комплекса заметно возрастает и, как было показано выше (табл. 1), это приводит к существенному увеличению скорости образования ХАГ. Следует отметить, что величина предельного набухания систем ПЭ — ПАК и ПТФЭ — ПАК в SOCl_2 с ДМФА (1%) при 60° увеличилась незначительно по сравнению с комнатной температурой, а именно до 16 и 4 % соответственно.

В процессе ИК-спектроскопических исследований было обнаружено, что при хранении в эксикаторе над P_2O_5 модифицированных пленок ПЭ — ПХААК-I и ПТФЭ — ПХААК-I, полученных путем обработки в ТХ как в условиях повышенных температур, так и при длительном выдерживании в реагенте при 25°, происходит уменьшение интенсивности полос поглощения при 946 ($-\text{COCl}$) и 878 cm^{-1} ($-\text{CCl}$) и рост интенсивности полос поглощения в области 1050 cm^{-1} ($-\text{COC}-$). При этом равноинтенсивный дублет (1792, 1768 cm^{-1}) полосы поглощения карбонильной группы ПХААК в итоге приобретал форму, характерную для циклического ангидрида. После хранения полученных модифицированных пленок в тече-

ние 1 сут отношение ХАГ : АГ уменьшалось до величины меньше единицы, и в большей степени эта тенденция проявлялась для полимерных материалов с ХАГ, полученных в условиях повышенных температур.

Предполагается, что превращение ХАГ в АГ при хранении в сухих условиях происходит в результате сравнительно быстрого внутри- или межмолекулярного взаимодействия в привитых цепях ХАГ с КГ, присутствующими в незначительном количестве (и не регистрируемых методом ИК-спектроскопии), или с остаточным количеством наиболее прочно связанный сорбированной воды.

Кроме того, ХАГ, содержащиеся в ПЭ и ПТФЭ с радиационно-привитым ПХААК-II, были значительно стабильнее. При хранении этих пленок в аналогичных условиях их ИК-спектры не изменялись в течение нескольких месяцев. Также данные пленки были более устойчивы к гидролизу под действием атмосферной влаги. Такой гидролиз ПХААК-I приводил к образованию сначала ПААК, затем через ~1 сут ПАК. ПХААК-II превращался в аналогичных условиях в ПАК через 4–5 сут.

В то же время ПЭ и ПТФЭ пленки с ПХААК-II, гидролизованные водой до образования ПАК и затем обработанные ТХ, как при повышенной температуре, так и длительное время при 25°, становились такими же нестабильными в отношении ХАГ, как и модифицированные пленки с ПХААК-I.

Нестабильность ХАГ, полученных при обработке радиационно-привитых полимеров ТХ по сравнению с ХАГ, полученными при радиационной прививке ХААК, возможно, объясняется существенно разной конформацией привитых полимеров, а также плотностью упаковки модифицированного материала. В случае обработки ТХ имеет место образование более рыхлых упаковок, что связано с воздействием на привитые цепи ТХ одновременно как реагента и набухающего агента.

Таким образом, полученные результаты указывают на то, что модифицированные материалы, содержащие преимущественно ХАГ, можно получить путем взаимодействия ПАК, радиационно-привитой на ПЭ и ПТФЭ, с ТХ не только при повышенных температурах, но и при комнатной температуре в процессе длительного воздействия реактива. ХАГ, полученные путем обработки привитой полиакриловой кислоты ТХ, являются менее стабильными по сравнению с ХАГ, полученными радиационной прививкой ХААК, что указывает на их более высокую реакционную способность.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Бурдыгина И. Ф., Чупов В. В., Валуев Л. И., Александрова Л. Б., Голубев В. Б., Платэ Н. А. // Высокомолек. соед. А. 1982. Т. 24. № 2. С. 372.
2. Бурдыгина И. Ф., Валуев Л. И., Чупов В. В., Платэ Н. А. // Высокомолек. соед. Б. 1982. Т. 24. № 11. С. 862.
3. Сидорова Л. П., Кабанов В. Я. // Химия высоких энергий. 1984. Т. 18. № 1. С. 36.
4. Бабкин И. Ю., Гордеев Ю. М., Китаев К. Н., Ковалев Б. А. // Высокомолек. соед. А. 1980. Т. 22. № 8. С. 1742.
5. Ishigaki I., Sugo T., Senoo K., Okada T., Okamoto J., Machi S. // J. Appl. Polymer Sci. 1982. V. 27. № 3. P. 1033.
6. Chapiro A. // Radiat. Phys. and Chem. 1977. V. 9. № 1–3. P. 55.
7. Кабанов В. Я. // Radiat. Phys. and Chem. 1989. V. 33. № 1. P. 51.
8. Инфракрасные спектры поглощения полимеров и вспомогательных веществ/ Под ред. Чулановского В. М. Л., 1969. С. 99.
9. Беллами Л. Инфракрасные спектры сложных молекул. М., 1963. С. 183, 231.
10. Al-Jallo H. N., Jalhoom M. G. // Spektrochim. Acta. A. 1972. V. 28. № 9. P. 1655.
11. Lal Ba. B., Singh I. S., Singh K. // Curr. Sci. 1973. V. 42. № 18. P. 627.
12. Смир А. Применение ИК-спектроскопии. М., 1982. С. 301.
13. Pouchert Ch. J. The Aldrich Library of Infrared Spectra. Milwaukee, 1975. P. 375.
14. Koton J. E., Fairheller W. R. // J. Chem. Phys. 1966. V. 45. № 2. P. 750.
15. Singer K., Joshi M., Silverman J. // J. Polymer Sci. Polymer Letters. 1974. V. 12. № 7. P. 387.
16. Наканиси К. Инфракрасные спектры и строение органических соединений. М., 1965. С. 56.
17. Платэ Н. А., Валуев Л. И., Чупов В. В. // Высокомолек. соед. А. 1985. Т. 27. № 10. С. 2019.
18. Вайганд К., Хильгетаг Г. Методы эксперимента в органической химии. М., 1968. С. 233, 240.

T. V. Degtyareva, Val. N. Kudryavtsev, R. E. Aliev,
V. Ya. Kabanov

STUDY OF THE REACTION OF THIONYL CHLORIDE
WITH POLYACRYLIC ACID RADIATION-INDUCED
GRAFTED ONTO POLYMERS

S u m m a r y

The reaction of thionyl chloride with polyacrylic acid radiation-induced grafted onto PE and PTFE under various conditions has been studied. The IR-spectra of modified polymers were analysed. Synthesized polymers were shown to contain both chloro-anhydride and anhydride groups. Their ratio was determined for various conditions. The difference in the rates of this reaction for PE and PTFE cases was shown. The instability of chloranhydride groups formed as a result of the reaction of thionyl chloride with grafted polyacrylic acid comparing with those obtained by the radiation-induced grafting of acryloyl chloride was detected. The reasons of this phenomenon are discussed.