

УДК 541.64:547.426

ПОЛИМЕРЫ НА ОСНОВЕ ПРИРОДНЫХ ТРИГЛИЦЕРИДОВ

© 2005 г. Е. С. Аверина*, В. А. Васнев**, Л. Д. Раднаева*,***,
И. А. Грицкова****, Н. В. Бодоев*

*Байкальский институт природопользования Сибирского отделения Российской академии наук
670041 Улан-Удэ, ул. Сахьяновой, 6

**Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова Российской академии наук
119991 Москва, ул. Вавилова, 28

***Бурятский государственный университет
670000 Улан-Удэ, ул. Смолина, 24а

****Московская государственная академия тонкой химической технологии им. М.В. Ломоносова
117571 Москва, пр. Вернадского, 86

Поступила в редакцию 08.06.2004 г.

Принята в печать 29.12.2004 г.

Синтезированы сopolимеры природных ненасыщенных триацилглицеридов (жир байкальской нерпы) с метилметакрилатом, сopolимеры выделенных из жира карбоновых кислот с метилметакрилатом, а также сложные эфиры тех же жирных кислот и полиэтиленгликолей различных молекулярных масс. Гетерофазной полимеризацией стирола в присутствии сopolимеров и сложных эфиров на основе жира байкальской нерпы получены полимерные суспензии, перспективные для использования в иммунохимических исследованиях.

ВВЕДЕНИЕ

Жиры морских млекопитающих и рыб в настоящее время применяются в различных областях науки и химической промышленности [1]. На территории Бурятии на протяжении длительного времени ведется промысел байкальской нерпы. Жир, составляющий половину массы туши, практически не используют. Жир нерпы, как типичный представитель “морского” жира, имеет триглицеридную структуру с высокой степенью ненасыщенности кислотных фрагментов [2], что обуславливает возможность его использования в химии полимеров.

В настоящей работе синтезированы и исследованы полимеры на основе жира байкальской нерпы и полученных из него свободных жирных кислот.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Жир байкальской нерпы более чем на 90% состоит из триацилглицеридов, свободные жирные кислоты составляют 3–5%, фосфолипиды – 1–3%, диацилглицериды и холестерин содержатся в следовых количествах. Значение иодного числа (145–180 мг I₂/100 г) свидетельствует о высокой ненасыщенности жирнокислотных фрагментов

триацилглицеридов. Жирнокислотный состав жира нерпы был исследован методом газохроматомасс-спектрометрии. На долю насыщенных кислот, входящих в состав глицеридов, приходится 15–18%, мононенасыщенных 55–62%, полиненасыщенных 20–30% [2, 3].

По данным ЯМР ¹H, обобщенная формула триацилглицеридов отвечает C₅₁H₉₂O₆, что соответствует M = 800. ММ жира, найденная по числу омыления, равна 820. При расчетах использовали среднюю величину M = 810.

Синтез сopolимеров жира байкальской нерпы или смеси выделенных из него свободных жирных кислот с MMA проводили методом радикальной сopolимеризации в инертной атмосфере в присутствии ДАК при мольных соотношениях жир нерпы (жирные кислоты) : MMA = 1 : 10, 1 : 5, 1 : 3. Нагревание осуществляли в две стадии: при 60°C в течение 24 ч и затем при 120°C в течение 24 ч. Экстракцию непрореагировавшего жира или жирных кислот проводили гексаном в аппарате Сокслета в течение 6 ч, затем продукт сушата в вакууме при 60°C.

Средняя ММ смеси жирных кислот, выделенных из жира байкальской нерпы, по данным ЯМР ¹H, ГПХ и значений кислотного числа, составляет 280.

E-mail: vasnev@ineos.ac.ru (Васнев Валерий Александрович).

Синтез сложных ди- и моноэфиров ПЭГ с жирными кислотами проводили акцепторно-катализической конденсацией хлорангидридов соответствующих кислот с ПЭГ с $M = 600$ (ПЭГ-600) и 2000 (ПЭГ-2000), а также с монометиловыми эфирами ПЭГ с $M = 550$ (МПЭГ-550) и 1900 (МПЭГ-1900) в присутствии триэтиламина в растворе дихлорэтана при 30°C в течение 1 ч в инертной атмосфере [4]. Строение полученных сложных моно- и диэфиров установлено по данным ЯМР ^1H и элементного анализа.

Гетерофазную полимеризацию стирола проводили в дилатометрах и в реакторе емкостью 1 л в условиях синтеза полимерных суспензий, частицы которых используют в качестве носителей биолигандов в иммунохимических исследованиях; объемное соотношение стирол : вода = 1 : 9, температура 70°C. Реакции проводили до полной конверсии мономера [5]. В качестве инициатора применяли персульфат калия $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ (1 мас. % в расчете на стирол), а в качестве стабилизаторов – жир байкальской нерпы, жирные кислоты, сополимер жира с MMA (1 : 5)¹, сополимер жирных кислот с MMA (1 : 5), сложные эфиры жирных кислот с ПЭГ-600 и ПЭГ-2000 и сложные эфиры жирных кислот с МПЭГ-550 и МПЭГ-1900.

Скорость полимеризации находили графически по тангенсу угла наклона стационарного участка кривой зависимости конверсии мономера от времени.

Размер частиц полистирольных суспензий определяли методом электронно-сканирующей микроскопии на приборе S-570 фирмы “Hitachi”.

Спектры ЯМР ^1H полученных полимеров и ПАВ снимали на спектрометре “Bruker WP-200-SY” с частотой 200.13 МГц в дейтерохлороформе, ИК-спектры – на спектрометре “Specord M-80”.

Термомеханический анализ проводили на приборе УИП-1. Скорость нагревания 2 град/мин, нагрузка 0.8 МПа.

Молекулярно-массовые характеристики оценивали методом ГПХ на приборе фирмы “Waters”, состоящем из насоса M-600, рефрактометра M-410, двух колонок “U-Styrogel Liner” и системы обработки данных “Millenium”. Условия хроматографирования: элюэнт ТГФ, 25°C, скорость 1 мл/мин.

¹ Здесь и далее в скобках указано мольное соотношение со-мономеров.

Поверхностное натяжение водных растворов ПАВ измеряли методом Вильгельми (метод отрыва пластиинки). По изменению поверхностного натяжения определяли ККМ и характеристики адсорбционных свойств ПАВ [6].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Сополимеры жирных кислот и жира байкальской нерпы с MMA

Высокая степень ненасыщенности кислот жира байкальской нерпы позволила предположить возможность использования жира и жирных кислот в реакциях полимеризации и сополимеризации.

Для проверки этого предположения была проведена сополимеризация жира байкальской нерпы и полученных из него жирных кислот с MMA при мольном соотношении жира нерпы (жирных кислот) и MMA, равном 1 : 10, 1 : 5, 1 : 3. Выход продукта достигал 92%.

Соотношение мономерных единиц в полученных сополимерах жира нерпы с метилметакрилатом определяли методом ЯМР ^1H по соотношению интегральных интенсивностей групп CH_3 в кислотном остатке жира и групп CH_3 в звене MMA. Установлено, что для сополимеров с исходным соотношением жир нерпы : MMA = 1 : 10, 1 : 5 и 1 : 3 мольное соотношение соответствующих звеньев в сополимере составляет 1 : 19, 1 : 3 и 1 : 3. Следовательно, в этих сополимерах на один кислотный остаток триацилглицерида приходится 19, 3 и 3 звена MMA. Рассчитанное мольное соотношение жирных кислот с MMA для всех сополимеров составляет 1 : 2.

По данным ГПХ, на хроматограммах исследуемых сополимеров присутствует только один пик, что с учетом данных спектроскопии ЯМР ^1H свидетельствует об образовании сополимеров и отсутствии мономерных примесей. ММ сополимеров жира нерпы и MMA заметно выше ММ сополимеров жирных кислот и MMA:

Сополимер	С жиром MMA	Со смесью кислот, байкальской нерпы выделенных из жира
$M_n \times 10^{-3}$	36.2	17.2
$M_w \times 10^{-3}$	72.3	36.0

По данным термомеханических испытаний в зависимости от содержания жира, значительно меняется температура размягчения сополимеров

Таблица 1. Температуры размягчения и начала разложения сополимеров

Сополимер	Соотношение компонентов	Температура, °C	
		размягчения	начала разложения
ММА–жир байкальской нерпы	1 : 10	100	250
	1 : 5	85	300
	1 : 3	90	300
ММА–кислоты из жира	1 : 5	65	240
ПММА*		135	250

* Для сравнения.

(табл. 1). Так, увеличение содержания жира в сополимере приводит к снижению температуры размягчения сополимеров с MMA от 135 до 85°C. Температура размягчения сополимеров жирных кислот с MMA ниже температуры размягчения как ПММА, так и сополимеров жира нерпы и MMA.

Сложные эфиры жирных кислот с ПЭГ

Жирные кислоты, полученные из жира байкальской нерпы, были использованы для синтеза олигомерных амфифильных соединений. С этой целью акцепторно-катализитической конденсацией хлорангидридов свободных жирных кислот с ПЭГ синтезированы сложные моно- и диэфиры на основе ПЭГ-600 и ПЭГ-2000, а также монометиловых эфиров ПЭГ-550 и ПЭГ-1900.

Можно было предположить, что амфифильная структура кислот жира байкальской нерпы обусловит появление поверхностно-активных свойств как у самих кислот, так и у сложных эфи-

ров на их основе. Для проверки этого предположения методом Вильгельми (методом отрыва пластиинки) были исследованы поверхностные свойства полученных сложных эфиров и найдены значения ККМ.

Как видно из табл. 2, все исследованные соединения обладают поверхностной активностью. Наиболее эффективным ПАВ является сложный эфир жирных кислот с МПЭГ-550.

Гетерофазная полимеризация стирола в присутствии жирных кислот и соединений на их основе

Основная трудность синтеза полимерных супензий с узким распределением частиц и размерами частиц в интервале 0.2–3.0 мкм, пригодных для иммунологических исследований, состоит в выборе ПАВ и условий формирования эмульсии, обеспечивающих образование полимер-мономерных частиц по одному механизму и устойчивость полимерной супензии в процессе полимеризации.

В качестве ПАВ для реакции гетерофазной полимеризации стирола были использованы полученные сополимеры и сложные эфиры на основе жира байкальской нерпы и выделенные из него свободные жирные кислоты.

Из приведенных на рис. 1 зависимостей конверсии от времени видно, что во всех случаях полимеризация протекает с постоянной скоростью до конверсии 70–80%. Следует отметить, что наибольшая скорость полимеризации и выход ПС (96%) наблюдается при полимеризации в присутствии сложных моноэфиров жирных кислот с

Таблица 2. Свойства полистирольных супензий

ПАВ, использованный для получения супензии	Диаметр частиц, мкм	Коэффициент полидисперсности супензии	ККМ × 10 ⁻⁴ , моль/л
Жир байкальской нерпы	1.021	1.01	–
Смесь жирных кислот	0.491	1.02	–
Сополимер жира с MMA (1 : 5)	0.789	1.02	–
Сополимер жирных кислот с MMA (1 : 5)	0.464	1.01	–
Сложный диэфир жирных кислот с ПЭГ-600 с ПЭГ-2000	0.298	1.00	5.6–6.8
с МПЭГ-550	0.380	1.02	7.9–10.2
с МПЭГ-1900	0.477	1.02	0.5–0.8
	0.258	1.37	7.1–8.3

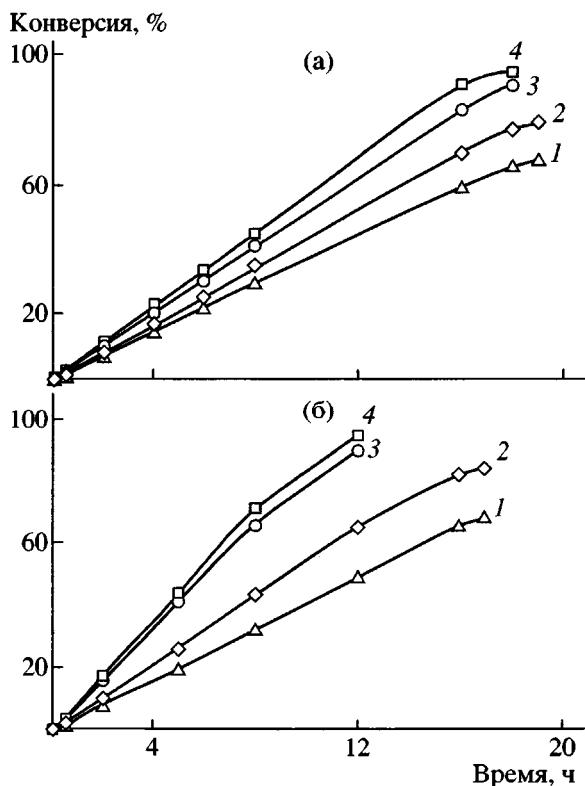


Рис. 1. Изменение конверсии стирола в процессе его полимеризации в присутствии сополимерных ПАВ (а) и сложноэфирных ПАВ (б). а: 1 – сополимер жира нерпы с ММА (1 : 5), 2 – сополимер жирных кислот с ММА (1 : 5), 3 – смесь жирных кислот, 4 – жир нерпы; б: 1 – сложные диэфиры жирных кислот с ПЭГ-600, 2 – сложныеmonoэфиры жирных кислот с МПЭГ-1900, 3 – сложныедиэфиры жирных кислот с ПЭГ-2000, 4 – сложные monoэфиры жирных кислот с МПЭГ-550.

МПЭГ-550, т.е. для для наиболее эффективного ПАВ с ККМ, равной 0.5–0.8 моль/л (табл. 2).

Наибольшую устойчивость проявили полистирольные суспензии, в которых в качестве стаби-

лизаторов применяли свободные жирные кислоты и сложные эфиры жирных кислот с МПЭГ-550 и МПЭГ-1900.

Результаты электронной микроскопии показали, что в полученных суспензиях частицы имеют сферическую форму с диаметром 0.26–1.02 мкм (табл. 2). Практически все суспензии имеют очень узкое распределение частиц по размеру с коэффициентом полидисперсности 1.00–1.02.

Полученные результаты позволяют сделать вывод о возможности использования синтезированных суспензий для иммунологических исследований.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Gruder E.H. // Fish Oils: their Chemistry, Technology, Stability, Nutritional Properties and Uses / Ed. by Stansby M.E. Connecticut: the AVI Publ. Comp., 1967.
- Раднаева Л.Д., Пестерева О.В., Чиркина Т.Ф., Аверина Е.С., Бодоев Н.В. // Химия в интересах устойчивого развития. 1999. № 7. С. 713.
- Аверина Е.С. Автореф. дис. ... канд. хим. наук. М.: ИНЭОС РАН, 2003.
- Шенфельд Н. Поверхностно-активные вещества на основе оксида этилена. М.: Химия, 1982.
- Uniform Latex Particles / Ed. by Bang L.B. Indianapolis: Seradyn Inc., 1984.
- Шинода К., Накагава Т., Тамамуси Б., Исемура Т. Коллоидные поверхностью-активные вещества. М.: Мир, 1966.

Polymers Based on Natural Triglycerides

E. S. Averina*, V. A. Vasnev**, L. D. Radnaeva*,***, I. A. Gritskova****, and N. V. Bodoev*

*Baikal Institute of Nature Management, Siberian Division, Russian Academy of Sciences,
ul. Sakh'yanovoi 6, Ulan-Ude, 670041 Buryat Republic, Russia

**Nesmeyanov Institute of Organoelement Compounds, Russian Academy of Sciences,
ul. Vavilova 28, Moscow, 119991 Russia

***Buryat State University,
ul. Smolina 24a, Ulan-Ude, 670000 Buryat Republic, Russia

****Lomonosov State Academy of Fine Chemical Technology,
pr. Vernadskogo 86, Moscow, 117571 Russia

Abstract—Copolymers of naturally occurring unsaturated triacylglycerides (the Baikal seal fat) and methyl methacrylate, copolymers of carboxylic acids isolated from this fat and methyl methacrylate, and esters of the same fatty acids and poly(ethylene glycols) with various molecular masses were synthesized.