

СИНТЕЗ ПОЛИЭТИЛГЛИОКСИЛАТА, ЕГО ОЧИСТКА И ИДЕНТИФИКАЦИЯ

А.В. Павленко, В.В. Ботвин, А.Д. Латыпов

Научный руководитель: профессор, д.х.н. А.Г. Филимошкин

Национальный исследовательский Томский государственный университет,

Россия, г. Томск, ул. Аркадия Иванова, 49, 634028

E-mail: asdjr@mail.ru

SYNTHESIS OF POLYETHYLGLOXYLATE, ITS PURIFICATION AND IDENTIFICATION

A.V. Pavlenko, V.V. Botvin, A.D. Latypov

Scientific Supervisor: Prof., Dr. A.G. Filimoshkin

Tomsk State University, Russia, Tomsk, Arkadi Ivanov str., 49, 634028

E-mail: asdjr@mail.ru

***Abstract.** This research is devoted to synthesis of polyethylglyoxylate (PEtG) by anionic polymerization. The structure and molecular weight characteristic of PEtG are studied by IR-spectroscopy and gel-permeation chromatography. Obtained PEtG had a low value of M_w because of presence of oligomeric ethylglyoxylate which lead to the termination of growing polymer.*

Введение. Полимеры, полученные из альдегидов как катионной, так и анионной полимеризацией, имеют структуру полиацеталей. Среди функциональных замещенных полиальдегидов особый интерес представляют полиалкилглиоксилаты как малоизученный класс биоразлагаемых полимеров. Этилглиоксилат (ЭтГ) – вещество, активно используемое в органическом синтезе, в частности, как мономер для получения высокомолекулярного полиэтилглиоксилата (ПЭтГ) методом ионной полимеризации. По завершении синтеза ПЭтГ должен быть стабилизирован введением ограничителей цепи для образования термически стабильного продукта, который без устойчивых концевых групп разлагается даже при комнатной температуре [1, 2].

ПЭтГ применяют как компонент моющих средств и в качестве комплексообразующего агента, которым можно заменить токсичный триполифосфат натрия. Также ПЭтГ может быть помещен в организм человека как компонент медицинского изделия, так как при деградации он разлагается на нетоксичные промежуточные продукты: глиоксальевую кислоту и этанол. Другая перспективная область применения ПЭтГ – использовании его как полимерной матрицы для контролируемого высвобождения лекарственных форм [3].

К сожалению, широкое применение ПЭтГ сильно ограничено из-за низкой молекулярной массы синтезированных полимеров, что связано с особыми требованиями к чистоте исходных мономеров. Так, даже в свежеперегнанном ЭГ присутствуют примеси его олигомеров, которые влияют на процесс полимеризации [3]. В связи с этим, поиск способов получения ПЭтГ с контролируемыми свойствами является актуальной задачей. Целью настоящей работы являлось получение полиэтилглиоксилата с высокой молекулярной массой и его идентификация серией физико-химических методов.

Материалы и методы исследования. ПЭтГ получали методом анионной полимеризации. Предварительно проводили очистку растворителя и инициатора. Дихлорметан кипятили с фосфорным

ангидридом с последующей перегонкой. Триэтиламин перегоняли над КОН. Раствор ЭтГ в толуоле (50 масс. %) нагревали при пониженном давлении для удаления растворителя. Для очистки ЭтГ от олигомеров его деполимеризовали над фосфорным ангидридом при 110 °С и 50 мбар. Исходный и очищенный ЭтГ анализировали методами ГХ/МС и ЯМР ¹Н-спектроскопии. Полимеризацию очищенного ЭтГ проводили в среде дихлорметана при -20 °С в атмосфере N₂ в присутствии триэтиламина в качестве инициатора. Через 1 час в систему вносили фенилизоцианат для обрыва цепи и дибутилдилаурат олова в качестве катализатора.

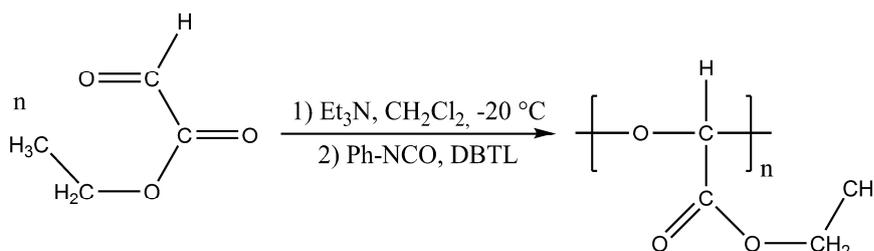


Рис. 1. Схема полимеризации ЭтГ

Полученный ПЭтГ высаживали в гексан. Далее полимер сушили в вакууме при 30 °С в течение 48 часов и затем анализировали методами ГПХ и ЯМР ¹Н-спектроскопии.

Результаты. На рисунке 2 представлен ЯМР ¹Н спектр ЭтГ, полученного в процессе деполимеризации.

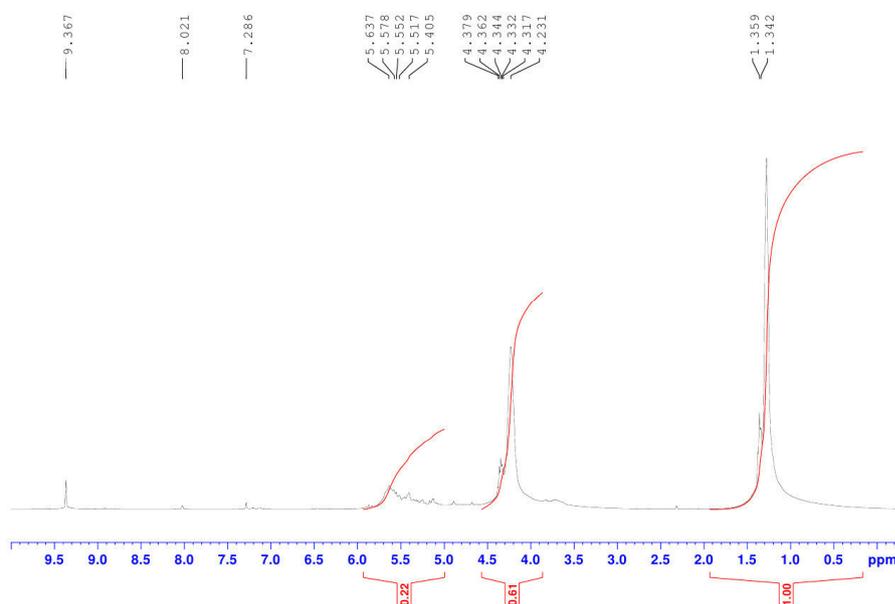


Рис. 2. ЯМР ¹Н спектр ЭтГ

ЯМР спектр содержит сигналы протонов метильной группы в области 1,2-1,3 ppm, сигналы протонов метиленовой группы в области 4,2-4,3 ppm, а также сигнал протона карбонильной группы в области 9,4 ppm, относящиеся к мономерному ЭтГ. Кроме того, в спектре присутствуют сигналы 1,3-1,4 ppm и 4,3-4,4 ppm с низкой интенсивностью, которые соответствуют олигомерам ЭтГ.

В ходе анионной полимеризации получен вязкий продукт желтого цвета. На рисунке 3 представлен ИК-спектр пересаженного и высушенного в вакууме ПЭтГ.

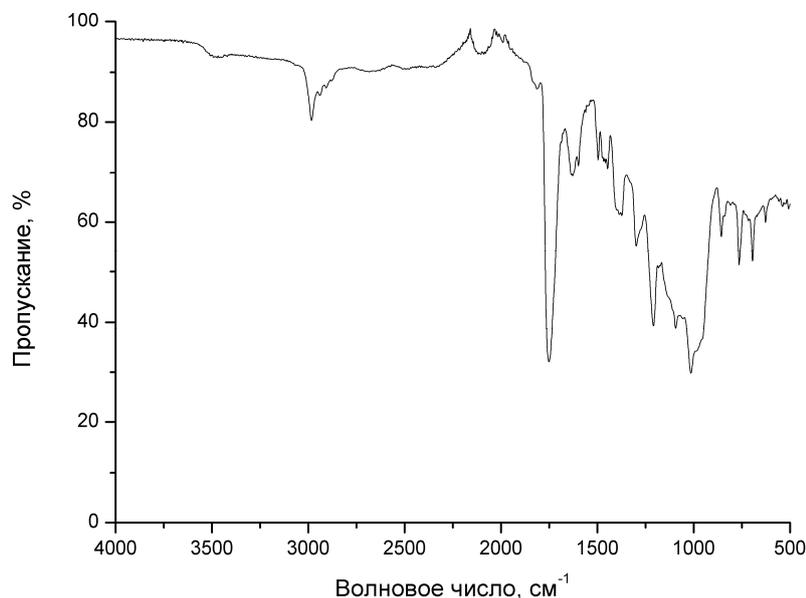


Рис. 3. ИК спектр ПЭтГ

В ИК-спектре ПЭтГ присутствуют полосы поглощения в области 3000-2900 cm^{-1} , соответствующие колебаниям связей С–Н в метильной и метиленовой группах, полоса поглощения при 1760 cm^{-1} , относящаяся к колебаниям карбонильной группы и набор полос в области 1200-1050 cm^{-1} , относящихся к сложноэфирной группе. Результаты ГПХ показали, что синтезированный ПЭтГ имеет среднемассовую молекулярную массу 1400 г/моль и полидисперсность, равную 1,4. Низкое значение молекулярной массы ПЭтГ обусловлено недостаточной чистотой исходного мономера, который из-за своей высокой реакционной способности склонен к образованию олигомеров, приводящих к обрыву растущей цепи полимера.

Заключение. В ходе работы синтезирован полиэтилглиоксилат методом анионной полимеризации в растворе. Полученный образец имеет низкое значение среднемассовой молекулярной массы, что связано с наличием примесей в исходном этилглиоксилате, образующихся вследствие олигомеризации мономера.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Belloncle B. Study of the in vitro degradation of poly(ethyl glyoxylate) // Polymer Degradation and Stability. – 2008. – V. 93. – P. 1151–1157.
2. Burel F. Synthesis and characterization of poly(ethyl glyoxylate) – a new potentially biodegradable polymer // e-Polymers. – 2003. – V. 38. – P. 4959-4964.
3. Fan B. Polyglyoxylates: A Versatile Class of Triggerable Self-Immolative Polymers from Readily Accessible Monomers // JACS. – 2014. – V. 136. – P. 10116–10123.