



УКРАЇНА

(19) UA (11) 67354 (13) U  
(51) МПК (2012.01)  
C08F 6/00

ДЕРЖАВНА СЛУЖБА  
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ  
ВЛАСНОСТІ  
УКРАЇНИ

## ОПИС ДО ПАТЕНТУ НА КОРИСНУ МОДЕЛЬ

видається під  
відповідальність  
власника  
патенту

### (54) ВОДОРОЗЧИННИЙ ЛІНІЙНИЙ ГЕТЕРОЛАНЦЮГОВИЙ ДИПОЛІМЕР

1

(21) u201113857

(22) 24.11.2011

(24) 10.02.2012

(46) 10.02.2012, Бюл. № 3, 2012 р.

(72) ЖЕЛДАК ЛЮДМИЛА ДМИТРІВНА

(73) ЖЕЛДАК ЛЮДМИЛА ДМИТРІВНА

(57) 1. Водорозчинний лінійний гетероланцюговий диполімер загальної формули  $(-CH_2-CR_1R_2)_n-(R_4-NHCO-R_5-NHCO-R_4)_m$  де:

R<sub>1</sub> - може бути атомом водню або алкільним радикалом CH<sub>3</sub>,

R<sub>2</sub> - може бути COOH, CONH<sub>2</sub>, (CH<sub>3</sub>)-COOH залежно від виду вінілового мономера,

R<sub>3</sub> - це атом водню або OH групи, залежно від виду дивінілового мономера,

R<sub>4</sub> - може бути (CH<sub>2</sub>-CHR<sub>3</sub>) або (CH<sub>2</sub>-CHR<sub>3</sub>-CH<sub>2</sub>),

R<sub>5</sub> - може бути (CH<sub>2</sub>) або (CH(OH))<sub>2</sub>, залежно від виду дивінілового мономера,

2

m і n - співвідношення вінілового і дивінілового мономерів, при цьому співвідношення n/m знаходиться в межах від 10 до 100, при цьому ділянки ланцюга, в якому присутні амідні групи -CO-NH- з'єднані з подібними ділянками через Н - зв'язки між амідними та карбоксильними групами.

2. Водорозчинний лінійний гетероланцюговий диполімер за п. 1, який **відрізняється** тим, що вінілові мономері вибрані з групи етиленкарбонової кислоти CH<sub>2</sub>=CH-COOH, або її похідних (метакрилова кислота (2-метилпропенова кислота) CH<sub>2</sub>=C(CH<sub>3</sub>)-COOH, та акриламід (CH<sub>2</sub>=CH-CO-NH<sub>2</sub>), або метилметакрилат (CH<sub>2</sub>=C(CH<sub>3</sub>)-COOCH<sub>3</sub>).

3. Водорозчинний лінійний гетероланцюговий диполімер за п. 1, який **відрізняється** тим, що дивінілові мономері вибрані з групи NN'-діалілтартардіамід (ДАТД) - CH<sub>2</sub>=CH-CH<sub>2</sub>-NH-CO-CH(OH)-CH(OH)-CO-NH-CH<sub>2</sub>-CH=CH<sub>2</sub>, BISAM (C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>-CO-NH-CH<sub>2</sub>-CO-NH-C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>).

Корисна модель належить до хімії високомолекулярних сполук, а саме до синтетичних високомолекулярних сполук, ланцюг яких може бути гідрофільною 3D матрицею, яка виникає за рахунок Н-зв'язків, що виникають між амідними та карбоксильними групами поліамідів, та забезпечують можливість утримання водного середовища.

Серед розмаїття полімерних систем виділяються сітчасті, або зшиті, полімери, ланцюги яких сполучені між собою ковалентними зв'язками з утворенням єдиної просторової структури - полімерної сітки. Характерними властивостями сітчастих полімерів є відсутність в'язкотекучого стану і невелика розчинність у будь-яких розчинниках. Набряклі в розчиннику сітчасті полімери називають гелями.

Але унікальні властивості групи полімерів, що забезпечують можливість утримання водного середовища і надзвичайна чутливість до зовнішніх умов (рН, складу розчинника, температури) викликають інтерес дослідників. Створення мембран з

регульованою проникністю, носіїв лікарських препаратів і їх спрямований транспорт, нові філери, розробка нових типів робіт, вирощування рослин в поживних рідинах - усе це можливо завдяки винятковим властивостям таких речовин.

Нині виробляють і використовують досить багато речовин на основі поперечно-зшитого поліакриламід, отриманих зазвичай з наступних компонентів - акриламід і метилен-біс-акриламід, в якому лінійні ланцюги поліакриламід як карбоаніюгового гомополімеру між собою з'єднані метилен-біс-акриламідом міцними ковалентними зв'язками тобто поперечно зшиті метилен-біс-акриламідом з утворенням тривимірної сітки, осередками якої утримується вода, це хімічно стійкі речовини, з невеликою розчинністю та з невеликими значеннями набухання в звичайних умовах.

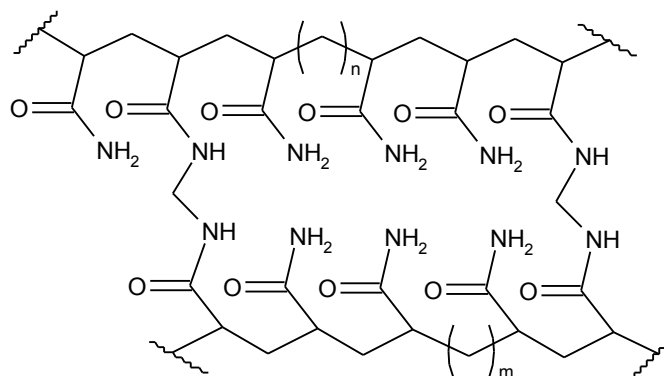
Внаслідок особливостей будови ці сполуки носять стійкий характер (оскільки їх тривимірні сітка заснована на міцних ковалентних зв'язках).

(13) U

(11) 67354

(19) UA

Наприклад (патент RU № 2301814):



У результаті можна зробити висновок, що висока поперечна зшивка кросс-лінкером 3-х мірної сітки гомоцептного поліакриламиду обмежує набухання та текучість в розчинах та веде до такої негативної властивості, як тиксотропність. В результаті ці речовини мають загальні властивості: набрякає тільки протягом 80-100 годин при високих температурах (патент RU № 2301814), що вказує на попереки-попереки зшитий поліакриламід з розгалуженою структурою.

Такі властивості полімерів, як розчинність, здатність до грузлого плинну, стабільність, висока чутливість до утворення ковалентних хімічних зв'язків між макромолекулами (так зване зшивання).

Розчинність полімерів, як і хімічна стійкість, залежить від особливостей будови, наявності розгалужень, поперечних зшивань, довжини макромолекули і інших фактів.

Відомий водорозчинний поперечний зшитий диполімер целюлоза, що має об'ємну тривимірну структуру, сформовану з використанням акриламиду або акрилату зшитих через дивініловий мономер, що застосовується у складі композиції, що містить воду і групу солей (патент US №4051086).

Верхня межа міри набрякання відомого водорозчинного поперечно зшитого диполімеру обмежена невисокими значеннями, окрім цього жорстко зв'язана і об'ємна структура обмежує його плинність. Співполімер характеризує тривала хімічна стійкість, що у ряді практичних випадків небажано.

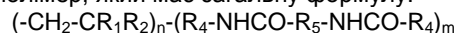
Відомий водорозчинний поперечний зшитий диполімер, що має об'ємну тривимірну структуру (патент JP №6227328), сформовану на основі акрилату амонію і зшиваючого агента.

Верхня межа міри набрякання відомого водорозчинного поперечно зшитого диполімеру обмежена невисокими значеннями, окрім цього жорстко зв'язана і об'ємна структура обмежує його плинність. Сополімер характеризує тривала хімічна стійкість, що у ряді практичних випадків є небажано.

В основу корисної моделі поставлена задача - створення водорозчинного лінійного гетероланцюгового диполімеру за рахунок малоенергетичних зв'язків мономерів, що його утворюють, який є гід-

рофільною 3D матрицею, що утримує водне середовище, та надає йому водорозчинність, збільшує текучість, та знижує його хімічну стійкість.

Для вирішення поставленої задачі запропоновано водорозчинний лінійний гетероланцюговий диполімер, який має загальну формулу:



де:

$R_1$  - може бути атомом водню або алкільним радикалом  $CH_3$ ,

$R_2$  - може бути  $COOH$ ,  $CONH_2$ ,  $(CH_3)-COOH$  залежно від виду вінілового мономера,

$R_3$  - це атом водню або  $OH$  групи, залежно від виду дивінілового мономера,

$R_4$  - може бути  $(CH_2-CHR_3)$  або  $(CH_2-CHR_3-CH_2)$ ,

$R_5$  - може бути  $(CH_2)$  або  $(CH(OH))_2$ , залежно від виду дивінілового мономера,

$m$  і  $n$  - співвідношення вінілового і дивінілового мономерів, при цьому співвідношення  $n/m$  знаходиться в межах від 10 до 100, при цьому ділянки ланцюга, в якому присутні амідні групи  $-CO-NH-$ , з'єднані з подібними ділянками через Н-зв'язки між амідними та карбоксильними групами.

Така речовина належить до полімеру нової структури, який можна віднести до водорозчинних диполімерів, які можна отримати шляхом співполімеризації вінілових мономерів групи етилен карбонової кислоти  $CH_2=CH-COOH$ , та її похідних (метакрилова кислота (2-метилпропенова кислота)  $CH_2=C(CH_3)-COOH$ , акриламід  $(CH_2=CH-CO-NH_2)$ , метилметакрилат  $(CH_2=C(CH_3)-COOCH_3$ , та дивінілових мономерів, що мають у своєму складі амідні групи  $(-CO-NH-)$   $NN'$ -діалілтартардіамід (ДАТД)  $-CH_2=CH-CH_2-NH-CO-CH(OH)-CH(OH)-CO-NH-CH_2-CH=CH_2$ , BISAM  $(C_2H_3-CO-NH-CH_2-CO-NH-C_2H_3)$  в лінійний диполімер. Після сополімеризації внаслідок отримання основним ланцюгом амідних груп  $-CO-NH-$  гомополімер набуває структури гетерополімера (поліаміду), з іншими фізико-хімічними властивостями.

Поліаміди - гетероцепні полімери, де в основному ланцюгу макромолекули є присутніми амідні групи  $-CO-NH-$ . Карбоцепні полімери з боковими амідними групами  $-CO-NH_2$ , наприклад поліакриламід, не відносять к поліамідам.

Амідна ланка молекули унікальна за своїми структурними властивостями і по властивих йому міжмолекулярних взаємодіях. Завдяки гібридизації атомів азоту, вуглецю і водню в аміногрупі, ця ланка є практично плоскою. Що ще важливіше, водень, сполучений з атомом азоту, і атом кисню в карбонільній групі здатні до утворення сильного водневого зв'язку.

Крім того, у зазначеної речовини не виникає поперек-поперек зшити сітки полімеру. Таким чином, макромолекула речовини є гідрофільною 3D матрицю, що виникає за рахунок Н-зв'язків між амідними та карбоксильними групами поліаміду, яка затримує водне середовище.

Н-зв'язки приблизно в 20 разів менш міцні, ніж ковалентні. На відміну від звичайних хімічних зв'язків, Н-зв'язок з'являється не в результаті одноступінного синтезу з використанням радикального зшиваючого агента, а виникає у відповідних штучно створених умовах.

Відмінна риса Н-зв'язків - порівняно низька міцність, її енергія майже на порядок нижче енергії, наприклад, ковалентного хімічного зв'язку.

Саме ці зв'язки забезпечують велике набухання, та водорозчинність зазначеної речовини.

В окремих варіантах реалізації водорозчинного лінійного гетероланцюгового диполімеру вінілової мономери вибрані з групи етиленкарбонової кислоти  $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{COOH}$ , або її похідних (метакрилова кислота (2-метилпропенова кислота)  $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{COOH}$ ,

та акриламід ( $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CO}-\text{NH}_2$ ),

або метилметакрилат ( $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{COOCH}_3$ )

Застосування зазначених особливостей в диполімері додатково підвищує набухання цільової речовини.

В окремих варіантах реалізації водорозчинного лінійного гетероланцюгового диполімеру дивінілові мономери вибрані з групи  $\text{NN}'$ -діалілтартардіамід (ДАТД) -  $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{NH}-\text{CO}-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}(\text{OH})-\text{CO}-\text{NH}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$ , BISAM ( $\text{C}_2\text{H}_3-\text{CO}-\text{NH}-\text{CH}_2-\text{CO}-\text{NH}-\text{C}_2\text{H}_3$ ).

Застосування зазначених особливостей в диполімері додатково підвищує розчинність цільової речовини.

Водорозчинний лінійний гетероланцюговий диполімер ілюструється прикладами. На кресленні графічно зображено в загальному вигляді структуру водорозчинного лінійного гетероланцюгового диполімеру із зазначенням Н-зв'язків між амідними та карбоксильними групами.

Речовини зазначеної структури в загальному вигляді отримують шляхом двоступеневої полімеризації в водному середовищі з ініціаторами полімеризації. Як ініціатори першого ступеня полімеризації можуть бути використані такі речовини:

Тетраметилетилендіамін (ТМЕД)  $\text{C}_6\text{H}_{16}\text{N}_2$ - $(\text{CH}_3)_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{N}(\text{CH}_3)_2$ ,

Диметиламінопропіонітрил (ДМАПН)  $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{N}_2$ - $(\text{CH}_3)_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CN}$ ,

Персульфат амонію (ПС)  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$

6,7-Диметил-9-(D-1-рибітил-ізоаллоксазін (рибофлавін)  $\text{C}_{17}\text{H}_{20}\text{N}_4\text{O}_6$

#### Приклад 1

Цільовий диполімер на основі метакрилової кислоти і BISAM отримували шляхом двоступінчатої полімеризації у водному середовищі з ініціаторами полімеризації. Полімеризацію проводили за наступною схемою.

Для отримання 100 мл розчину, що містить 5 вагових відсотків поліметакрилової кислоти, використали 5 мл метакрилової кислоти (МАК), як дивініловий мономер брали BISAM 0,09 г з розрахунку 1 ланка на 100 ланок поліметакрилової кислоти. Додавали водний розчин персульфату амонію (ПС) (0,5 г) і невелику кількість диметиламінопропіонітрилу (ДМАПН). Отриману суміш перемішували, залишали на 45 хв. Після чого первинно синтезований напівпродукт виймали із склянки та подрібнювали.

Відмивали напівпродукт дистильованою водою, після здійснювали гомогенізацію напівпродукту механічним шляхом (під ультрафіолетовою лампою), вносячи по краплях водний розчин рибофлавіну, - таким чином відбувався другий ступінь полімеризації.

#### Приклад 2

Цільовий диполімер на основі акрилової кислоти і ДАТД отримували шляхом двоступінчатої полімеризації у водному середовищі з ініціаторами полімеризації.

Для отримання 100 мл розчину, що містить 5 вагових відсотків акрилової кислоти, використали 5 мл акрилової кислоти (АК), як дивініловий мономер брали  $\text{NN}'$ -діалілтартардіамід (ДАТД) 0,65 г з розрахунку 1 ланка на 80 ланок акрилової кислоти. Додавали водний розчин персульфату амонію (ПС) (0,5 г), і невелику кількість диметиламінопропіонітрилу (ДМАПН). Отриману суміш перемішували, залишали на 45 хв. при кімнатній температурі. Після чого первинно синтезований напівпродукт виймали із склянки, та подрібнювали.

Відмивали напівпродукт в дистильованій воді, після здійснювали гомогенізацію механічним шляхом (під ультрафіолетовою лампою), вносячи по краплях водний розчин рибофлавіну, - в зазначених умовах відбувався другий ступінь полімеризації.

#### Приклад 3

Цільовий диполімер на основі акриламідів і BISAM отримували шляхом двоступінчатої полімеризації у водному середовищі з ініціаторами полімеризації.

Для отримання 100 мл розчину, що містить 4 вагові відсотки акриламідів, використали 4 гр. акриламідів (АА), як дивініловий мономер брали BISAM 0,08 г з розрахунку 1 ланка на 50 ланок акриламідів. Додавали водний розчин персульфату амонію (ПС) (0,5 г) і невелику кількість диметиламінопропіонітрилу (ДМАПН). Отриману суміш перемішували, залишали на 45 хв. Після чого первинно синтезований напівпродукт виймали із склянки, та подрібнювали.

Відмивали напівпродукт в дистильованій воді, після робили гомогенізацію механічним шляхом (під ультрафіолетовою лампою), вносячи по краплях водний розчин рибофлавіну, - в зазначених умовах відбувався другий ступінь полімеризації.

