

СИНТЕЗ ГРАФТ-СОПОЛИМЕРОВ НА ОСНОВЕ ПЕКТИНА С СИНТЕТИЧЕСКИМИ ФРАГМЕНТАМИ ВИНИЛОВЫХ МОНОМЕРОВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ИНИЦИИРУЮЩЕЙ СИСТЕМЫ ТРИЭТИЛБОР–КИСЛОРОД

В.В. Продаевич, Н.Б. Валетова, А.В. Митин, Л.Л. Семеньева
*Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского,
г. Нижний Новгород, Россия*

Исследование триалкилборана как компонента иницирующей системы с кислородом было проведено на примере привитой полимеризации звеньев сополимеров алкил(мет)акрилат-винилбутиловый эфир на полисахарид пектин. В кипящую смесь водного раствора пектина в винилбутиловом эфире вводили аминный комплекс триэтилбор-гексаметилендиамин, после чего компенсационным методом вводили раствор активного мономера – алкил(мет)акрилата, содержащий метакриловую кислоту для выделения триэтилбора из комплекса. В результате синтеза из смеси, содержащей бутилакрилат, образовались три несмешивающиеся части: органическая, водная и между ними не растворяющаяся ни в одной из фаз «губка». В случае с метилметакрилатом в смеси образовались только две части: органическая и водная. Водорастворимые и органические полимеры сушили в условиях вакуумирования до постоянного веса при $T = 20\text{--}25\text{ }^{\circ}\text{C}$. Гравиметрический анализ показал, что «губка» представляет из себя смесь водорастворимых и органических полимеров в соотношении 50:50. Для этого высушенные полимеры были растворены поочередно в воде и винилбутиловом эфире. Из водной фазы синтезов выделены графт-сополимеры пектин-метилметакрилат-винилбутиловый эфир и пектин-бутилакрилат-винилбутиловый эфир соответственно введенному акрилату. В сравнении с исходным пектином молекулярная масса водорастворимой фракции значительно возросла. Сопоставление ИК-спектра графт-сополимера пектин-метилметакрилат-винилбутиловый эфир с ИК-спектрами пектина и ИК-спектром пектин-метилметакрилат свидетельствует о том, что для нового полимерного образца наблюдаются все полосы, характерные для пектина, полиметилметакрилата и поливинилбутилового эфира. Лиофильно высушенные образцы пектина и графт-сополимера пектин-метилметакрилат-винилбутиловый эфир были исследованы с помощью сканирующей электронной микроскопии. Сравнительный анализ показал изменение структуры волокон пектина в результате его сополимеризации с сополимером метилметакрилат-винилбутиловый эфир. Полученные данные являются подтверждением присоединения синтетических полимеров алкил(мет)акрилат-винилбутиловый эфир на основу пектиновой макромолекулы. Новые вещества представляют собой полимерные молекулы, содержащие природные и синтетические фрагменты, обладающие упорядоченной структурой. Такие соединения перспективны в качестве основы для ранозаживляющих покрытий.

Ключевые слова: пектин, бутилакрилат, метилметакрилат, винилбутиловый эфир, триэтилбор, молекулярно-массовые параметры, привитые сополимеры

Введение

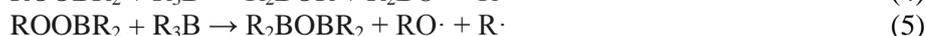
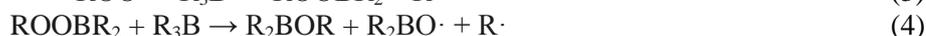
В последние десятилетия гидрогели играют ключевую роль в регенеративной медицине. Они используются для перевязки и заживления ран, как скаффолды в тканевой инженерии, для лечения травм и заболеваний, препятствуют распространению инфекции и предупреждают образование рубцов. Гидрогели представляют собой трехмерные гидрофильные нерастворимые в воде полимерные сети, которые обладают механическими свойствами, присущими твердым телам, способны поглощать и удерживать в своей структуре большое количество воды или физиологической жидкости [1]. Природные биоматериалы, такие как коллаген, желатин, гиалуроновая кислота, ламинин и различные полисахариды, используемые для создания ранозаживляющих материалов, демонстрируют множество очевидных преимуществ, в том числе для имитации внеклеточного матрикса [2]. Исследования пектинов в этом направлении также описаны в литературе

[3–7]. Однако данные материалы часто обладают не подходящими механическими свойствами и подвергаются быстрой деградации при эксплуатации [5, 8–13]. Внедрение синтетических компонентов в структуру природного полимера позволяет контролировать механические свойства полученных гидрогелей, увеличивать их прочность и упорядоченность молекулярной структуры. Обычно синтетические добавки включают полиэтиленгликоль, поливиниловый спирт, акрилатные полимеры и их сополимеры [14].

Пектин представляет собой уникальный универсальный полисахарид, химические и биологические свойства которого обуславливают многочисленные перспективные применения, далеко выходящие за рамки его использования в качестве желирующего агента и загустителя в пищевой промышленности и производстве напитков. Пектин обладает высокой проницаемостью для влаги и воздуха. Молекулы воды могут адсорбироваться на пектиновой пленке благодаря образованию водородной связи между гидроксильными группами полимеров. Гелеобразование пектина происходит за счет водородных связей между недиссоциированными карбоксильными группами и вторичными спиртовыми группами, а также благодаря гидрофобным взаимодействиям между метильными эфирными группами [14].

Целью данной работы является синтез графт-сополимеров на основе пектина с прививкой сополимеров акрилат – винилбутиловый эфир (ВБЭ) с использованием иницирующей системы триэтилбор – кислород. Выбор был сделан на основании того, что хорошо известны данные об использовании сополимеров акрилатов в медицинской практике. Композитные материалы с включением акрилатов широко используют в медицине, в частности в стоматологии, для искусственных челюстей и зубов, для пломбирования [15], изготовления протезов и контактных линз, искусственных хрусталиков [16]. Сополимеры природных полимеров с акрилатами (гиалуроновой кислоты [17, 18], коллагена [19, 20]) уже не одно десятилетие используют как филлеры в косметологии. В последние годы появились публикации о получении материалов для регенеративной медицины на основе сополимеров акрилатов различной природы и природных полимеров [21, 22].

Структурные особенности полученных полимеров были проанализированы с помощью комплекса методов, включая ИК-спектроскопию, гель-проникающую хроматографию (ГПХ), сканирующую электронную микроскопию (СЭМ). Модификации пектина введением синтетических добавок проводили с использованием борорганического инициатора. Способность боралкилов окисляться кислородом воздуха с образованием алкильных, алкоксильных, бороксильных и пероксидных радикалов позволяет использовать их в качестве инициаторов полимеризации для получения привитых и блок-сополимеров. Автоокисление триэтилбора остатками кислорода в реакционной смеси проходит достаточно быстро (схемы (1)–(5)). Образующиеся при этом алкильные и алкоксильные радикалы иницируют радикальную прививку на пектин. Кроме того, возможен рост цепи по механизму обратимого ингибирования за счет стабильного бороксильного радикала [14, 23].



Экспериментальная часть

В работе были использованы свежеперегранные мономеры, которые очищали вакуумной пергонкой. Коммерческие мономеры метилметакрилат (ММА), бутилакрилат (БА) предварительно были очищены от стабилизатора многократным промыванием 10%-ным раствором щелочи до обесцвечивания водной фазы, а затем дистиллированной водой до нейтральной среды. После этого они были высушены над безводным хлористым кальцием. Коммерческий яблочный пектин «Пудовъ» использовали без дополнительной очистки.

Синтез осуществляли следующим образом: водный раствор пектина (2 масс. %) при перемешивании на магнитной мешалке и нагреве до 60 °С смешивали с ВБЭ в соотношении 1:3 и нагревали смесь при перемешивании до кипения. Затем вводили аминный комплекс триэтилбор-

Органическая химия

гексаметлендиамин (ТЭБ·ГМДА), дозировали раствор активного мономера, содержащий метакриловую кислоту (МАК), в течение 20 мин. Колбу охлаждали до 0 °С. Разделяли несмешивающиеся части полученной смеси. Непрореагировавшие мономеры из органической (верхней) части откачивали при пониженном давлении (до 0,5 мм рт. ст.). Водорастворимые полимеры сушили в условиях вакуумирования до постоянного веса при $T = 20\text{--}25$ °С.

В случае синтеза с участием БА реакционная смесь имела нерастворимую ни в органической, ни в водной части «губку». Для выделения из нее полимеров длительно, в течение нескольких суток, выдерживали «губку» сначала в воде для отделения сополимера с большим содержанием пектина, а затем остаток длительно растворяли в винилбутиловом эфире для выделения сополимера с большим содержанием синтетического фрагмента.

Регистрацию ИК-спектров проводили на ИК-Фурье спектрофотометре Shimadzu FTIR-8400S в кюветах KBr с длиной оптического пути 0,26 мм в растворе хлороформа. Диапазон волновых чисел составляет $5500\text{--}550$ см^{-1} , погрешность в определении не превышала $\pm 0,05$ см^{-1} . Состав сополимера определяли с применением градуировочного графика по площади характеристического пика. В качестве аналитической полосы была выбрана полоса при 1726 см^{-1} для карбонильной группы (доля акрилата). Градуировочный график в координатах интенсивность поглощения (оптическая плотность) – концентрация (рис. 1) построен по поглощению раствора полиметилметакрилата (ПММА). Для его построения интегрировали спектры растворов ПММА в хлороформе точно известной концентрации (0,25–1,00 % ПММА). Интенсивность поглощения определяли методом «базовой линии» [24, 25]. Погрешность определения концентрации фрагментов в сополимере составила ± 5 %.

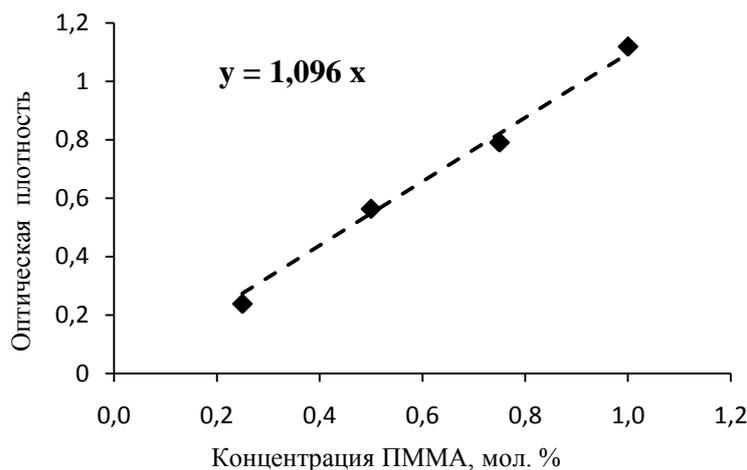


Рис. 1. Градуировочный график для определения состава сополимеров методом ИК-спектроскопии с АМА

Пленки водорастворимых полимеров готовили на пластинке отражения KBr. Спектры поглощения регистрировались с помощью спектрофотометра IR Prestige-21 (Shimadzu, Япония). Диапазон волновых чисел составляет $5500\text{--}550$ см^{-1} , погрешность в определении не превышала $\pm 0,05$ см^{-1} .

Определение молекулярно-массовых характеристик водорастворимых полимеров проводили методом ГПХ с применением высокоэффективного жидкостного хроматографа фирмы Shimadzu CTO20A/20AC (Япония) с программным модулем LC-Solutions-GPC. Разделение проводили на колонке Tosoh Bioscience TSKgel G3000SWx1 с диаметром пор 5 мкм, использовали низкотемпературный светорассеивающий детектор ELSD-LT II. Элюентом служил 0,5 М раствор уксусной кислоты. Скорость потока 0,8 мл/мин. Для калибровки применяли узкодисперсные образцы декстрана с диапазоном молекулярных масс (ММ) 1000–410000 Да (Fluca).

Исследование структуры полученного пектинового продукта проводили на СЭМ JSM-IT300 (JEOL Ltd, Japan) на базе ЦКП ННГУ. Визуализировали образцы пектина и лиофильно высушенные образцы графт-сополимеров.

Обсуждение результатов

В данной работе модификация пектина проведена путем привитой полимеризации на него звеньев сополимеров БА-ВБЭ и ММА-ВБЭ с участием инициатора на основе ТЭБ. Активные радикалы инициатора способствуют отрыву атома водорода от углеводородной цепи (рис. 2а) или гидроксильных фрагментов (рис. 2б) молекулы пектина с дальнейшим присоединением органических мономеров.

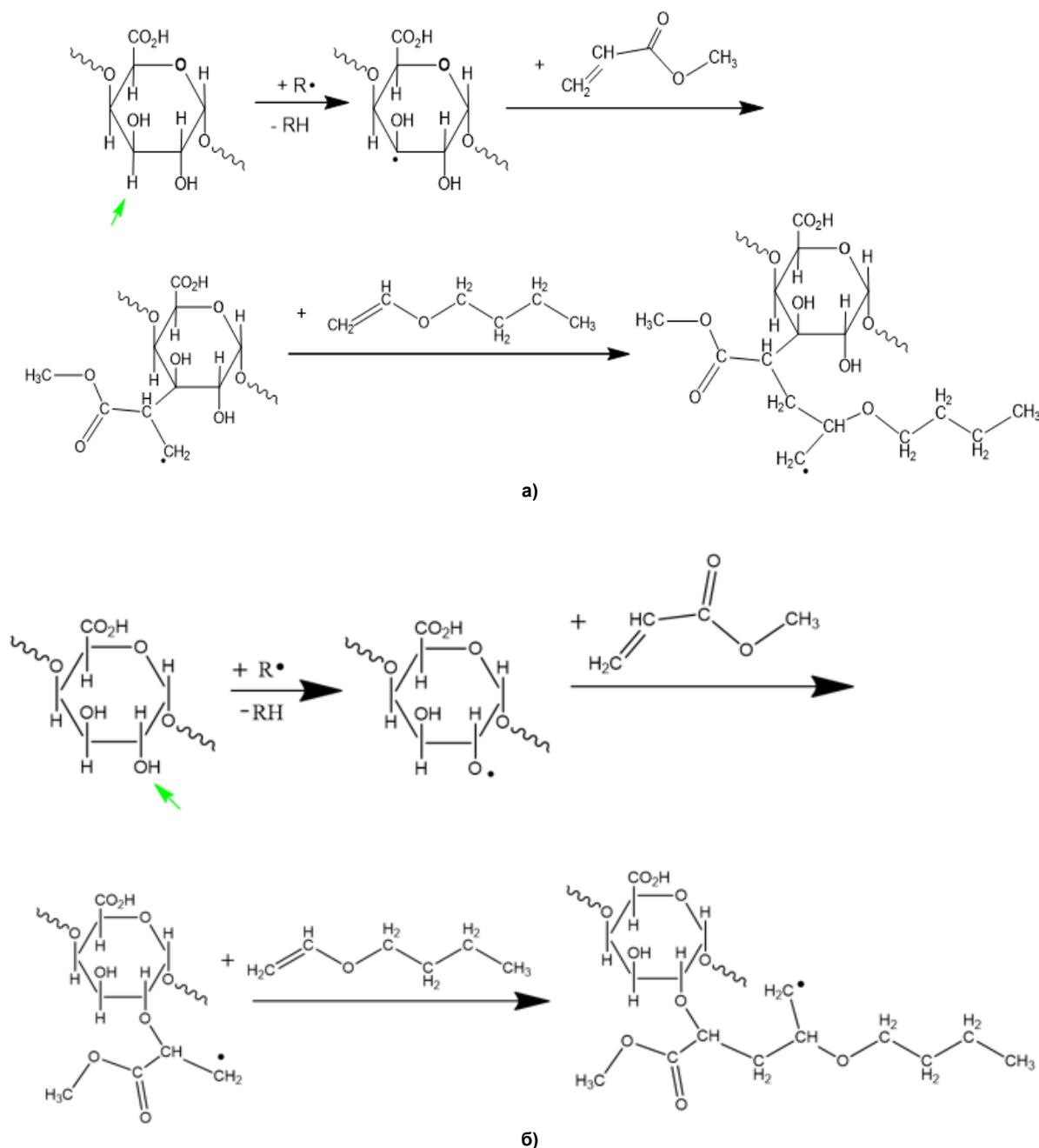


Рис. 2. Схема реакции графт-сополимеризации органических фрагментов на молекуле пектина с отрывом водородного радикала: а) от атомов углерода, б) от гидроксидных фрагментов

В результате синтеза сополимера из смеси с пектином «Пудовь», содержащей БА, образовались три несмешивающиеся части: органическая (1), водная (2) и между ними «губка» (3), несмешивающаяся ни с водной, ни с органической фазой (рис. 3а). В случае с ММА в смеси образовались только две части: органическая (1) и водная (2) (рис. 3б). «Губка» представляет собой смесь водорастворимых и органических полимеров в соотношении ~ 50:50. Для проведения ГПХ

Органическая химия

и ИК-анализов высушенные полимеры из 3 части были растворены поочередно в воде и ВБЭ. Выделенный при этом водорастворимый полимер из части 3 был проанализирован методом ГПХ (табл. 1, строка 2).

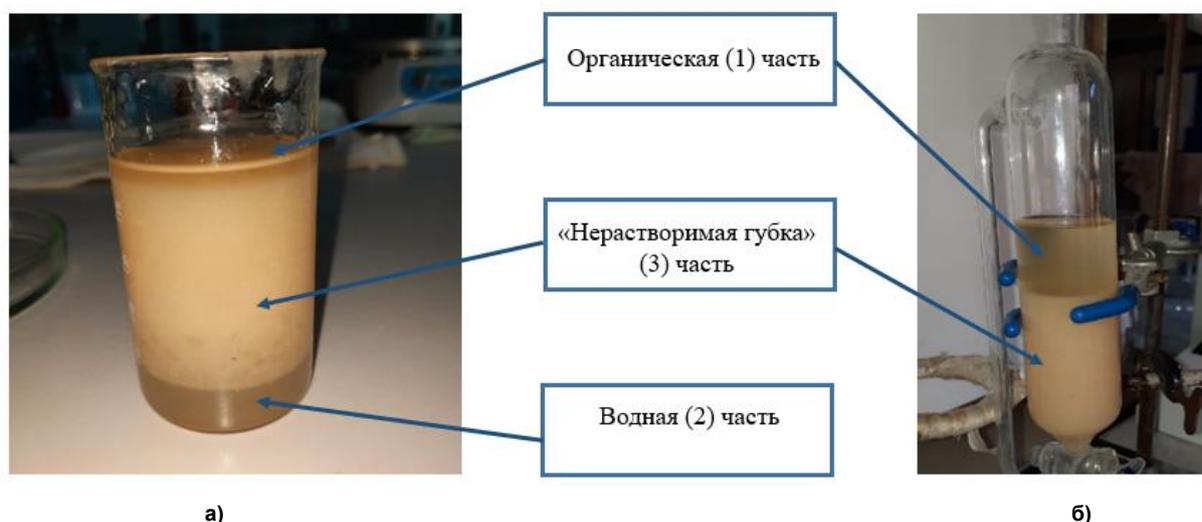


Рис. 3. Продукты, полученные в ходе синтеза: а) содержащий в составе БА, б) содержащий в составе ММА

Таблица 1

Результаты анализа молекулярно-массовых параметров полимеров

| № образца | Условия выделения из образца | M_w , кДа | M_w/M_n | Доля фракции, % |
|-----------|------------------------------------------------------------------|-------------|-----------|-----------------|
| 1 | Коммерческий яблочный пектин «Пудовь» | 9,0 | 1,0 | 3,3 |
| | | 2,3 | 1,1 | 39,6 |
| | | 0,5 | 1,3 | 57,0 |
| 2 | Графт-сополимер из водной части «губка» (пектин «Пудовь»-БА-ВБЭ) | 21,8 | 1,0 | 52,2 |
| | | 13,0 | 1,0 | 29,5 |
| | | 0,5 | 1,2 | 18,0 |
| 3 | Графт-сополимер из водной части пектин «Пудовь»-БА-ВБЭ | 21,9 | 1,0 | 34,2 |
| | | 13,0 | 1,0 | 5,4 |
| | | 0,5 | 1,2 | 60,4 |
| 4 | Графт-сополимер из водной части пектин «Пудовь»-ММА-ВБЭ | 21,1 | 1,0 | 7,7 |
| | | 10,7 | 1,0 | 52,9 |
| | | 0,5 | 1,4 | 39,4 |

Из представленных данных в табл. 1 (строка 2) видно, что произошли заметные изменения в молекулярно-массовых параметрах сополимера в сравнении с исходным пектином (строка 1): содержание низкомолекулярной фракции с $M_w \sim 0,5$ кДа значительно уменьшилось, а основная часть полимера (52,2 %) имеет ММ 21,8 кДа, а почти 30 % полимера имеет ММ 13,0 кДа. Это свидетельствует о том, что речь идет о графт-сополимере на пектин, причем, чтобы выделить этот полимер из «губки», понадобилось длительное выдерживание в избытке воды. Основная часть графт-сополимера, выделенного из водной части (табл. 1 строка 3) – это низкомолекулярный пектин с ММ с $M_w \sim 0,5$ кДа (60,4 %) и водорастворимый графт-сополимер с ММ 21,9 кДа (34,2 %) и 13 кДа (5,4 %).

Полимерный водорастворимый продукт при использовании в синтезе ММА и пектина «Пудовь» (табл. 1 строка 4) содержит две фракции с ММ 21,1 кДа (7,7 %) и ММ 10,7 кДа (52,9 %), при этом содержание фракции с ММ 0,5 кДа уменьшается в сравнении с исходным пектином.

Из органической фазы были выделены сополимеры ММА-ВБЭ и БА-ВБЭ равного состава синтетических фрагментов акрилата и ВБЭ, представляющие собой вязкую массу. Был проведен анализ методом ИК-спектроскопии, подтверждающий это (табл. 2).

Таблица 2

Данные о составе сополимеров

| № | Сополимер | Содержание звеньев активного мономера, моль. % по данным ИК |
|---|----------------------|-------------------------------------------------------------|
| 1 | БА-ВБЭ ¹ | 50 |
| 2 | БА-ВБЭ ² | 49 |
| 3 | ММА-ВБЭ ³ | 51 |

Примечание. 1 – сополимер, полученный ранее при сополимеризации акрилата с ВБЭ [15]; 2, 3 – сополимеры, полученные из пектинсодержащей смеси.

На основании этих данных в дальнейшем обсуждении мы допускаем, что привитой синтетический фрагмент графт-сополимеров также является сополимером АМА-ВБЭ. Сопоставление ИК-спектра графт-сополимера пектин-ММА-ВБЭ с ИК-спектрами пектина и ИК-спектром пектин-ММА свидетельствует о том, что для нового полимерного образца наблюдаются все полосы, характерные для пектина, ПММА и ПВБЭ (рис. 4), каждая из которых расположена в соответствующей области колебаний, представленных в табл. 3.

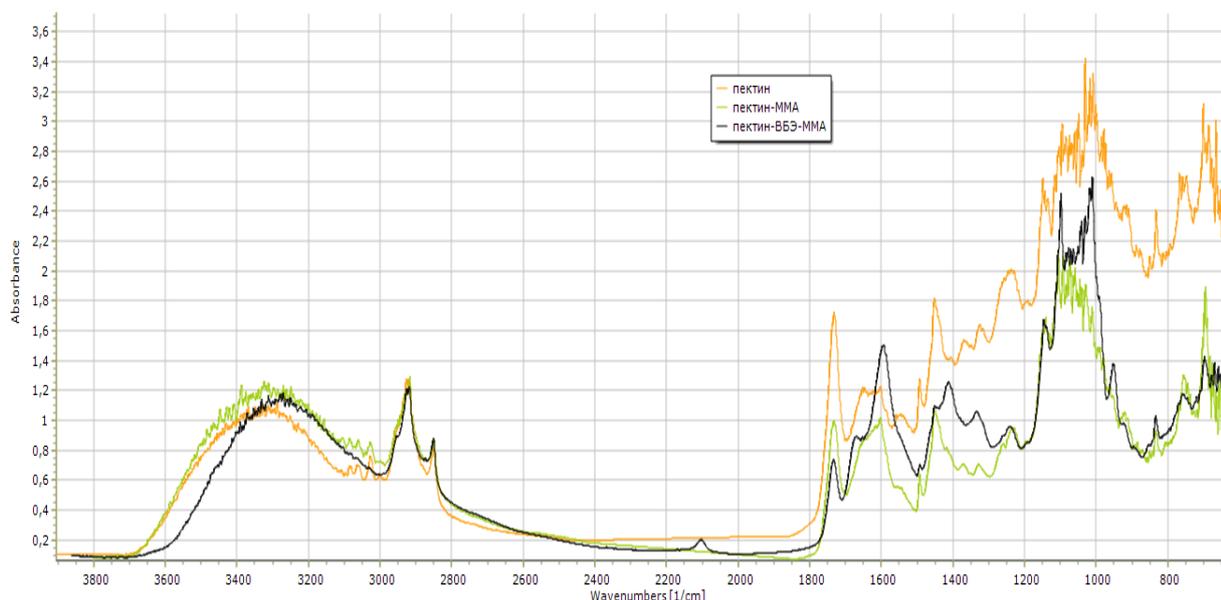


Рис. 4. ИК-спектр чистого пектина [15], сополимера пектин-ММА [15] и сополимера пектин-ММА-ВБЭ

Таблица 3

Данные ИК спектроскопии

| Частота, см ⁻¹ | Типы колебаний |
|---------------------------|----------------------------------------------|
| 3400–3200 | ν_{O-H} |
| 3000–2840 | ν_{C-H} |
| 1750–1735 | $\nu_{C=O}$ в сложном эфире |
| 1740–1650 | $\nu_{C=O}$ в карбоновой кислоте |
| 1330–1050 | ν_{C-O} в сложном эфире (группы CO_2) |
| 1290–1030 | ν_{C-O} в простом эфире |

Лиофильно высушенные образцы пектина и графт-сополимера пектин-ММА-ВБЭ были исследованы с помощью сканирующей электронной микроскопии (рис. 5).

На рис. 5 хорошо видны морфологические различия исходного пектина и графт-сополимера пектин-ММА-ВБЭ, свидетельствующие о включении фрагментов синтетического полимера в структуру пектина. В образце графт-сополимера наблюдается более плотная сетка, упорядоченная структура и меньший размер пор по сравнению с волокнистой структурой пектина.

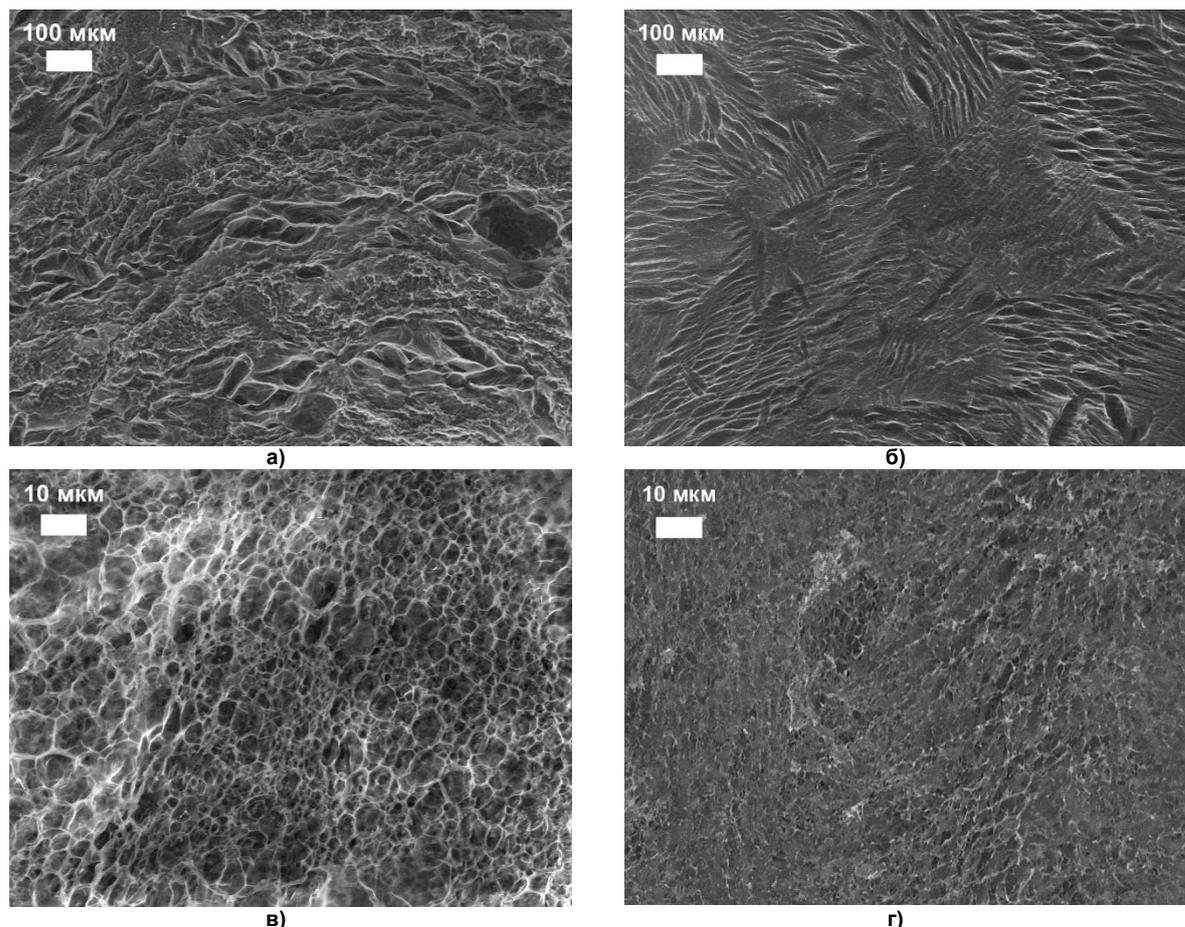


Рис. 5. Морфология образцов исходного пектина и графт-сополимера пектин-ММА-ВБЭ: а, в – коммерческий пектин «Пудовъ»; б, г – графт-сополимер пектин-ММА-ВБЭ

Изменение массы образца в ходе синтеза оценили для синтезов с ММА. Нарастание массы при прививке составило ~ 30 %.

Заключение

Таким образом, был проведен синтез графт-сополимеров метилметакрилат-винилбутиловый эфир и бутилакрилат-винилбутиловый эфир на пектин в присутствии триэтилбора, выделенного из комплекса с гексаметилендиамином добавлением метакриловой кислоты. Новые графт-сополимеры были охарактеризованы по молекулярно-массовым характеристикам и составу. Сравнительный анализ исходного пектина и графт-сополимера на основе пектина методом СЭМ показал существенные различия в структурах образцов. Данные об увеличении массы и молекулярной массы пектина являются подтверждением присоединения синтетических полимеров акрилат-винилбутиловый эфир на основу пектиновой макромолекулы. Установлено близкое к эквимолярному соотношение акрилатных и эфирных звеньев в выделенных из пектинсодержащей смеси, что косвенно доказывает образование синтетического фрагмента графт-сополимеров с чередованием звеньев АМА и ВБЭ. Полученные вещества представляют собой полимерные молекулы, содержащие природные и синтетические фрагменты, обладающие упорядоченной структурой. Такие соединения перспективны в качестве основы для ранозаживляющих скаффолдов.

Работа выполнена с использованием оборудования ЦКП «Новые материалы и ресурсосберегающие технологии» НИИХ ННГУ.

Список источников

1. Sameer J., Komal V., Shree R.S. Advanced Hydrogels for Biomedical Applications // Biomed J Sci & Tech Res. 2018. Vol. 5(1). P. 4302–4306. DOI: 10.26717/ BJSTR.2018.05.001144.

2. Schwach V., Passier R. Native cardiac environment and its impact on engineering cardiac tissue // *Biomaterials Science*. 2019. Vol. 7. P. 3566–3580. DOI: 10.1039/c8bm01348a.
3. Preparation and physical properties of free-standing films made of polyion complexes of carboxymethylated hyaluronic acid and chitosan / Takuya Sagawa, Minami Sakakibara, Kazutoshi Iijima, Yusuke Yataka, Mineo Hashizume // *Polymer*. 2022. Vol. 253. P. 125033. DOI: 10.1016/j.polymer.2022.125033.
4. Cabrera-Munguía, Juan J. Becerra-Rodríguez, Nayeli Rodríguez-Fuentes. Novel bioactive collagen-polyurethane-pectin scaffolds for potential application in bone regenerative medicine / M.L. Guzmán-Chávez, J.A. Claudio-Rizo, M. Caldera-Villalobos, D.A. Cabrera-Munguía // *Applied Surface Science Advances*. 2022. Vol. 11. P. 100317. DOI: 10.1016/j.apsadv.2022.100317.
5. CytoCell micronized cellulose enhances the structural and thermal properties of integropectin cross-linked films / A. Scurria, M. Pagliaro, G. Pantaleo, F. Meneguzzo, F.M. Giordano, and R. Ciriminna // *ACS Appl. Bio Mater*. 2022. Vol. 5. P. 4942–4947. DOI: 10.1021/acsabm.2c00658.
6. Physicochemical aspects of design of ultrathin films based on chitosan, pectin, and their silver nanocomposites with antiadhesive and bactericidal potential / V. Kulikouskaya, T. Zhdanko, K. Hileuskaya et al. // *J. Biomed Mater Res*. 2022. Vol. 110(1). P. 217–228. DOI: 10.1002/jbm.a.37278.
7. Physicochemical, rheological and emulsifying properties of low methoxyl pectin prepared by high hydrostatic pressure-assisted enzymatic, conventional enzymatic, and alkaline de-esterification: A comparison study / W. Li, Ch. Qianqian, H. Mengling et al. // *Food Hydrocolloids*. 2019. Vol. 93. P. 146–155. DOI:10.1016/j.foodhyd.2019.02.022.
8. Li Y., Rodrigues J., Tomas H. Injectable and biodegradable hydrogels: gelation, biodegradation and biomedical applications // *Chem. Soc. Rev*. 2012. Vol. 41(6). P. 2193–2221. DOI: 10.1039/c1cs15203c.
9. Target specific and long-acting delivery of protein, peptide, and nucleotide therapeutics using hyaluronic acid derivatives / E.J. Oh, K. Park, K.S. Kim et al. // *J. Control. Release*. 2010. Vol. 141(1). P. 2–12. DOI: 10.1016/j.jconrel.2009.09.010.
10. Tan H., Marra K.G. Injectable, biodegradable hydrogels for tissue engineering applications // *Materials*. 2010. Vol. 3(3). P. 1746–1767. DOI: 10.3390/ma3031746.
11. Patenaude M., Hoare T. Injectable, mixed natural-synthetic polymer hydrogels with modular properties // *Biomacromolecules*. 2012. Vol. 13(2). P. 369–378.
12. Кильдеева Н.Р., Михайлов С.Н. Гидрогели хитозана, модифицированного сшивающими реагентами // *Хитозан: монография*. 2013. С. 271–306.
13. Cai W. Gupta R.B., Staff U.B. Hydrogels // *Kirk Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*. 2000. P. 1–20.
14. Системы органобораны-кислород воздуха как нетрадиционные инициаторы радикальной полимеризации / М.Ю. Заремский, Е.С. Гарина, М.Е. Гурский и др. // *Высокомолекулярные соединения. Серия Б*. 2013. Т. 55, № 5. С. 601–624.
15. Дойников А.Н., Сеницын В.Д. *Зуботехническое материаловедение*. 2-е изд., перераб. и доп. М.: Медицина, 1986. 208 с.
16. Nihal E. Drug delivery application of poly (2-hydroxyethyl methacrylate)/ethylene glycol dimethacrylate composite hydrogel // *Gazi University Journal of Science*. 2022. Vol. 35(4). P. 1318–1331. DOI: 10.35378/gujs.947687.
17. Keratoacanthoma-like reaction after a hyaluronic acid and acrylic hydrogel cosmetic filler / R. Gamo, F. Pinedo, J. Vicente // *Dermatol Surg*. 2008. Vol. 34(7). P. 954–959. DOI: 10.1111/j.1524-4725.2008.34186.x.
18. Wolfram D., Tzankov A. Hildegunde piza-katzer. Surgery for foreign body reactions due to injectable fillers // *Dermatology*. 2006. Vol. 213. P. 300–304. DOI: <https://org/10.1016/j.joms.2011.11.008>.
19. Gold M.H., Sadick N.S. Optimizing outcomes with polymethylmethacrylate fillers // *Cosmet Dermatol*. 2018. Vol. 17. P. 298–304.
20. Photocleavable peptide-poly(2-hydroxyethyl methacrylate) hybrid graft copolymer via postpolymerization modification by click chemistry to modulate the cell affinities of 2D and 3D materials / Sh. Nishimura, N. Hokazono, Y. Taki et al. // *ACS Appl. Mater. Interfaces*. 2019. Vol. 11. P. 24577–24587. DOI: 10.1021/acsami.9b06807.

21. Heparin mimics and fibroblast growth factor-2 fabricated nanogold composite in promoting neural differentiation of mouse embryonic stem cells / F. Yu, Sh. Cheng, J. Lei et al. // *Journal of Biomaterials Science, Polymer Edition*. 2020. Vol. 31(13). P. 1–25. DOI:10.1080/09205063.2020.1767375.

22. Rensch R., Friboli H. Autoxidation von trialkylboranen. 1H-NMR spektroskopische untersuchungen zum mechanismus der oxidation von trimethylboran // *Chem. Ber.* 1977. Vol. 110(6). P. 2189–2199.

23. Talamini G., Vidotto G. Polymerisation of vinyl chloride initiated by the tri-*n*-butylborane-oxygen system // *Macromol. Chem.* 1961. Vol. 50(1). P. 129–136.

24. Гераськина Е.В., Мойкин А.А., Семенычева Л.Л. Некоторые особенности компенсационной сополимеризации бутилакрилата и винилбутилового эфира в кипящем мономере // *Вестник Казанского технологического университета*. 2015. Т. 18, № 4. С. 28–31.

25. Синтез линейных блоксополимеров на основе ряда виниловых мономеров с использованием макроинициаторов с концевой лабильной борокислородной группой / В.В. Продаевич, Н.Л. Пегеев, Н.Б. Валетова и др. // *Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия»*. 2022. Т. 14, № 2. С. 108–119. DOI: 10.14529/chem220212

Продаевич Вероника Владимировна – аспирант, Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского (Нижний Новгород). E-mail: prodaevitchnika@yandex.ru

Валетова Наталья Борисовна – кандидат химических наук, старший научный сотрудник лаборатории нефтехимии НИИ химии, Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского (Нижний Новгород). E-mail: nata-bor-2005@mail.ru

Митин Александр Вячеславович – кандидат химических наук, старший научный сотрудник, руководитель Центра коллективного пользования НИИ химии, Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского (Нижний Новгород). E-mail: ckr@ichem.unn.ru

Семенычева Людмила Леонидовна – доктор химических наук, доцент, зав. Лабораторией нефтехимии НИИ химии, Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского (Нижний Новгород). E-mail: llsem@yandex.ru

Поступила в редакцию 27 января 2023 г.

DOI: 10.14529/chem230208

SYNTHESIS OF PECTIN-BASED GRAFT COPOLYMERS WITH SYNTHETIC FRAGMENTS OF VINYL MONOMERS USING THE TRIETHYLBORANE-OXYGEN INITIATING SYSTEM

V.V. Prodaevich, prodaevitchnika@yandex.ru

N.B. Valetova, nata-bor-2005@mail.ru

A.V. Mitin, ckr@ichem.unn.ru

L.L. Semenycheva, llsem@yandex.ru

Lobachevsky State University of Nizhni Novgorod, Nizhny Novgorod, Russian Federation

The study of trialkylborane as a component of the initiating system with oxygen was carried out using the example of graft polymerization of alkyl(meth)acrylate vinyl butyl ether copolymer units on pectin polysaccharide. The amine complex triethylborane-hexamethylenediamine was introduced into a boiling mixture of an aqueous solution of pectin in vinyl butyl ether, after which a solution of the active monomer, alkyl(meth)acrylate, containing methacrylic acid, was introduced by the compensation method to isolate triethylborane from the complex. As a result of synthesis from a mixture containing butyl acrylate, three immiscible parts were formed: organic, aqueous, and between them a “sponge” that did not dissolve in any of the phases. In the case of methyl methacrylate, only two parts were formed in the mixture: organic and aqueous. Water-soluble and organic polymers were dried under vacuum conditions to constant weight at $T = 20\text{--}25\text{ }^{\circ}\text{C}$. Gravimetric analysis showed that the “sponge” was a mixture of water-soluble and organ-

ic polymers at 50:50 ratio. To do this, the dried polymers were dissolved alternately in water and vinyl butyl ether. Graft copolymers pectin-methyl methacrylate-vinyl butyl ether and pectin-butyl acrylate-vinyl butyl ether were isolated from the aqueous phase of the synthesized systems, in relation to the introduced acrylate. In comparison with the original pectin, the molecular weight of the water-soluble fraction increased significantly. Comparison of the IR spectrum of the graft copolymer pectin-methyl methacrylate-vinyl butyl ether with the IR spectra of pectin and the IR spectrum of pectin-methyl methacrylate indicated that all the bands characteristic of pectin, polymethyl methacrylate, and polyvinyl butyl ether were observed for the new polymer sample. Freeze-dried samples of pectin and pectin-methyl methacrylate-vinyl butyl ether graft copolymer were examined using scanning electron microscopy. A comparative analysis showed a change in the structure of pectin fibers as a result of its copolymerization with a copolymer of methyl methacrylate-vinyl butyl ether. The obtained data confirm the addition of synthetic polymers alkyl (meth) acrylate-vinyl butyl ether to the basis of the pectin macromolecule. New substances are polymer molecules containing natural and synthetic fragments with an ordered structure. Such compounds are promising as the basis for wound healing coatings.

Keywords: pectin, butyl acrylate, methyl methacrylate, vinyl butyl ether, triethylborane, molecular weight parameters, graft copolymers

Received 27 January 2023

ОБРАЗЕЦ ЦИТИРОВАНИЯ

Синтез графт-сополимеров на основе пектина с синтетическими фрагментами виниловых мономеров с использованием иницирующей системы триэтилбор-кислород / В.В. Продаевич, Н.Б. Валетова, А.В. Митин, Л.Л. Семенычева // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2023. Т. 15, № 2. С. 90–99. DOI: 10.14529/chem230208

FOR CITATION

Prodaevich V.V., Valetova N.B., Mitin A.V., Semenycheva L.L. Synthesis of pectin-based graft copolymers with synthetic fragments of vinyl monomers using the triethylborane-oxygen initiating system // *Bulletin of the South Ural State University. Ser. Chemistry.* 2023;15(2): 90–99. (In Russ.). DOI: 10.14529/chem230208