

STUDIUL PROPRIETĂȚILOR MECANICE ALE UNOR COPOLIMERI TERNARI GREFAȚI CU AMPICILINĂ

Ștefan ROBU, Raisa JITARU*, Galina DRAGALINA,
Ecatarina VIERU*, Vitalie FILIP

Universitatea de Stat din Moldova

*Institutul de Fizică Aplicată al AȘM

În lucrare s-a urmărit scopul de a obține compuși macromoleculari cu proprietăți utile pentru confecționarea obiectelor de uz spitalicesc. A fost realizată sinteza unor polimeri ce conțin grupe funcționale active și a fost efectuată legarea lor chimică (grefarea) cu preparate antimicrobiene (penicilină). Ca material de bază, au fost obținuți și examinați copolimeri din stiren, metacrilat de butil și acid metacrilic.

Cuvinte-cheie: compuși macromoleculari, grupe funcționale, grefare, penicilină, copolimeri.

THE STUDY OF MECHANICAL PROPERTIES OF SOME TERNARY COPOLYMERS GRAFTED WITH AMPICILLIN

The objectives of our research were to obtain macromolecular compounds with useful properties for manufacturing of things needs for hospital use. There was realized the synthesis of polymers containing the active functional groups that have chemical bonding (graft) with antibacterial preparations belonging to the Group of penicillin. Thus, as basic material, has been obtained and have been examined copolymers from styrene, butylmethacrylate and methacrylic acid.

Keywords: macromolecular compounds, functional groups, graft, ampicillin, copolymers.

Introducere

Studiul proprietăților mecanice, inclusiv al procesului de deformare a polimerilor, permite a obține informații despre micromecanismele care definesc impactul la acțiunea externă (termică sau fizică) asupra lor, caracteristici importante în recomandarea acestor materiale polimerice pentru fabricarea anumitor produse [1].

Stabilirea compoziției compușilor macromoleculari, coordonate cu proprietățile lor mecanice și fizico-chimice, permite a proiecta sinteza unor materiale [2-5] pentru scopuri medicale. Modificările chimice ale copolimerilor prin transformări polimer-analoage conduc la noi compuși macromoleculari cu proprietăți mai performante decât polimerii-suport [3]. Astfel, la grefarea polivinilpirolidonei, a amidonului sau dextranului cu preparate antimicrobiene se obțin produși biologic activi [4,6].

Material și metode

În lucrare a fost realizată sinteza unor polimeri tehnici ce conțin grupe funcționale și, în baza acestor centre active, a fost efectuată grefarea (legarea chimică) cu preparatul antimicrobian ampicilina în scopul recomandării lor pentru confecționarea obiectelor de uz spitalicesc. În continuare, pentru a stabili posibilitatea utilizării, au fost cercetate unele proprietăți mecanice ale acestor materiale. Astfel, au fost obținuți și examinați copolimeri ternari alcătuiți din stiren (ST), metacrilat de butil (MAB) și acid metacrilic (AMA). Rolul acidului metacrilic este de a oferi grupe carboxil COOH, capabile de grefare. Schema reacției de formare a copolimerului suport (1) este următoarea:

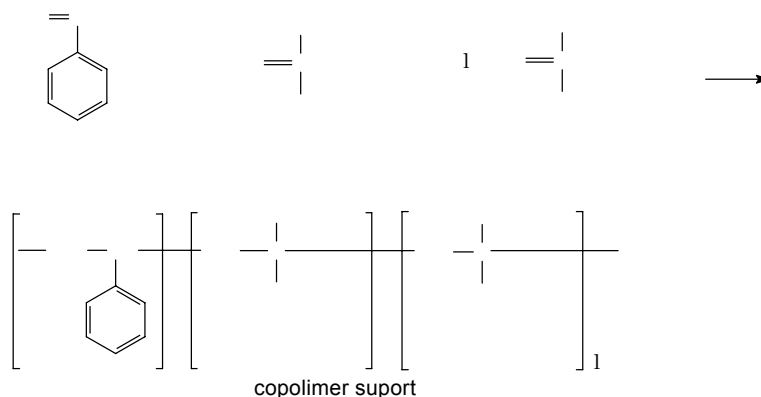


Fig.1. Schema reacției de formare a copolimerului-suport ST:MAB:AMA.

La copolimerizare au fost utilizate componentele-monomeri ST:MAB:AMA în raportul 50:40:10 mol.% (1a) și 50:30:20 mol.% (1b).

Sinteza copolimerilor-suport s-a realizat prin metoda polimerizării radicalice la temperatura de 80°C, timp de 4 ore, în prezența inițiatorului azo-bis-izobutironitril (AIBN). Copolimerii obținuți au fost purificați prin sedimentare în hexan. După filtrare, cu ajutorul cromatografiei în strat subțire (CSS) a fost studiată compoziția filtratului, demonstrându-se că procesul de copolimerizare a decurs cu consumul total al monomerilor luați la reacție. Pentru copolimerii cu un conținut de acid metacrilic de 10 (1a) și 20 mol.% (1b) viscozitatea caracteristică (η) constituie 0,14 și, respectiv, 0,16 Dl/g, iar temperatura de vitrifiere (T_g) este 57°C și, respectiv, 73°C.

Prin transformări polimer-analoage au fost obținute potențiale materiale medicale pe baza copolimerilor-suport ST:MAB:AMA (1a și 1b) grefați cu ampicilină. Grefarea s-a efectuat intermediar cu etilcloroforiat la nivelul grupei COOH, iar produsul a fost apoi tratat cu ampicilină formându-se compușii macromoleculari 2a și, respectiv, 2b (Fig.2):

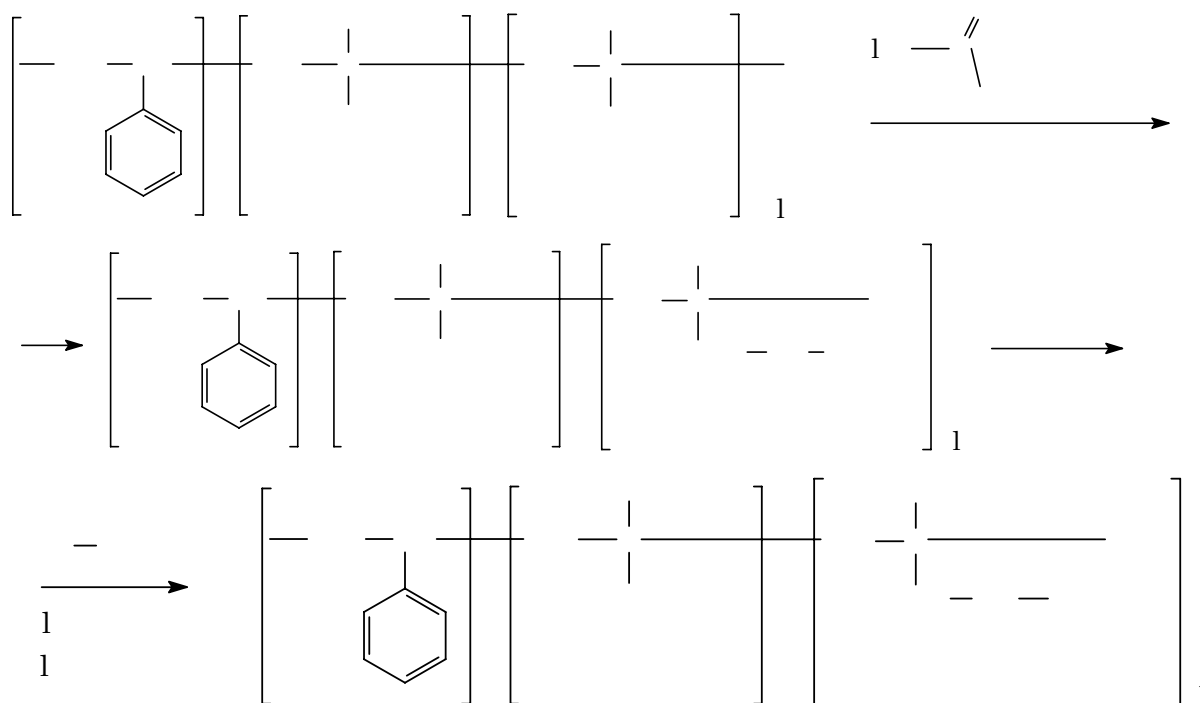


Fig.2. Schema reacției de grefare a ampicilinei pe copolimerii-suport ST:MAB:AMA 1a și 1b cu formarea copolimerilor 2a și 2b.

Copolimerii 2a și 2b au fost purificați prin sedimentare în eter dietilic. După filtrare, cu ajutorul metodei CSS s-a demonstrat că procesul de copolimerizare și grefare a decurs cu consumul total al componentelor luați la reacție. Structura polimerilor 2a și 2b a fost confirmată cu ajutorul spectroscopiei IR ($\nu_{C=O}$ esterică – 1680 cm^{-1} , $\nu_{C=O}$ amidică – 1619 cm^{-1} , ν_{N-H} – 3160 cm^{-1}).

Din matricea de copolimeri 1a, 1b și 2a, 2b, prin metoda de turnare, au fost obținute straturi cu grosimea de 10-12 μm . Uscarea s-a efectuat în etuva cu vid până la masă constantă.

Rezultate și discuții

Proprietățile mecanice ale acestor polimeri în formă de straturi depuse pe plăci de sticlă au fost studiate prin metoda Vickers [2], una dintre principalele metode de cercetare a mecanismelor fizice de deformare plastică, care permite a măsura dependența microdurității de temperatura polimerului în zona de tranziție la starea de elasticitate avansată. Microduritatea H_v a fost calculată conform relației:

$$H_v = 1854P/d^2,$$

unde P este sarcina pe indenter, d – lungimea diagonalei de indentare.

Sarcina pe indenter a variat în intervalul 0,01-0,2 N. Timpul de indentare, exceptând cercetarea specială temporară, a fost 5s. Pentru a măsura microdurețea, suprafața piramidei de diamant Vickers a fost acoperită cu lubrifianț Ramsay pentru a observa tabloul și a stabili dimensiunea de imprimare.

În Figura 3 este reprezentat graficul dependenței microdureții de valoarea sarcinii pentru straturile din copolimerul ST:BMA:AMA 40:50:10 mol%, depuse pe sticlă în grosimea de 10 μm .

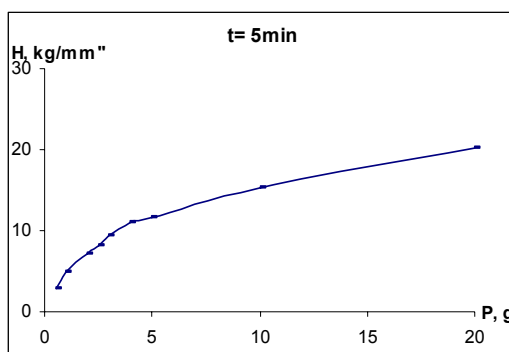


Fig.3. Dependenta microdureții de sarcina mecanică pe indenter (P) pentru filmele din copolimerul 1a, grosimea peliculei $\sim 10 \mu\text{m}$.

Astfel, graficul dependenței $H(P)$ reprezintă o formă distinctă în două etape, în care microdurețea crește concomitent cu sarcina pe indenter; cu toate acestea, viteza de schimbare a microdureții este determinată de forța de deformare.

Creșterea rapidă a microdureții (etapa I, $P \leq 0,05\text{N}$) se schimbă prin una mai lentă (etapa II, $P > 0,05\text{N}$) odată cu creșterea sarcinii. O dependență similară a fost observată pentru filmele de același tip (componentă), dar cu diferite grosimi (12-22 μm). Dependența $H(P)$ practic nu se schimbă odată cu mărirea timpului de menținere sub greutate (până la 5 min.) la indentare: caracterul în două etape de schimbare a microdureții se păstrează la creșterea valorii P (Fig.4).

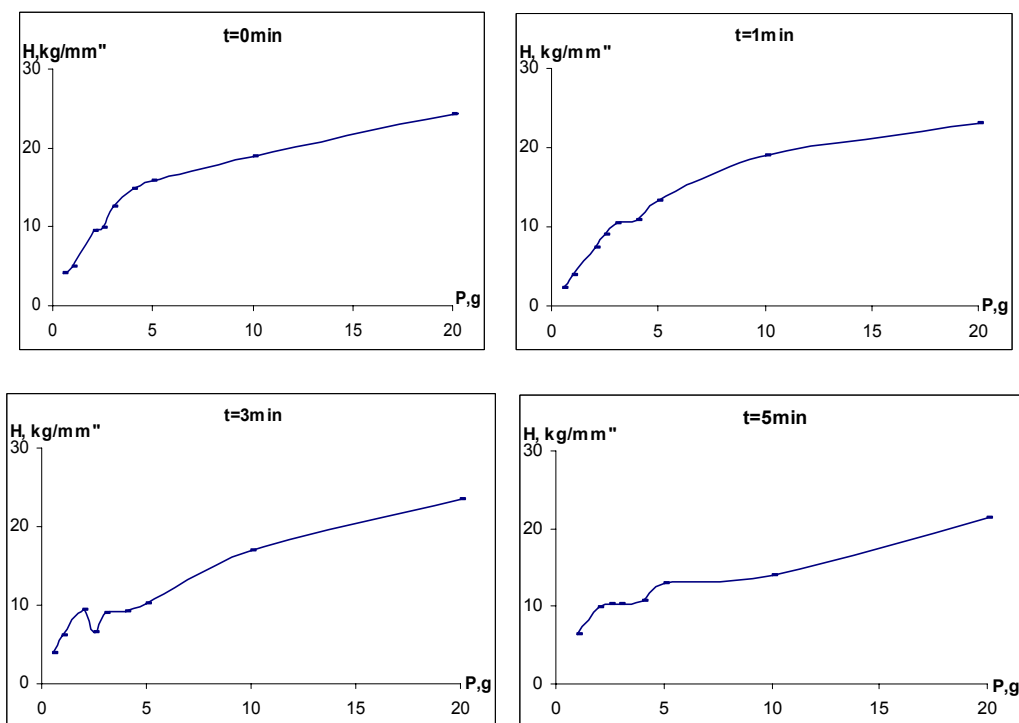


Fig.4. Dependenta microdureții de valoarea sarcinii mecanice pe indenter în diferite momente temporale, pentru pelicule de polimer 1a cu grosimea de $\sim 15 \mu\text{m}$.

Datele din Figura 4 permit a explora caracteristicile de dependență $H(P)$, cauzate de o creștere a timpului de expunere sub tensiune la microindentare pe polimerul de tip 1 la temperatura camerei. Datele arată că creșterea sarcinii pe indenter până la 0,05 N provoacă creșterea microdureității la viteze diferite, iar creșterea timpului de indentare duce la o slabă scădere a microdureității.

În scopul recomandării domeniului de plasticitate, la care să se efectueze fasonarea cu obiectele polimerice, a fost cercetată dependența microdureității H de temperatură și a fost marcată temperatura de vitrifiere T_g a polimerilor cercetați. Pentru a stabili valoarea T_g a fost studiată schimbarea microdureității în intervalele de temperaturi 40-70°C. Această dependență a fost înregistrată în procesul de încălzire a materialelor polimerice și în procesul de răcire. Aspectul general al dependenței *duritate:temperatură* (H_v):(T_g) a fost aproximativ asemănător pentru toți polimerii studiați. O schimbare semnificativă de duritate de la 7 la 11 kg/mm² se observă în intervalul de temperatura 40-70°C (Fig.5).

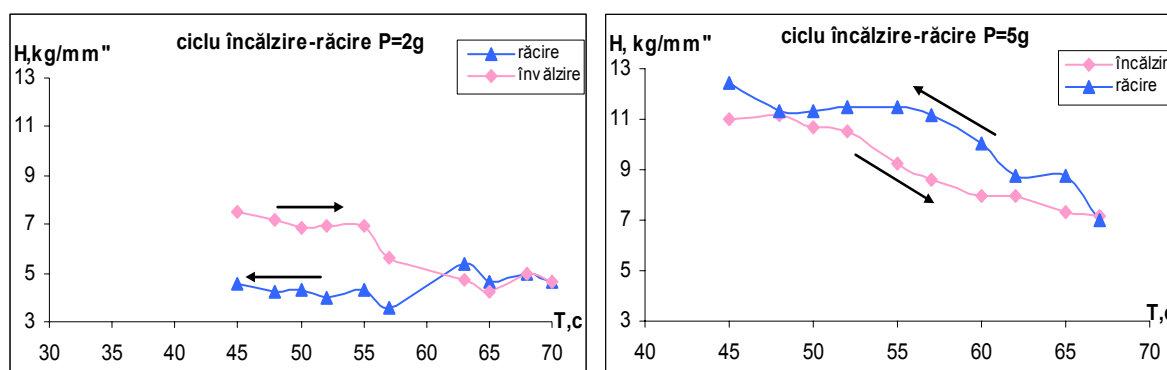


Fig.5. Dependenta de temperatură a microdureității polimerului 1a în primul ciclu de prelucrare: incalzire, răcire. Sarcina pe indenter $P = 0,02$ N și $0,05$ N.

Repetarea ciclurilor *încălzire-răcire* la o serie de mostre de polimeri 1a și 2a cu sarcini de indenter 0,02 și 0,15 N a relevat o gamă largă de date de la probă la probă și în funcție de sarcina pe indenter. Astfel, au fost stabilite valorile medii ale microdureității pentru probele de polimer 1a cu grosimea filmului de 10 μm. Cu o anumită marjă de eroare, a fost determinată temperatura medie de vitrifiere a polimerului 1a (Fig.5), $T_g=57^\circ\text{C}$. În mod similar a fost determinată temperatura de vitrifiere pentru copolimerul grefat cu ampicilină 2a, $T_g=53-55^\circ\text{C}$ (Fig.6).

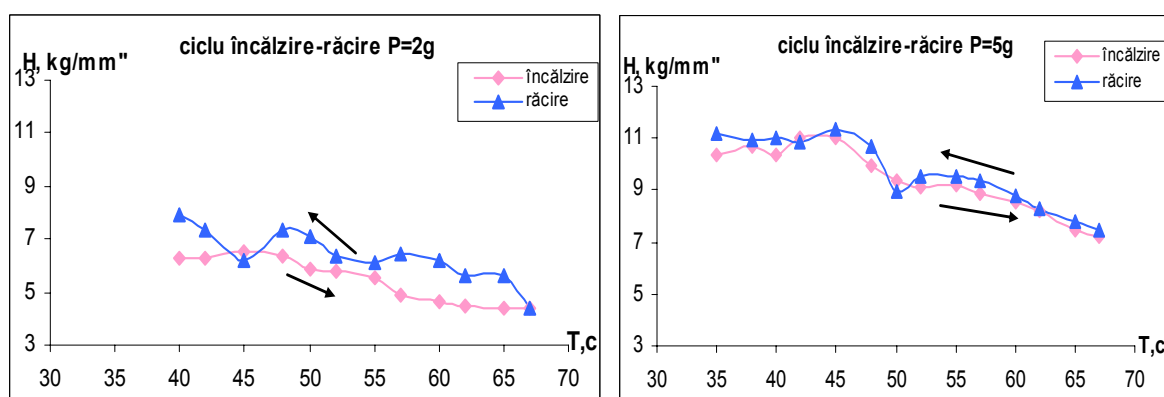


Fig.6. Dependenta de temperatură a microdureității polimerului 2a în primul ciclu de tratare: încălzire, răcire.

Stabilitatea polimerului este legată de tipul structurii, de capacitatea materialului polimeric de a forma microspații ce apar și dispar datorită fluctuațiilor termice.

Prin urmare, comportamentul copolimerului funcție de structură determină stabilitatea mecanică a materialelor polimerice. Comprimitarea polimerilor la presiuni înalte se explică prin dispariția microporilor fluctuanți. Makkenzi [4] consideră că la comprimarea polimerilor crește probabilitatea de suprapunere a fragmentelor adiacente din macromolecule.

Astfel, procesele de comprimare a oricărui tip de polimer și schimbarea corespunzătoare a proprietăților mecanice în mod satisfăcător explică conceptul de volum liber. O corelație liniară între duritatea și temperatura de vitrifiere $H \sim T_g$ confirmă corelația dintre procesul de imersiune a indenterului în starea solidă a polimerului și înmuierea lui la încălzire.

Concluzii

1. Au fost sintetizați copolimeri ternari alcătuiți din stiren, metacrilat de butil și acid metacrilic în raport de 50:40:10 mol% și 50:30:20 mol.%, cu viscozitatea caracteristică 0,14 Dl/g și, respectiv, 0,16 Dl/g, iar temperatura de vitrifiere 57°C și, respectiv, 73°C.

Aplicând transformarea polimer-analoagă s-a reușit grefarea ampicilinei la macromoleculele de copolimer-suport. Formarea noilor legături covalente amidice -CO-NH- (pe baza grupelor acidă -COOH și bazică -NR₂) a fost demonstrată cu ajutorul spectroscopiei IR.

2. Pentru polimerii organici studiați se respectă dependența liniară dintre duritatea și temperatura de vitrifiere. Micșorarea volumului și creșterea densității polimerilor are loc datorită schimbării conformației macromoleculelor însoțite de creșterea gradului de împachetare.

3. Schimbarea valorii microdurității în limita de greutate 4-10 g poartă un caracter neadecvat. Pentru copolimerii 1a și 2a alternează creșterea și scăderea microdurității. Cu toate acestea, în același interval de sarcini, pentru polimerul 2a se observă o creștere comparativă a microdurității. Asemenea efect are loc datorită modificărilor în conformația macromoleculelor de polimer 2a în urma grefării la grupele carboxil a ampicilinei.

4. Creșterea microdurității H_v pentru polimerul 2a se datorează și unei mici plastifieri cu fragmentele de ampicilină. Prin urmare, materialele polimerice grefate cu ampicilină pot fi recomandate pentru producerea obiectelor cu destinație medicală.

Bibliografie:

1. LECA, M. *Chimia Fizică a Macromoleculelor*. Universitatea București, 1993, p.135-145.
2. PALISTRANT, N.A., KRAVETS, L.A., GILMAN, A.B. Study of Physicochemical Properties of Aminostyrene Copolymers Modified by Plasma Treatment. In: *Chimya Vysokikh Energii*, 2009, vol.43, no.4. 324 p.
3. PETRUȘ, O. *Materiale polimerice*, Iași, 1999, p.44-49.
4. ROBU, Ș., FILIP, V., PRISACARI, V., DIZDARI, A., CHOCA, P., SPURCACIU, B., CULEAC, I. *Synthesis and characterization of copolymers based on styrene-butadiene grafted with antimicrobial agents*. 2nd International Conference ICNBME-2013, Chișinău, Moldova, p.405-409.
5. ПАЛИСТРАНТ, Н.А., БИВОЛ, В.В., РОБУ, С.В. и др. Механизм деформации новых полимерных компози- тов при высоких локальных напряжениях. В: *Физика и техника высоких давлений*, 2006, т.16, с.153.
6. ПЛАТЭ, Н.А., ВАСИЛЬЕВ, А.Е. *Физиологически-активные полимеры*. Москва: Наука, 1987, с.108-121.

Prezentat la 05.03.2014