

УДК 541.64+668.317

**СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ ПРИВИТЫХ СОПОЛИМЕРОВ  
ЖЕЛАТИНЫ**

***Л. А. Хисматуллина, С. М. Леви, В. А. Кухтин***

В последние годы большое внимание уделяется синтезу разнообразных привитых сополимеров, обладающих ценными техническими свойствами. С целью модификации свойств желатины нами также была использована реакция привитой сополимеризации метилметакрилата и стирола на желатине под действием ионизирующих излучений. Ранее было опубликовано сообщение Иммергута [2], в котором упомянуто о получении привитого сополимера на основе желатины и акрилонитрила, но условия синтеза и свойства сополимера не описаны. Кроме того, имеется ряд патентов [3], в которых в качестве исходных высокомолекулярных соединений предложены различные белки животного и растительного происхождения и их производные, а для прививки к ним — различные винильные мономеры.

В нашей работе для прививки к желатине были использованы акриламид, акрилонитрил, акриловая и метакриловая кислоты и их метиловый и *n*-бутиловый эфиры. Кроме производных акриловой кислоты, для синтезов применяли также стирол и винилацетат. В табл. 1 приведены харак-

Таблица 1

## Сополимеры желатины

Обозначение сополимера	Состав сополимера	Соотношение в сополимере
I	Желатина, акриламид	1 : 1
II	Желатина, акрилонитрил	1 : 1
III	Желатина, акриламид, акрилонитрил	2 : 1 : 1
IV	Желатина, метилметакрилат	1 : 1
V	Желатина, метилметакрилат	2 : 1
VI	Желатина, метилметакрилат, метакриловая кислота (натриевая соль сополимера)	2 : 1 : 1
VII	Желатина, акрилонитрил, <i>n</i> -бутилакрилат	5 : 4 : 6
VIII	Желатина, акриламид, акрилонитрил	8 : 1 : 1
IX	Желатина, <i>n</i> -бутилакрилат, акрилонитрил	10 : 3 : 2

теристики исходных компонент некоторых синтезированных нами привитых сополимеров желатины.

**Влияние различных экспериментальных факторов на процесс привитой сополимеризации.** С целью изучения влияния соотношения желатины и мономера на реакцию привитой сополимеризации были синтезированы сополимеры, в которых желатина и мономер брались в соотношениях 4 : 1, 3 : 1, 2 : 1, 1 : 1, 1 : 2, 1 : 3, 1 : 4. Из всех указанных композиций наиболее интересные результаты были получены при соотношениях желатины

к мономеру 2 : 1, 1 : 1 и 1 : 2. Свойства полученных привитых сополимеров в значительной степени зависят от применяемых исходных мономеров. Сополимеры, полученные прививкой больших количеств эфиров акриловой и метакриловой кислот (аналоги соединений IV, VI, VII, IX), при более низком содержании желатины практически утрачивали способность к студенению. При синтезе привитого сополимера желатины, акриламида и акрилонитрила в соотношении 1 : 1 : 1, т. е. уже при соотношении желатины к мономеру 1 : 2, к концу реакции студенистый продукт частично коагулирует.

Для получения количественных данных, характеризующих влияние условий опыта на реакцию привитой сополимеризации, исследования проводились нами на примере взаимодействия желатины и метилметакрилата (ММА). Синтез этих сополимеров дал возможность, во-первых, выделить из реакционных продуктов гомополимер—полиметилметакрилат (ПММА), определить его количество и молекулярный вес, во-вторых, выделить чистый привитый сополимер желатины и ПММА и, в-третьих, гидролизом отделить привитые ветви ПММА от желатины, определить их количество и молекулярный вес.

В приведенных цифровых данных отражена зависимость количества образующегося привитого сополимера и гомополимера ПММА от исходного соотношения желатины и мономера:

Соотношение желатина : ММА	1 : 1	1 : 3	1 : 4
Количество гомополимера на 10 г желатины, г	2	8,5	11,2
Количество привитого сополимера на 10 г желатины, г	8	12,8	15,2
Молекулярный вес привитого ПММА	2000	1800	4200
Молекулярный вес гомополимера ПММА	1800	2000	—

Был проведен также ряд опытов с ММА, дополнительно тщательно очищенным от следов гидрохинона. Результаты исследований следующие:

Соотношение желатина : ММА	2 : 1	1 : 1	1 : 3	1 : 4
Количество гомополимера ПММА на 10 г желатины, г	1,0	5,5	14,9	16,8
Количество привитого ПММА на 10 г желатины, г	3,0	4,4	11,1	13,4
Молекулярный вес привитого ПММА	2300	2700	4000	—
Молекулярный вес гомополимера ПММА	1800	2500	5500	2100

Приведенные данные показывают, что с увеличением содержания мономера увеличиваются количества привитых ветвей и гомополимера ПММА; при применении ММА, дополнительно очищенного от следов гидрохинона, ПММА образуется больше, чем привитых ветвей ПММА, и молекулярный вес ПММА (гомополимера и привитого) несколько увеличивается. Желатина, которую мы использовали для синтезов, имеет средний молекулярный вес ~60 000. Исходя из этой величины, легко рассчитать, что при соотношении желатины к мономеру 1 : 1 на одну молекулу желатины приходится 13—17 привитых ветвей с молекулярным весом 2700—2000.

Нами исследовалось также влияние концентраций инициатора на вязкость полученных продуктов реакции, количество образовавшегося гомополимера ПММА, привитых ветвей ПММА и их молекулярные веса. С этой целью был поставлен ряд опытов, в которых соотношение желатины (10 г), мономера (10 г) и воды (360 мл) было неизменным, а менялось количество инициатора  $K_2S_2O_8$  (см. табл. 2). Для сравнения в табл. 4 приведены также относительные вязкости водных растворов желатины (10 г желатины в 360 мл воды), нагревавшихся в тех же условиях с различными количествами инициатора.

Приведенные в табл. 2 данные показывают, что с увеличением концентрации инициатора падают прочность студня и вязкость раствора

Таблица 2

**Влияние концентрации инициатора на физико-химические свойства сополимера**

Концентрация инициатора, % от веса желатины	Студенение сополимера	Относительная вязкость водного раствора сополимера, $\eta''_{\text{отн}}$	Относительная вязкость водного раствора желатины, нагретого с инициатором, $\eta'_{\text{отн}}$	$\frac{\eta'_{\text{отн}}}{\eta''_{\text{отн}}}$	
				$\eta'_{\text{отн}}$	$\eta''_{\text{отн}}$
1,5	Хорошо студенится	2,54	2,00	1,27	
3	То же	2,40	1,84	1,30	
6	Студень слабый	2,32	1,74	1,33	
9	Не застудился	2,07	1,57	1,32	

сополимера; последнее явление обусловлено, очевидно, деструкцией желатины при синтезе, так как вязкость раствора чистой желатины, нагревавшейся в тех же условиях с инициатором, также значительно понижается.

Влияние изменения концентрации инициатора на количества образовавшихся гомополимера и привитых ветвей ПММА и их молекулярные веса отражено в следующих цифровых данных:

Концентрация инициатора, % от веса желатины	0,75	1,5	3,0	4,5	6,0
Количество гомополимера ПММА на 10 г продукта реакции, г	0,8	1,9	3,0	3,7	2,1
Количество привитого ПММА на 10 г продукта реакции, г	3,0	2,0	2,4	2,6	3,0
Молекулярный вес привитого ПММА	3100	4000	2800	2600	1100
Молекулярный вес гомополимера ПММА	2000	3100	2500	—	—

Синтезы проводили с дополнительно очищенным ММА.

Из приведенных данных видно, что с увеличением концентрации инициатора увеличивается количество гомополимера ПММА, а при значительном увеличении концентрации инициатора молекулярный вес привитых ветвей ПММА уменьшается.

В табл. 3 показано влияние природы исходного мономера на вязкость водных растворов привитых сополимеров желатины. Для сравнения при-

Таблица 3

**Влияние строения прививаемого мономера на вязкость водных растворов привитых сополимеров желатины**

Мономер	Относительная вязкость, $\eta''_{\text{отн}}$	$\frac{\eta'_{\text{отн}}}{\eta''_{\text{отн}}}$	$\frac{\eta'_{\text{отн}}}{\eta''_{\text{отн}}}$
Акриламид	10,73	5,83	4,62
Акрилонитрил	3,13	1,70	1,35
Смесь 5 г акриламида и 5 г акрилонитрила	3,80	2,06	1,63
Метилметакрилат	2,40	1,30	1,03
Желатина, нагретая без инициатора	2,32	—	—
Желатина, нагретая с инициатором	0,84	—	—

водится относительная вязкость водных растворов желатины (10 г желатины в 360 мл воды), нагретых в течение часа при 80–85° без инициатора ( $\eta''_{\text{отн}}$ ) и с инициатором (0,3 г  $K_2S_2O_8$ ) ( $\eta'_{\text{отн}}$ ).

Из приведенных данных следует, что вязкость растворов привитых сополимеров определяется свойствами привитых ветвей: вязкость раствора привитого сополимера желатины и акриламида в 4,5 раза больше вязкости такого же раствора привитого сополимера желатины и ММА.

Для того чтобы еще раз подтвердить образование привитых сополимеров при полимеризации акрилатов в присутствии желатины, т. е. решить вопрос, связаны ли образующиеся макромолекулы полиакрилатов химически с молекулой желатины или образуется неразделяющаяся механическая смесь, был поставлен ряд опытов. Параллельно с получением привитого сополимера MMA и желатины (соединение IV), в тех же условиях были получены механические смеси ПММА и желатины. Оба продукта

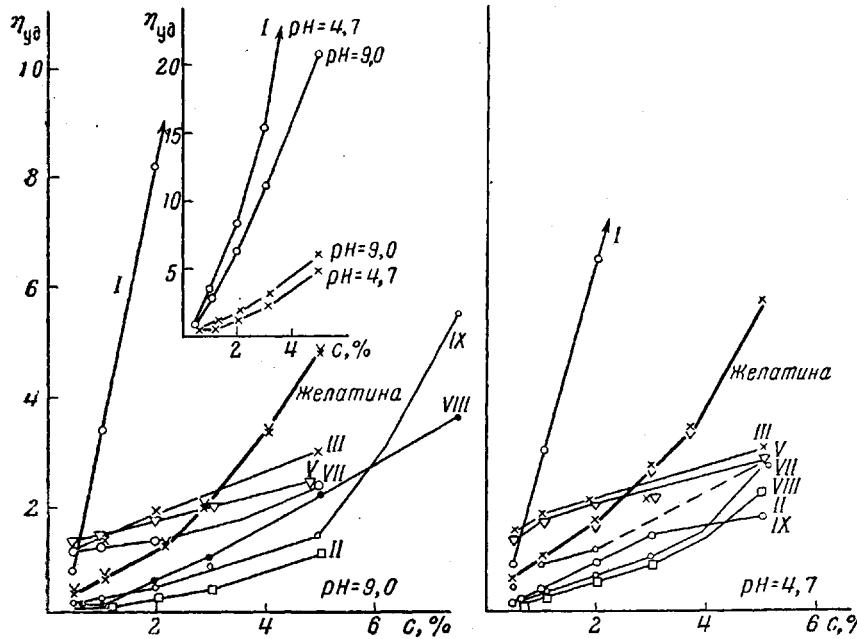


Рис. 1. Концентрационное изменение вязкости привитых сополимеров желатины

Римские цифры на кривых (рис. 1—3) отвечают обозначениям, приведенным в табл. 1

были высушены в одинаковых условиях и ПММА экстрагирован дихлорэтаном. В случае механических смесей было извлечено почти теоретическое количество ПММА, в случае привитых сополимеров — не более 30 %. Отделить привитые ветви от желатины удалось лишь путем продолжительного гидролиза привитого сополимера 17 %-ной соляной кислотой.

Образование привитого сополимера происходит, очевидно, путем радикальной полимеризации по активным центрам, которые образуются на молекулах желатины методом передачи цепи. Кроме того, образование активных центров на молекуле желатины происходит, возможно, и в результате распада перекисных групп, которые могут образоваться при нагревании желатины с  $K_2S_2O_8$ . Образующиеся макрорадикалы желатины активируют реакцию полимеризации мономера, вследствие чего получается привитый сополимер. Одновременно происходит гомополимеризация мономера, инициируемая продуктами распада инициатора.

**Физико-химические и физико-механические свойства привитых сополимеров желатины.** Синтезированные привитые сополимеры желатины были подвергнуты некоторым физико-химическим исследованиям. Эти опыты ставили своей целью, во-первых, установить, какие изменения произошли в свойствах белка в результате прививки, и, во-вторых, какие новые физико-механические свойства приобрели пленки из сополимеров. Для получения физико-химических характеристик определяли концентрационную зависимость вязкости растворов сополимеров при  $pH \sim 4.7$  и

~9 и проводили потенциометрическое титрование 1%-ного раствора сополимера.

Были определены следующие физико-механические характеристики: модуль упругости, пределы прочности и упругости при деформации растяжения тонких пленок, время стущения (потери текучести), а также температура плавления пленки из сополимера.

На рис. 1, 2 и 3 приведены результаты этих опытов. Из этих опытов следует, что желатина претерпевает существенные изменения в своих

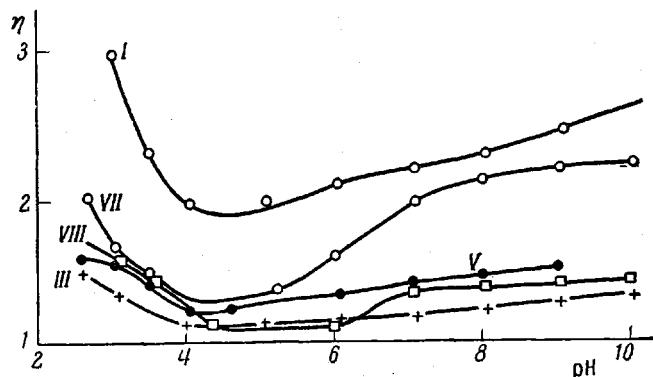


Рис. 2. Влияние pH на величину вязкости привитых сополимеров желатины

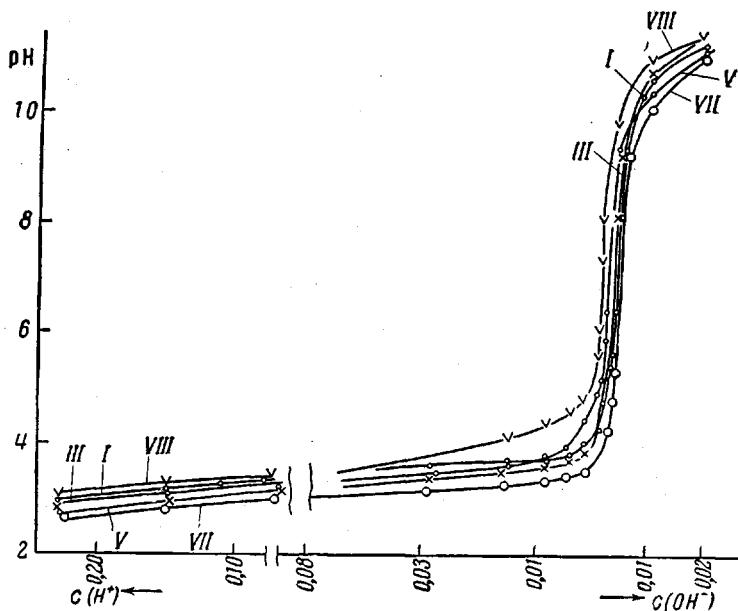


Рис. 3. Кривые потенциометрического титрования привитых сополимеров желатины (1%-ные водные растворы)

физико-химических и физико-механических свойствах в результате привитой сополимеризации и приобретает при этом ряд новых свойств, которые представляют интерес при ее использовании в промышленности.

При прививке к желатине акриламида (соединение I) сополимер приобретает четко выраженную изоэлектрическую точку в области pH от 5 до 6, а также резко изменяет вязкость с ростом концентрации раствора; такое концентрационное изменение вязкости особенно отличает сополи-

мер I от исходной желатины и, по-видимому, может быть объяснено существенным изменением формы молекулы желатины в результате прививки.

Все остальные соединения практически утрачивают не только изоэлектрическую точку, но и изоэлектрическую область, сохраняя неизменной вязкость при изменении pH их растворов от 2,5 до 10. Вязкость растворов привитых сополимеров при изменении их концентраций изменяется значительно меньше, чем у соответствующих растворов желатины. Это обстоятельство также может быть объяснено изменением формы молекулы желатины в результате прививки и уменьшением взаимодействия между отдельными молекулами. В пользу последнего предположения также говорит и увеличение времени потери текучести (времени студенения) слоев из привитых сополимеров. В табл. 4 приведено время потери текучести (время студенения) слоев определенной толщины при 11,5°.

Таблица 4  
Влияние состава привитого сополимера на время потери текучести слоя

Соединение	Время потери текучести слоя толщиной	
	180 $\mu$	90 $\mu$
Желатина	90	25
Соединение IX	90	—
» V	49	429
» I	150	107

Кривые потенциометрического титрования (см. рис. 3) всех испытанных соединений мало отличаются друг от друга. Одинаковый характер кривых потенциометрического титрования синтезированных сополимеров желатины указывает, что активные группы желатины не принимали существенного участия в реакции сополимеризации.

В табл. 5 приведены данные о физико-механических свойствах пленок из привитых сополимеров желатины (толщина пленок 18—20  $\mu$ ); физико-

Таблица 5

Влияние состава привитого сополимера на физико-механические свойства пленок из них

Соединение	Модуль упругости, $\text{kG}/\text{мм}^2$	Предел прочности, $\text{kG}/\text{мм}^2$	Предел упругости, $\text{kG}/\text{мм}^2$	Т. п.л., °C
Желатина	80	3,5	3,5	32
Соединение I	70	2,8	1,6	45
» III	80	4,0	4,0	35
» VII	80	3,2	2,4	100
» V	70	3,4	1,6	35

механические свойства определены на приборе Поляни при деформации растяжения высущенных пленок.

Проведенные предварительные исследования физико-механических и физико-химических свойств привитых сополимеров желатины позволяют прийти к выводу, что процесс привитой сополимеризации оказывает существенное влияние на свойства желатины; в результате прививки можно увеличить механическую прочность, эластичность и термостойкость сополимеров.

### Экспериментальная часть

Для синтеза привитых сополимеров применяли воздушно-сухую желатину с влажностью ~16%. Все мономеры очищали от гидрохинона перегонкой. Для некоторых опытов был использован MMA, дополнительного очищенного от следов гидрохинона. С этой целью MMA, предварительно перегнанный с гидрохиноном, промывали раствором соды и после сушки перегоняли в вакууме в токе азота без гидрохинона.

Методика проведения опытов. В колбу, снабженную механической мешалкой, обратным холодильником, термометром и капельной воронкой, налива-

ли воду. Колбу погружали в водяную баню, в которой поддерживали температуру 86°. Когда вода в колбе нагревалась до 82°, добавляли инициатор полимеризации в количестве 3% от веса желатины и 10%-ный водный раствор желатины, а затем при температуре в колбе 83—85° из капельной воронки прибавляли мономеры, и реакционную смесь нагревали еще 45 мин. при той же температуре. Первую половину мономеров, в зависимости от их количества, добавляли постепенно в течение 5—8 мин., а вторую половину выливали в колбу сразу. Реакционная смесь студенилась при комнатной температуре. Студень сушили сначала при комнатной температуре, а затем при 40° на рамках, обтянутых капроном, помещенных в сушильный шкаф, в токе воздуха.

ПММА экстрагировали дихлорэтаном. Гидролиз привитого сополимера проводили нагреванием с разбавленной соляной кислотой (1:1) на водяной бане в течение 10 час. Привитый ПММА, оставшийся в осадке, отфильтровывали, промывали водой до отрицательной реакции на ионы хлора и сушили. Осадок проверяли на содержание азота. В случае положительной реакции осадок дополнительно нагревали с соляной кислотой. Вязкость водных растворов сополимеров определяли вискозиметром Оствальда — Пинкевича с диаметром капилляра 0,6 мм, длиной капилляра 99 мм при 38 ± 0,05°.

Молекулярный вес определяли вискозиметрическим методом и рассчитывали по формуле  $\eta = 0,47 \cdot 10^{-4} M + 0,0095$  [4].

### Выводы

1. Синтезированы привитые сополимеры желатины с мономерами акрилового ряда.

2. Исследовано влияние различных экспериментальных факторов на реакцию привитой сополимеризации, а именно, изучено влияние различных мономеров, соотношений желатины и мономера, количеств воды и инициатора на свойства образующихся продуктов реакции, определены количества образующихся гомополимера ПММА и привитых ветвей ПММА и их молекулярные веса. Изучено влияние условий реакции на желатину.

3. Исследования физико-механических и физико-химических свойств привитых сополимеров желатины показали, что в результате прививки можно увеличить механическую прочность, эластичность и термостойкость полимеров.

Научно-исследовательский  
кинотеатральный институт

Поступила в редакцию  
11 III 1963

### ЛИТЕРАТУРА

1. Л. Кипши, Я. Добо, Высокомолек. соед., 2, 464, 1960.
2. Е. Immergut, Н. Mark, Makromolek. Chem., 18—19, 322, 1956.
3. В. Illingsworth, I. Dann, I. Gates, Англ. пат. 807894, 807891; Chem. Zbl., 1959, 10781; Е. Gazzard, Англ. пат. 793549; РЖХим., 1959, 440; I. Gates, W. Fowler, Франц. пат. 1117525, 1117526; Chem. Zbl., 1958, 13401; Н. Coover. Пат. США 2794787; РЖХим., 1960, 480.
4. В. В. Коршак, Химия высокомолекулярных соединений, Изд. АН СССР, 1950, стр. 28.

### SYNTHESIS AND STUDY OF GRAFT COPOLYMERS OF GELATIN

*L. A. Khismatullina, S. M. Levi, V. A. Kukhtin*

#### Summary

Graft copolymers of gelatin with monomers of the acryl series have been obtained. Grafting of the acrylates onto the gelatin was carried out in an aqueous solution of the latter in the presence of potassium persulfate by heating. The influence of various factors, namely, the nature of the initial monomers, the gelatin-monomer ratio, the amounts of water and of the initiator on the properties of the graft copolymers has been investigated and the amounts of homopolymeric polymethylmethacrylate and of the graft copolymer, as well as their molecular weights have been determined. The effect of the reaction conditions on the gelatin has been elucidated. Determination of the physicomechanical properties of the gelatin graft copolymers has shown that the grafting process leads to improved mechanical properties, enhanced elasticity and better thermal stability.