

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ
СОЕДИНЕНИЯ
1964

Том VI

№ 7

УДК 541.64+678.744+678.746

ПОЛУЧЕНИЕ И СВОЙСТВА АМФОТЕРНОГО СОПОЛИМЕРА
ФУМАРОВОЙ КИСЛОТЫ И 2-МЕТИЛ-5-ВИНИЛПИРИДИНА

B. C. Лебедев, Р. К. Гавурина

В последние годы внимание исследователей все в большей степени привлекают синтетические полиэлектролиты. Одной из причин, стимулирующих интерес к этой области, является то, что многие природные вещества, имеющие важное биологическое значение,— в особенности протеины — являются полиэлектролитами. В связи с этим особый интерес представляют синтетические полиамфолиты, как электрохимические аналоги протеинов.

Наряду с этим полиамфолиты представляют интерес и для технических целей, благодаря их применению в качестве ионообменных смол (бифункциональных сорбентов) [1, 2], поверхностью активных веществ [3] и т. п.

Недавно Алfreй и Пиннер сообщили о возможном использовании ряда синтетических полиамфолитов для химиотерапевтических целей [4]. Однако, несмотря на значительные успехи, достигнутые в этой новой области, число синтезированных в настоящее время полиамфолитов еще очень мало.

В настоящем сообщении описывается синтез и исследование нового полиамфолита, полученного сополимеризацией фумаровой кислоты с 2-метил-5-винилпиримидином.

Результаты опытов и их обсуждение

Получение сополимера. Сополимер фумаровой кислоты (ФК) и 2-метил-5-винилпиримидина (МВП) был получен сополимеризацией мономеров в метанольном растворе, инициированной динитрилом азоизомасляной кислоты. Исходное молярное отношение ФК : МВП равно 1 : 2,70. Выделенный сополимер представлял собой белый порошок, растворимый в воде. Было обнаружено, что при обработке его соляной кислотой выпадает кристаллический осадок фумаровой кислоты (т. пл. 288°). Из этого естественно было заключить, что продукт сополимеризации содержит часть мономеров посредством солевых связей. Для того чтобы избежать этого и иметь в дальнейшем «чистый» сополимер, исходный продукт был первоначально превращен в хлоргидрат сополимера действием соляной кислоты. Выделенный из солянокислого раствора хлоргидрат сополимера представлял собой белый порошок. Его состав был определен по содержанию хлора, азота и карбоксильных групп. Результаты анализов, суммированные в таблице, показывают, что в полученном сополимере соотношение ФК : МВП равно 1 : 4,2 (см. вычисленные значения).

Из хлоргидрата сополимера методом высоковольтного электродиализа был получен «чистый» сополимер, не содержащий внешних солевых связей (HCl).

Состав сополимера, выделенного после электродиализа (выход 75—76%), определяли методами, упомянутыми выше. Сопоставление результатов анализа и вычисленных значений для соотношения мономеров 1 : 4,2 приводится в последних двух колонках таблицы. Как видно из приведенных данных, наблюдается хорошее соответствие составов хлоргидрата и «чистого» сополимера.

Состав сополимера

Элементы и группы	Хлоргидрат сополимера		Сополимер после электродиализа	
	найдено	вычислено	найдено	вычислено
Cl, %	19,10	19,37	0,0	0,0
N, %	7,80	7,65	9,60	9,52
—COOH, %	11,45	11,70	14,03	14,58

таких (метиловом, этиловом). Однако он хорошо растворяется в 98%-ной уксусной кислоте и в водных кислых и щелочных растворах выше некоторой степени нейтрализации. Добавка даже небольшого количества воды к большинству смешивающихся с водой растворителей заметно улучшает

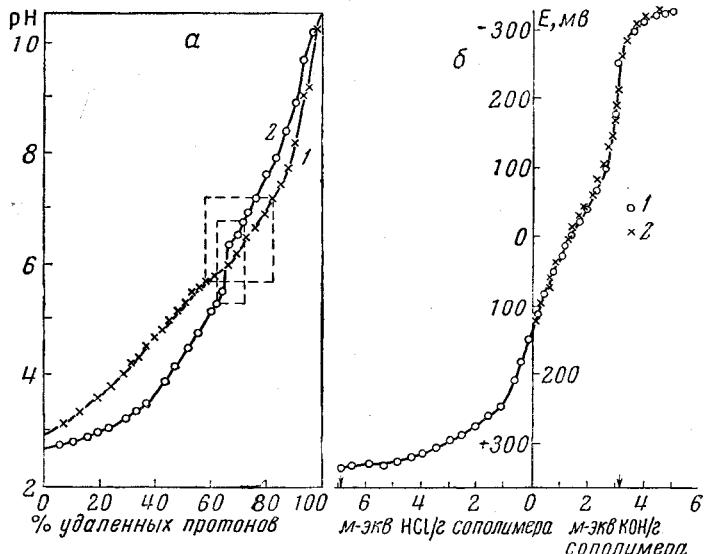


Рис. 1. Кривые потенциометрического титрования сополимера: а — хлоргидрат сополимера:

1 — в воде, 2 — в 0,4 М KCl;

б — то же, в 85%-ном этаноле:

1 — хлоргидрат сополимера, 2 — сополимер, выделенный после электродиализа

его растворимость. Например, он хорошо растворяется в водно-спиртовых и водно-пиридиновых смесях.

Потенциометрическое титрование. На рис. 1, а представлены кривые потенциометрического титрования хлоргидрата сополимера в воде и в 0,4 М растворе KCl. По оси абсцисс здесь отложена степень удаления протонов (соответствующая количеству добавленной щелочи), по оси ординат — pH. Таким образом, кривые показывают функциональную зависимость pH от всех степеней диссоциации. В растворе хлоргидрата сополимера концентрация водородных ионов будет определяться соотношением трех констант диссоциации, соответствующих диссоциации пиридиниевых ионов и двум ступеням диссоциации карбоксильных

групп. Каково реальное соотношение между константами диссоциации в данном случае, сказать трудно, так как слишком много факторов определяет это соотношение [5].

По-видимому, их значения довольно близки, а это должно привести к тому, что области диссоциации ионизируемых групп будут частично перекрываться. В результате на кривой титрования обнаруживается только один более или менее определенный перегиб, встречающийся в щелочной области. Однако он появляется ранее ожидаемого стехиометрического эквивалента (соответствуя только 94,4% удаленных протонов). Заметим, что число протонов, приходящихся на пиридиневые ионы, соответствует $6,85 \cdot 10^{-3}$ молей Н/г сopolимера, а на карбоксильные группы $3,12 \cdot 10^{-3}$ молей Н/г сopolимера.

Из рис. 1, а видно, что сopolимер нерастворим в воде в области $5,3 < \text{pH} < 6,8$. Электрофоретические исследования Алфрея и Моравеца [6] на сopolимере метакриловой кислоты и 2-винилпиридина показали, что изоэлектрическая точка таких продуктов лежит внутри области нерастворимости. Эта область заметно расширяется по оси абсцисс и смещается по оси ординат при титровании сopolимера в присутствии KCl. При этом с увеличением ионной силы раствора кривая титрования повышается слева от изоэлектрической точки и понижается справа, причем обе кривые пересекаются в области нерастворимости. Аналогичные эффекты наблюдались как при титровании протеинов [7], так и при титровании ряда синтетических полiamфолитов [8—10].

Наличие области нерастворимости при титровании в воде, а также некоторого расхождения между наблюдаемым значением общей кислотности и стехиометрическим эквивалентом побудило к поискам иных условий титрования сopolимера. Как и в случае титрования аминокислот [11] и протеинов [7], оказалось, что улучшения условий титрования сopolимера можно добиться при использовании спирто-водной смеси в качестве среды для титрования.

На рис. 1, б показаны кривые титрования хлоргидрата сopolимера и продукта, выделенного после электродиализа в 85%-ном этиловом спирте.

Эдсалл [12] показал, что уже для аминокислот отношение диполярных ионов к незаряженным молекулам в 90%-ном этаноле будет гораздо меньше, чем в воде. Это связано с определенным изменением относительной кислотности карбоксильных и катионных групп в спирте по сравнению с водой. Причем, как правило, константы диссоциации карбоновых кислот при переходе от воды к этанолу уменьшаются на 4,5—5,5 единицы в показателе степени, а катионных кислот всего лишь на 0,5—0,15 единицы [13].

Сказанное выше удовлетворительно согласуется с результатами, представленными на рис. 1, б. Как видно из этого рисунка, кривая титрования хлоргидрата сopolимера практически полностью совпадает с кривой титрования сopolимера, выделенного после электродиализа. Это должно соответствовать тому, что на кислотной стороне кривой титрования будут титроваться только пиридиневые ионы, а на щелочной — карбоксильные группы. Тогда в изоэлектрической точке концентрация диполярных ионов будет весьма мала.

Благодаря слабой основности пиридиновых групп на кислотной стороне кривой титрования нет перегиба, в то время как на щелочной появляется четкий перегиб, точно соответствующий стехиометрическому эквиваленту карбоксильных групп.

Вискозиметрические исследования. Вискозиметрические исследования полиэлектролитов, как известно, позволяют проследить изменения формы макромолекулы в зависимости от величины электростатического заряда и действия противоионов.

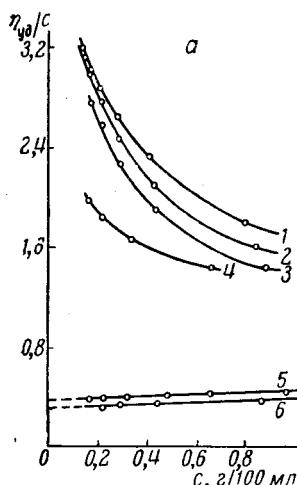


Рис. 2

Рис. 2. Концентрационная зависимость вязкости водных растворов сополимера:
а — кислые растворы (HCl):

1 — $\alpha = 0,45$, 2 — $\alpha = 0,35$, 3 — $\alpha = 0,30$, 4 — хлоргидрат, 5 — в 0,5 М KCl, 6 — в 1,0 М KCl;
б — щелочные растворы (KOH):

1 — калиевая соль сополимера ($\beta = 1$), 2 — $\beta = 0,49$, 3 — $\beta = 0,40$, 4 — $\beta = 0,30$,
5 — в 0,74—0,95 М KCl

Рис. 3. Зависимость $c / \eta_{уд}$ от \sqrt{c} :

1 — $\beta = 0,30$; 2 — $\beta = 0,40$; 3 — $\beta = 0,49$; 4 — $\beta = 1,0$; 5 — $\alpha = 0,30$; 6 — $\alpha = 0,35$; 7 — $\beta = 0,45$

На рис. 2 представлены графические зависимости приведенной вязкости сополимера в кислых и щелочных растворах от разбавления. В кислых растворах амфотерный сополимер ведет себя как поликатион, а в щелочных как полианион. Из рис. 2 видно, что разбавление вызывает интенсивное возрастание вязкости. Это происходит в результате развертывания цепей полимера вследствие того, что противоионы диффундируют от поликатиона и эффективный заряд последнего, а следовательно, и электростатическое отталкивание увеличиваются.

Аналогичные данные получены для других полиамфолитов [8, 9]. Естественно, однако, что это возрастание вязкости с разбавлением не может происходить беспредельно, поскольку внутримолекулярное отталкивание способно растянуть скрученную полимерную цепь только до размеров полностью вытянутой конфигурации. Это соответствует результатам, представленным на рис. 3. На этом рисунке рассматриваемые функции изображены в координатах $c / \eta_{уд}$, \sqrt{c} , и для тех же экспериментальных данных в соответствии с уравнением Фуосса и Штрауса [14]:

$$\eta_{уд}/c = \frac{A}{1 + B\sqrt{c}}$$

был получен ряд прямых.

Из рис. 3 видно, что при невысоких степенях ионизации карбоксильных групп величина электростатического заряда еще недостаточна, чтобы изменить конфигурацию молекулы до полностью растянутой спирали при бесконечном разбавлении, в то время как при ионизации пиридиновых групп выше 30% был получен ряд прямых, пересекающихся в одной точке при экстраполяции до нулевой концентрации. При достаточно большой величине заряда это же значение практически достигается и в щелочном растворе.

Влияние величины электростатического заряда на изменение формы

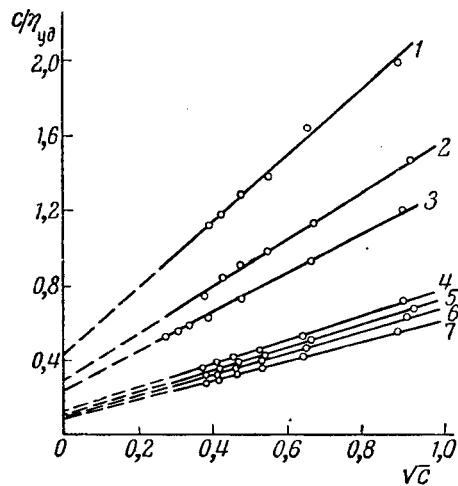


Рис. 3

макромолекул сополимера, а следовательно и вязкости, особенно отчетливо видно на рис. 4. На этом рисунке представлена зависимость приведенной вязкости сополимера от степени ионизации кислотных и основных групп в воде и 85%-ном этиловом спирте. Минимум приведенной вязкости в 85%-ном спирте соответствовал 0,135 (для концентрации полимера, равной 0,879 г / 100 мл).

При добавлении известного количества кислоты или щелочи происходит резкое возрастание вязкости. Это связано с раскручиванием полимерного клубка под действием электростатических сил отталкивания между одноименно заряженными группами. Однако, в то время как это возрастание вязкости с увеличением степени ионизации на щелочной стороне происходит практически до 100%-ной нейтрализации карбоксильных групп, на кислотной стороне максимум вязкости соответствовал только 62%-ной нейтрализации пиридиновых групп. Аналогичные результаты были получены рядом исследователей на сополимерах 2-винилипирива и акриловой и метакриловой кислот [8, 9].

На рис. 2 приводятся данные о вязкостях хлоргидрата сополимера и соответствующей калиевой соли. Видно, что эти данные соответствуют результатам, представленным на рис. 4. На результирующий заряд хлоргидрата сополимера сильное влияние оказывает экранирующее действие противоионов, образующихся при гидролизе соли, вызывая резкое падение вязкости. Экранирующее действие противоионов было дополнительно продемонстрировано при исследовании вязкости растворов соответствующих солей сополимера в присутствии KCl. Эти данные также представлены на рис. 2. Видно, что при соответствующей концентрации KCl зависимость приведенной вязкости от концентрации полимера носит прямолинейный характер.

Экспериментальная часть

Мономеры. МВП непосредственно перед использованием перегоняли в вакууме в токе азота; т. кип. 75°/15 мм.

ФК дважды перекристаллизовывали из горячего водного раствора и высушивали в вакууме (20 мм) при 50°; т. пл. 288°. Степень чистоты, по данным потенциометрического титрования, оказалась равной 99,5%.

Получение сополимера. Полимеризация. Соотношения исходных компонентов для сополимеризации были таковы: мономеры 100 вес. ч., метанол 50 вес. ч., динитрил азоизомасляной кислоты 0,1 вес. ч. Полимеризацию проводили в запаянных ампулах в атмосфере азота при 70° в течение 5 час. Густой лак разбавляли 80%-ным водным метанолом и сополимер осаждали смесью ацетона с метанолом (80 : 20). Сополимер высушивали в вакууме (3 мм).

Получение хлоргидрата сополимера. На 1 г сополимера брали 10 мл 5—7%-ного раствора соляной кислоты. Раствор нагревали на водяной бане при 90° в течение 1 часа. Из этого раствора после фильтрования хлоргидрат сополимера выделяли осаждением ацетоном, и полученный порошок хлоргидрата высушивали в вакууме (3 мм).

Получение чистого сополимера методом высоковольтного электродиализа. Электродиализ водного раствора хлоргидрата сополимера производили по обычной методике. Использовали трехкамерный электродиализатор с применением ионитовых колонок с целлофановыми мембранными. Напряжение выпрямленного тока составляло 1000—1500 в. В конце процесса сополимер осаждали на мемbrane в виде пленки. Процесс прекращали при токе 3—6 ма. Чистый сополимер высушивали в вакууме (3 мм) над P₂O₅.

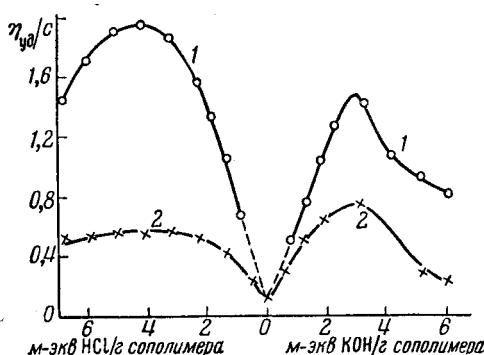


Рис. 4. Зависимость $\eta_{уд}/c$ от степени ионизации:

1 — в водных растворах; 2 — в 85%-ном спирте

Анализы. Определение содержания хлора производили микрометодом. Азот определяли модифицированным методом Кельдаля [15], содержание карбоксильных групп — потенциометрическим титрованием в 85%-ном этиловом спирте спиртовым раствором KOH [11].

Потенциометрическое титрование. Навеску гидрохлорида сополимера (0,04—0,05 г) растворяли в 50 мл воды (или соответствующего растворителя) и титровали 0,1 н. раствором KOH, приливаемым из микробюретки (5 мл), градуированной через 0,01 мл. Использовали ламповый pH-метр со стеклянным и каломельным электродами. Все опыты по титрованию производили при 20° и при механическом перемешивании.

Вязкость. Вискозиметрические измерения производили в вискозиметре Уббелоде при 20°. Время истечения воды при 20° 194 сек.

Выводы

1. Получен новый амфотерный сополимер фумаровой кислоты и 2-метил-5-винилпиридина сополимеризацией исходных компонентов в растворителе.

2. Исследование потенциометрического титрования и вязкости сополимера в водных и водно-спиртовых растворах, а также в присутствии простого электролита выявляет ряд особенностей его поведения, присущих некоторым синтетическим и природным полнамфолитам.

Ленинградский технологический
инstitut им. Ленсовета

Поступила в редакцию
16 VI 1962

ЛИТЕРАТУРА

1. J. A. Mikes, L. Kogacs, Международный симпозиум по макромолекулярной химии, Москва, июнь 1960, секция III, стр. 93.
2. Сюй Уэ-дэ, М. В. Гликкина, Л. А. Гудкин, А. Д. Зайцев, В. С. Юрченко, Г. В. Самсонов, Тезисы докл. на IX науч. конф. ИВС АН СССР, 1962, стр. 25.
3. I. R. Miller, A. Katchalsky, Proceedings of the Second International Congress of Surface Activity, London, 1957, 1, 159.
4. T. Alfrey, S. H. Pinner, J. Polymer Sci., 23, 533, 1957.
5. J. Mazur, A. Silberberg, A. Katchalsky, J. Polymer Sci., 35, 43, 1959.
6. T. Alfrey, H. Morawetz, J. Amer. Chem. Soc., 72, 1864, 1950.
7. E. J. Cohn, J. T. Edsall, Proteins, Amino Acids and Peptides, Reinhold Publishing corp., N. Y., 1943, Ch. 20.
8. T. Alfrey, H. Morawetz, J. Amer. Chem. Soc., 74, 436, 1952.
9. H. L. Wagner, E. A. Lang, J. Polymer Sci., 55, 1512, 1951.
10. A. Katchalsky, I. R. Miller, J. Polymer Sci., 13, 57, 1954.
11. F. W. Forman, Biochem J., 14, 451, 1920.
12. E. I. Cohn, I. T. Edsall, Proteins, Amino Acids and Peptides, Reinhold Publishing Corp. N. Y., 1943, Ch. 4.
13. Н. А. Измайлова, Электрохимия растворов, Харьковский ун-т, 1959, стр. 541.
14. R. M. Fuoss, J. Polymer Sci., 3, 603, 1948; 4, 96, 1949.
15. W. Skoda, I. Schurz, Z. analyt. Chem., 162, 259, 1958.

SYNTHESIS OF THE AMPHOTERIC COPOLYMER OF FUMARIC ACID AND 2-METHYL-5-VINYLPYRIDINE AND ITS PROPERTIES

V. S. Lebedev, R. K. Gavurina

Summary

A new amphoteric copolymer of fumaric acid and 2-methyl-5-vinylpyridine has been produced by direct polymerization of the monomers in solution. The potentiometric titration and viscosity measurements of the copolymer in aqueous and aqueous alcoholic solutions as well as in the presence of added simple electrolyte has elucidated a number of specific features in its behavior, which are common to synthetic and naturally occurring ampholytes.