

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ  
СОЕДИНЕНИЯ

Том (A) X

№ 2

1968

УДК 541.64:668.317-13

СИНТЕЗ ПРИВИТЫХ СОПОЛИМЕРОВ ЖЕЛАТИНА

*А. А. Денисова, Л. И. Синякова*

Одним из основных методов модификации свойств желатина и других полимеров является синтез привитых сополимеров на их основе. Использование этого метода дает возможность резко изменить свойства желатина и получить продукты с принципиально новыми свойствами. Так, были синтезированы привитые сополимеры желатина с нитрилом акриловой кислоты (АН) с содержанием белка не более 15,0% [1—2]. В зависимости от содержания желатина они обладают различной растворимостью в диметилформамиде (ДМФА).

Ранее были синтезированы сополимеры желатина с метилметакрилатом (ММА), образующие пленки, отличающиеся по физико-механическим и физико-химическим свойствам от пленок, полученных из гомополимеров [3]. Имеется ряд патентов на получение латексов, в которых в качестве исходных соединений предложены белки и мономеры винилового и акрилового ряда [4—7]; полученные латексы содержали белка до 57,0%.

Получены также привитые сополимеры желатина с MMA или стиролом под действием облучения рентгеновскими лучами [8].

В вышеуказанных исследованиях при проведении реакции структурные факторы желатина не учитывались.

Макромолекула желатина, являясь фрагментом структуры нативного коллагена в нормальных условиях, имеет форму палочкообразной винтовой спирали, витки которой скреплены водородными связями. При нагревании водородные связи как межмолекулярные, так и внутримолекулярные разрушаются, и спираль плавится, превращаясь сначала в гибкую цепь, а затем свертывается в беспорядочный клубок [9—11]. Состояние спираль — клубок находится в зависимости от концентрации, pH раствора, температуры и присутствия различных химических реагентов. Было показано, что при pH 3 — 4, а также 6 — 11 молекула желатина при комнатной температуре и ниже находится в спиральном состоянии; при температуре 35° для всех концентраций спиральная конформация молекул желатина полностью переходит в форму беспорядочного клубка; при добавлении мочевины к растворам все спирали молекул желатина разрушаются и превращаются в вытянутые нити. Можно полагать, что структурное состояние молекул желатина влияет на его превращение в процессе привитой полимеризации.

Ранее было установлено [12], что перекисные соединения по инициирующей активности резко различаются и располагаются в такой последовательности: а) малоактивные — перекись бензоила, перекись водорода, перборат натрия; б) среднеактивные — персульфат калия; в) высокоактивные — органические гидроперекиси. Предполагают [13], что эффективность окислительно-восстановительных систем как инициаторов полимеризации в эмульсиях зависит не только от реакционной способности иниции-

рующих радикалов, но и от растворимости перекисного соединения в воде. С повышением растворимости активность гидроперекисей повышается, и они располагаются в ряд:  $(\text{CH}_3)_3\text{COOH} > (\text{C}_6\text{H}_5)(\text{CH}_3)_2\text{COOH} > > (\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{CH}_3\text{COOH}$  (14).

В данной работе изучены условия синтеза привитых сополимеров желатина и АН, а также влияние конформации молекул желатина, вида инициатора на химический состав и некоторые свойства образующихся привитых сополимеров.

### Экспериментальная часть \*

Для синтеза сополимеров белка с АН применяли желатин пищевой 1-го сорта с содержанием азота 17,73%. АН предварительно освобождали от гидрохинона и перегоняли;  $n_D^{20}$  1,3900, т. кип. 78°,  $d$  0,811. Перекись бензоила дважды перекристаллизовывали.

Моноперфталевую кислоту получали действием перекиси водорода на фталевый ангидрид; т. пл. 74°; пероксиянтарную кислоту — действием перекиси водорода на янтарный ангидрид; т. пл. 128° (с разл.) [15].

Привитая сополимеризация с применением окислительно-восстановительной системы. В трехгорную колбу с мешалкой, обратным холодильником и термометром загружали 1,75; 4,4; 6,13; 8,75 и 10,5 г желатина (на абсолютно сухое вещество) и 80 мл воды. Через 1,5 часа содержимое колбы при работающей мешалке подогревали до 40°, приливали 20 г АН и перемешивали 12—15 мин., после чего добавляли водный раствор  $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$  (1,0%) и  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$  (0,6%). При добавлении АН и раствора инициатора температуру поддерживали в пределах 40—42°. Реакция экзотермична; максимальное повышение температуры до 85—90°. После спада температуры процесс полимеризации продолжали еще 30 мин. Реакционную смесь охлаждали до комнатной температуры, промывали от непрореагировавшего желатина водой с температурой 90—95° (1-й способ) и взвешивали, или через смесь продували пар в течение 4 час. при 100° (2-й способ). Получали продукт в виде белого порошка.

Конформацию молекул изменяли путем: а) корректировки pH раствора желатина, б) добавлением мочевины и в) изменением начальной температуры реакции. Реакцию в этом случае также проводили в присутствии окислительно-восстановительной системы:

а) pH раствора желатина в пределах 3—4 корректировали 1 н.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , в пределах 6—11 4 н.  $\text{NaOH}$ ;

б) 3 г мочевины, растворенной в 30 мл воды, и 20 г АН добавляли в расплавленный желатин, перемешивали 2 часа при 40°, затем вводили 1,0% инициатора, и раствор постепенно нагревали до 80°. Полимеризацию проводили в течение 4 час;

в) растворы желатина плавили при 40°, затем охлаждали до температуры опыта и далее реакцию проводили, как указано выше. Максимальное повышение температуры — 65—70°.

Сополимеризация в присутствии перекисей. а. В присутствии перекиси моноперфталевой и пероксиянтарной кислот. Через расплав (5 г желатина в 60 мл воды) продували в течение 30 мин. азот, очищенный от примесей кислорода, затем включали мешалку и добавляли раствор (1,0%) перекиси моноперфталевой или перекиси пероксиянтарной кислоты в 20 мл воды. Активацию желатина проводили в течение 30 мин., и добавляли 20 г АН. Самопроизвольного повышения температуры смеси в отличие от инициирования  $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ — $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$  не наблюдалось.

Реакцию продолжали 6 час, постепенно повышая температуру до 90°. Азот пропускали в реакционную смесь до окончания реакции.

б. В присутствии перекиси бензоила. Инициатор вводили в раствор желатина, предварительно растворив в 20 мл АН. Через 3—3,5 часа имела место опалесценция раствора, которая увеличивалась во времени. Однако даже через 6 час. не удалось получить продукт, который можно было выделить.

Гомополимер АН удаляли экстракцией продукта ДМФА в аппарате Сокслета в течение одного часа. Вес продукта после экстракции не изменился, а выделить поликарилонитрил (ПАН) из фильтрата не удалось. Предварительно было установлено, что механическая смесь желатина и ПАН в принятых условиях экстракции продукта сополимеризации полностью разделяется на составляющие гомополимеры.

Количество желатина в продукте определяли по биуретовой реакции, а также по количеству оксипролина в гидролизах сополимеров [16]. Результаты получаются идентичные.

Сополимеры гидролизовали 6 н.  $\text{HCl}$  в течение 8 час. при  $120 \pm 0,5^\circ$ . Небелковую часть (осадок) отделяли от гидролизата белка центрифугированием при 6000 об/мин. Оксипролин определяли в гидролизате.

\* В экспериментальной части работы принимали участие А. Я. Акимова, Н. Е. Водовозова.

## Результаты и их обсуждение

Сополимеры желатина с АН, синтезированные эмульсионной сополимеризацией, обычно отмывали горячей водой и получали сополимеры одинакового состава, но с разной растворимостью в ДМФА. В [1] указано, что сополимер, содержащий более 7% белка, нерастворим в ДМФА; другие авторы отмечали его полную растворимость [7]. Возможно, что способ промывки несколько влияет на состав продуктов, а последний отражается на его свойствах. Это видно из приведенных ниже данных:

Количество желатина, взятого для реакции, %	8,0	18,0	23,0
Содержание белка в продукте, %:			
отмытом водой с температурой 90—95°	7,8	14,7	15,1
отмытом продувкой паром	6,8	8,1	8,8

Как видно, количество белка в продукте в зависимости от условий промывки различно. Содержание белка в продуктах не зависит от количества желатина (не менее 8%), взятого для реакции. Можно было предположить, что увеличив продолжительность промывки смеси продуванием пара удастся полностью разделить продукт сополимеризации на его составляющие, как это происходит с механической смесью. Как видно из приведенных ниже результатов, после 4-кратной промывки смеси паром содержание белка в сополимерах не изменяется.

Количество желатина, взятого для реакции, %	8,0	18,0	23,0
Содержание белка в сополимере после промывок паром:			
одной	6,8	8,4	8,8
двух	6,9	8,5	8,6
трех	6,9	8,5	8,6
четырех	6,9	8,5	8,4

Очевидно, что содержание белка в продуктах зависит от условий промывки. Однако продукты, отмытые горячей водой, независимо от доли участия белка в реакции сополимеризации содержат определенное количество белка, так же как и отмытые продуванием пара.

Из рассмотрения влияния условий проведения реакции на содержание белка в продуктах (рис. 1), видно, что при добавлении меньше 1,0% инициатора

**Содержание белка в сополимерах в зависимости от условий реакции**  
(Количество желатина, взятого для реакции — 18%)

Условия сополимеризации	Содержание белка в сополимере, %	
	отмыт по способу 1	отмыт по способу 2
рН раствора	3,0	6,5
	10,0	8,0
	10,5	7,2
	5,2	8,1
Добавка 15% от веса желатина мочевины	6,2	16,0
Начальная температура реакции, °C	20±0,5	3,3
	35±0,5	4,0
	40±0,5	—
Инициатор	Перекись янтарной кислоты	8,1
	Перекись мононитрофталевой кислоты	6,7
	K <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>8</sub> —Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	6,5
		15,0
		14,5
		14,7
	8,1	15,0

циатора получаются продукты с содержанием белка менее 6,0%. Оптимальное количество инициатора равно 1,0%; в этом случае продукты содержат постоянное количество белка (6,8—8,8%). При концентрации желатина в исходном растворе менее 1,25% содержание белка в продуктах ниже 6,8%; при концентрации желатина 2,5—15,0% продукты содержат 6,8—8,8% белка.

В этой области концентраций студней исследован ряд факторов, влияющих на конформацию молекул желатина [9].

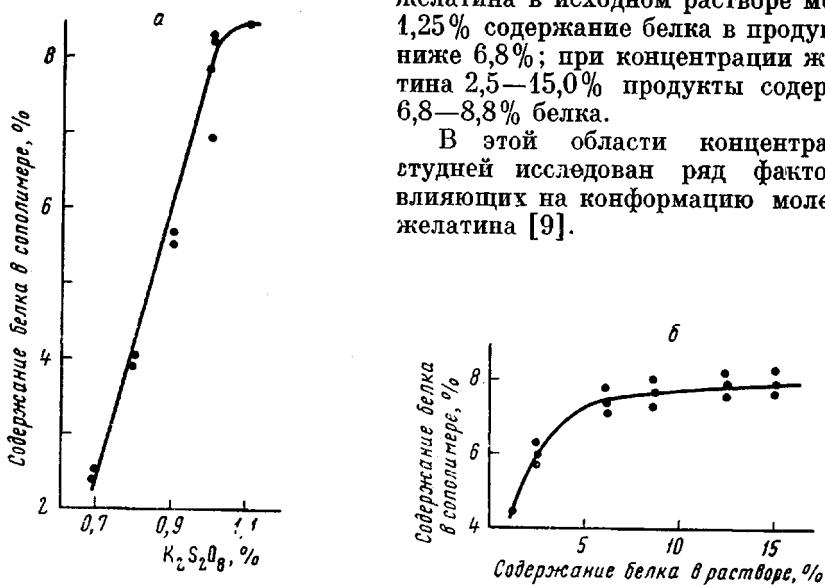


Рис. 1. Содержание белка в сополимере в зависимости от количества инициатора (а) и концентрации желатина в растворе (б)

Изменение содержания белка в продуктах в зависимости от pH раствора, присутствия мочевины, изменения начальной температуры реакции и вида инициатора приведены в таблице. Из таблицы видно, что продукты, синтезированные при различных pH в присутствии мочевины, а также без нее, содержат одинаковое количество белка.

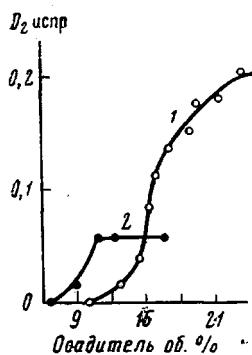


Рис. 2. Кривые турбидиметрического титрования:

1 — сополимер, 2 — механическая смесь желатина с ПАН. Растворитель ДМФА; осадитель — вода; количество исходного раствора — 5 мл, концентрация — 0,005 г/мл. Подача растворителя 0,2 мл на 1 цикл, рабочий цикл — 120 сек., температура — комнатная

Продукты, синтезированные при пониженной начальной температуре реакции, содержат белка 3,3—4,0%, т. е. в 2 раза меньше; вероятно, в этой области температур период полураспада катализатора низок.

Таким образом, продукты, полученные полимеризацией структурно-измененных молекул желатина с АН, а также в присутствии различных перекисей, имеют одинаковый химический состав.

Сополимеры, содержащие 6,8—8,8% и 14,7—15,1% белка, не растворяются в воде, в 0,1 н.  $H_2SO_4$ , 0,1 н.  $NaOH$  и в таких органических растворителях, как ацетон, дихлорэтан, четыреххлористый углерод, этиловый спирт, ксиол, толуол и 50%-ный раствор хлористого цинка; они растворимы в 1,0%-ном и более концентрированных растворах щелочей при нагревании на кипящей водяной бане. С повышением концентрации щелочи время растворения уменьшается; так в 1,0%-ном растворе  $NaOH$  растворение происходит за 5 час. в 3,7%-ном — за 50 мин. Продукты, содержащие 6,8—8,8% белка, легко растворяются в ДМФА при нагревании, образуя прозрачные растворы; продукты, содержащие 14,7—15,1% белка, в этих условиях растворяются неполностью. Для их растворения необходим более тонкий помол и длительное время растворения.

Следует считать, что эти продукты являются привитыми сополимерами желатина. Для подтверждения факта прививки проводили турбидиметрическое титрование растворов сополимеров, содержащих 8,8% белка (рис. 2). Растворителем сополимера, смеси гомополимеров (желатин — ПАН), а также ПАН является ДМФА. Осаждение во всех случаях производили водой. Метиловым, этиловым спиртами, а также гептаном сополимеры не осаждаются. Рассмотрение турбидиметрического титрования механической смеси желатина — ПАН и продукта сополимеризации позволяет сделать вывод, что последний является сополимером.

Разница в содержании белка в сополимерах, отмытых различными способами, может быть объяснена тем, что желатин, не вступивший в реакцию привитой полимеризации, распределяется по всей массе равномерно и удалить его горячей водой не удается. Возможно, при реакции полимеризации возникают различные типы связей и при промывке продукта продувкой паром, происходит гидролиз более слабых связей. Ввести более 15,0% белка в сополимерные продукты по указанному выше способу не удается. Вероятно, это связано с возникновением постоянного количества реакционных центров, на которых происходит полимеризация мономера.

Авторы искренне благодарны доктору химических наук Н. А. Платэ за постоянный интерес к работе и за участие в обсуждении результатов.

#### Выводы

1. Реакцией сополимеризации акрилонитрила в водном растворе желатина осуществлен синтез привитых сополимеров желатина и акрилонитрила.

2. Показано, что, несмотря на различные исходные соотношения белка и мономера, вида инициатора, конформации молекулы желатина, конечные продукты полимеризации имеют близкий количественный состав.

3. Методом турбидиметрического титрования показано, что полученные продукты являются привитыми сополимерами.

Центральный научно-исследовательский  
институт кожевенно-обувной промышленности

Поступила в редакцию  
10 III 1967

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Е. А. Курильчиков, М. П. Пенькова, А. Н. Видишева, Химич. волока, 1959, № 2, 28; 1959, № 4, 16.
2. Англ. пат. 715194, 1952.
3. Л. А. Хисматулина, С. М. Леви, В. А. Кухтин, Высокомолек. соед., 6, 473, 1964.
4. Л. М. Шутер, С. И. Трахтенберг, Н. П. Беркли. Авт. свид. 136557, 1961, Бюлл. изобретений, 1961, № 5, 57.
5. Л. М. Шутер, С. И. Трахтенберг, Р. Н. Коростылева, Авт. свид. 148908, 1962, Бюлл. изобретений, 1962, № 14, 36.
6. Англ. пат. 793549, РЖХим, 1959, 440.
7. Пат. США 2794787, РЖХим, 1959, 480.
8. Л. Кипш, Я. Добо, Высокомолек. соед., 2, 464, 1960.
9. В. А. Пчелин, В. Н. Измайлова, В. П. Мерзлов, Высокомолек. соед., 5, 1429, 1963.
10. О. Ургенс, Р. Доту, Advances Protein Chem., 16, 401, 1961.
11. В. Н. Измайлова, В. А. Пчелин, А. А. Самир, Высокомолек. соед., 6, 2197, 1964.
12. Т. И. Юрженко, Диссертация, 1952.
13. В. Д. Ушаков, Л. П. Межирова, Л. А. Галата, З. С. Хуснутдинова, Высокомолек. соед., 3, 1716, 1961.
14. Т. И. Юрженко, В. А. Пучин, В. С. Голохвостова, Доклады Львовского политехнического ин-та, химия и химическая технология, т. 5, вып. 1, 2, 1963.
15. В. Карножицкий, Органические перекиси. Изд-во иностр. лит., 1952, 45, 61.
16. А. Л. Зайдес, А. Н. Михайлов, О. И. Пушленко, Биохимия, 29, 5, 1964.

#### SYNTHESIS OF GRAFT-COPOLYMER OF GELATINE *A. A. Denisova, L. I. Sinyakova*

##### Summary

Graft-copolymers of gelatine and acrylonitrile have been prepared by polymerization of acrylonitrile in aqueous solution of gelatine. Despite difference in ratios of protein and the monomer, kind of initiator, conformation of gelatine molecule the products of the reaction are of very similar in composition. As shown by turbidimetric titration the products are real graft-copolymers.