

Доказательством такого строения полученных аммониевых полимеров служит также появление в ИК-спектрах полос поглощения в области 675 см^{-1} , относящихся к валентным колебаниям связи $-\text{C}-\text{Br}$. Это свидетельствует о наличии некватернизованных $-\text{CBr}$ -групп, т. е. в процессе полимеризации в реакцию вовлекаются и некватернизованные метил- α -бромакрилатные группы. В то же время в ИК-спектрах возникают интенсивные полосы поглощения в области $2860, 2955-3200 \text{ см}^{-1}$, характеризующие образование солевых групп $-\text{NH}_2\bar{\text{Br}}$. Появление новой полосы поглощения средней интенсивности в области 1660 см^{-1} подтверждает образование аммониевой квантнернизованной группы. Таким образом, данные ЯМР- и ИК-спектров свидетельствуют о том, что при взаимодействии МВА с ТЭТА протекает самопроизвольная полимеризация, которой предшествует реакция Меншуткина.

ЛИТЕРАТУРА

1. Каргин В. А., Кабанов В. А., Алиев К. В., Развадовский Е. Ф. Докл. АН СССР, 1965, т. 160, № 3, с. 604.
2. Кабанов В. А., Алиев К. В., Каргин В. А. Высокомолек. соед. А, 1968, т. 10, № 7, с. 1618.
3. Конажевский А. Дис. на соискание уч. ст. канд. хим. наук. М.: МХТИ им. Д. И. Менделеева, 1955.

Ташкентский политехнический институт
им. Абу Райхана Беруни

Поступила в редакцию
26.IV.1984

УДК 541.64:547(391+381)

ИЗУЧЕНИЕ СТАБИЛЬНОСТИ БИСУЛЬФИТНОГО ПРОИЗВОДНОГО СОПОЛИМЕРА АКРОЛЕИНА С АКРИЛОВОЙ КИСЛОТОЙ

*Анненкова В. З., Анненкова В. М., Шилляева Н. П.,
Воронков М. Г.*

Ранее мы сообщали о получении бисульфитного производного сополимера акролеина с акриловой кислотой (БПС), являющегося антикоагулянтом крови прямого пролонгированного действия («акрилсульфакрин») [1].

Для практического использования акрилсульфакрина важной характеристикой является стабильность его свойств во времени.

В настоящем сообщении приведены результаты по изучению изменения свойств БПС в течение продолжительного времени. При этом использовали БПС в виде порошка и раствора. Синтез БПС осуществлялся по методике [2].

Для изучения стабильности порошок БПС и его 1%-ные водные растворы помещали в ампулы и запаивали. Через определенные промежутки времени вскрывали по три ампулы и исследовали состав и свойства БПС. Выделение БПС из водных рас-

тволов осуществляли лиофильным высушиванием. Состав БПС устанавливали методом ИК-спектроскопии [3]; относительная ошибка определения функциональных групп этим методом $\pm 3\%$. Приведенную вязкость определяли на вискозиметре ВПЖ-1 при 20° в воде (концентрация полимера 0,05 г/дл), pH 1%-ных водных растворов измеряли на лабораторном pH-метре 673 с использованием стеклянного электрода сравнения.

Стабильность БПС при хранении характеризовали по изменению свойств их водных растворов (приведенная вязкость, величина pH) и состава полимера. Нами приведены средние значения трех опытов; погрешность измерения не выходит за пределы принятых величин погрешности при измерениях значений pH и характеристической вязкости.

Водные растворы БПС при хранении подвергаются постоянному медленному изменению, что через 7 сут (таблица, опыты 2–4) выражается в увеличении кислотности раствора от 7,0 до 5,4 единиц pH и в изменении

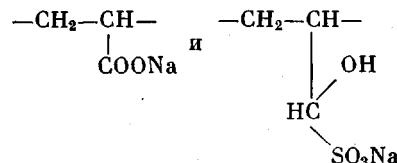
Изменение состава и свойств БПС во времени

Опыт, №	БПС	Длительность выдержки	Состав, мол. %				рН	η_{sp} , дл/г
			$-\text{CH}_2-\text{CH}-$ $\text{H} \quad \text{OH}$	$-\text{CH}_2-\text{CH}-$ $\text{H} \quad \text{O}$	$-\text{CH}_2-\text{CH}-$ $\text{H} \quad \text{C}$	ацетально-эфирные звенья		
1	Исходный БПС	Свежеприготовленный БПС	11	36	42	11	7,0	1,14
2	1%-ный водный раствор БПС	7 сут	8	35	54	3	5,5	1,16
3	То же	3 мес	7	34	55	4	5,4	1,32
4	»	6 мес	6	33	56	5	5,4	1,50
5	Порошкообразный	7 сут	11	36	42	11	6,9	1,14
6	То же	3 мес	10	36	42	12	6,8	1,16
7	»	6 мес	10	35	41	14	6,8	1,18
8	»	12 мес	9	35	41	15	6,8	1,21

состава полимера. Уменьшается количество звеньев с сульфогруппами, возрастает доля карбоксилатных звеньев и уменьшается доля ацетально-эфирных группировок.

В то же время содержание звеньев с альдегидными группами остается неизменным.

Для объяснения этого явления исследовали pH растворов модельных соединений — нейтрализованных полиакриловой кислоты и сульфицированного полиакролеина, содержащих те же звенья, что и БПС

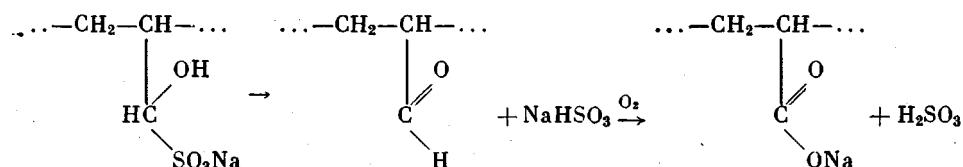


Водные растворы указанных модельных соединений выдерживали такое же время и в тех же условиях, что и раствор БПС. Для частично нейтрализованной до pH 7 полиакриловой кислоты (pH полунейтрализации 8,5) не наблюдали изменения водородного показателя. Это свидетельствует о том, что понижение pH среды не связано с карбоксилатными группами.

Для сульфирированного полиакролеина, pH 1%-ного водного раствора которого 7,0 (pH полунейтрализации 3,15), наблюдали резкое изменение водородного показателя от 7,0 до 2,9 за 39 сут и до 2,7 за 97 сут; затем изменений не наблюдали. При этом в конечных продуктах серы не обнаружено.

Следовательно, именно бисульфитные и ацетально-эфирные звенья в исследуемом полимере являются причиной нестабильности 1%-ного водного раствора БПС.

Очевидно в водном растворе протекают реакции разложения бисульфитных производных полиакролеина с последующим окислением альдегидных групп кислородом, находящимся в ампуле над раствором



Образование сернистой кислоты приводит к понижению pH раствора. Возможность протекания такой реакции подтверждается понижением во времени содержания серы в бисульфитных производных полиакролеина из-за отщепления образующейся сернистой кислоты.

Кроме изменения pH водных растворов БПС за 7 сут наблюдается понижение содержания всех звеньев, кроме карбоксилатных, количества которых увеличивается на величину, равную суммарному изменению содержания остальных звеньев в БПС. Следовательно, в растворе идут внутримолекулярные превращения, аналогичные реакциям в бисульфитных производных полиакролеина.

Существенные изменения в полимере протекают в течение первых 7 сут, в дальнейшем наблюдаются незначительные изменения, которые мало влияют на свойства БПС.

Из таблицы видно (опыты 5–10), что состав порошкообразного БПС изменяется незначительно. При этом значение pH растворов, полученных из порошкообразного БПС, оказывается постоянным, так как в данном случае разложение бисульфитных звеньев идет с выделением сернистого ангидрида из порошка в атмосферу над ним.

Исследование биологических свойств БПС показало, что антикоагулянтная активность раствора БПС изменяется и за 6 месяцев уменьшается с 28 до 3,5 ед. Порошкообразный БПС сохраняет свой состав и свойства в течение одного года. Таким образом, проведенные исследования позволили определить срок и форму хранения БПС.

ЛИТЕРАТУРА

1. Анненкова В. З., Угрюмова Г. С., Платонова А. Т., Анненкова В. М., Казимиrowsкая В. Б., Романькова Н. П., Воронков М. Г. Хим.-фарм. журн., 1982, № 4, с. 54.
2. Романькова Н. П., Анненкова В. З., Анненкова В. М., Угрюмова Г. С., Воронков М. Г. Высокомолек. соед. Б, 1978, т. 20, № 8, с. 616.
3. Воронков М. Г., Анненкова В. З., Романькова Н. П., Бродская Э. И., Анненкова В. М. Высокомолек. соед. А, 1981, т. 23, № 7, с. 1666.

Иркутский институт
органической химии СО АН СССР

Поступила в редакцию
30.IV.1984