

УДК 541.(64+183.12)

САМОРАСПЩЕПЛЯЮЩИЕСЯ ВОДОРАСТВОРIMЫЕ ИОНОГЕННЫЕ ПОЛИМЕРЫ

Каргина О. В., Мишустина Л. А., Киселев В. Я., Кабанов В. А.

Задача создания водорастворимых легко расщепляющихся ионогенных полимеров решается путем синтеза макромолекул, включающих в свой состав наряду со сложноэфирными группами, способными к гидролитическому расщеплению, группы, которые могут служить катализаторами этого процесса. Такими полимерами являются синтезированные полиаминоэфиры на основе первичных и вторичных алифатических диаминов и диакриловых эфиров гликолов. Реакция полиприсоединения проводится в водной среде, гетерогенно, при охлаждении ($-5\text{--}-10^\circ$), на воздухе в течение 15–30 мин, что позволяет получить полиаминоэфиры с количественным выходом. Исследование гидролитической устойчивости данных полимеров показало, что начальная скорость реакции гидролиза полиаминоэфиров существенно зависит от pH_0 среды. В области $\text{pH}>10$ гидролиз при комнатной температуре протекает с высокими скоростями. Изучен механизм реакции расщепления полиаминоэфиров и показано, что осуществляется внутримолекулярный катализ гидролиза сложноэфирных групп соседними по цепи аминогруппами.

Задача создания водорастворимых легко расщепляющихся полимеров актуальна для химической технологии и медицины. Она представляет интерес также и в плане проблем экологического характера. В настоящей работе эта задача решается введением в основную цепь макромолекул наряду со связями, способными к гидролитическому расщеплению, функциональных групп, которые могут в определенных условиях служить катализаторами гидролиза. Такими полимерами являются синтезированные нами водорастворимые полиаминоэфиры, содержащие в основной цепи сложноэфирные группы, чередующиеся с аминогруппами. Последние, как известно, могут катализировать гидролиз сложных эфиров.

Известно, что амины легко присоединяются к химически активированным двойным связям за счет неподеленной пары электронов у атома азота (реакция Михаэля). В полимерной химии эта реакция используется для получения разнообразных полiamинов и полимерных четвертичных солей [1–3]. Обычно реакцию осуществляют в гомогенных условиях. В качестве растворителей используют спирты, иногда воду. В зависимости от основности исходных аминов, активности двойных связей и стерической доступности реакционных центров реакцию проводят в интервале температур от комнатной до температуры кипения раствора. Те же факторы определяют продолжительность реакции, которая варьируется в интервале от нескольких часов до суток.

В настоящей работе в качестве мономеров для синтеза водорастворимых полiamиноэфиров (ПАЗФ) использованы диакрилаты гликолов и диамины. Упомянутые выше обычные методики проведения реакции Михаэля в данном случае связаны с рядом неудобств и ограничений. В частности, использование первичных диаминов ведет к неконтролируемым разветвлениям и к получению трудно идентифицируемой смеси полимерных продуктов. Проведение реакции в спиртах при повышенных температурах требует осушки реагентов, чтобы избежать гидролиза продукта, и применения инертной атмосферы, чтобы избежать окисления исходных веществ и радикальной полимеризации диакрилатов.

Предложенный в работе вариант метода заключается в проведении реакции в водной среде в гетерогенных условиях при пониженных темпе-

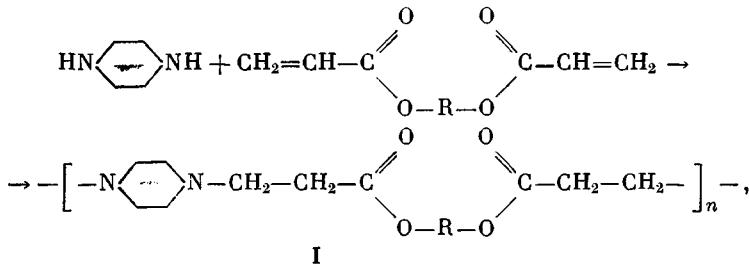
Величины характеристической вязкости и хим. сдвиги сигналов протонов в ПМР-спектрах синтезированных полиаминоэфиров

Исходные компоненты	[η], дл/г	Вы- ход, %	Хим. сдвиги протонов, м. д.				
			$-\text{CH}_2-\text{O}-\overset{\text{O}}{\underset{\text{C}\backslash}{\text{C}}}$	$>\text{N}-\text{CH}_2-$	$-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-$	$-\text{CH}_2-\overset{\text{O}}{\underset{\text{C}\backslash}{\text{C}}}-\text{O}-$	$\text{R}-\text{CH}_2-\text{R}$
Диакрилат этиленгликоля + ПП	0,4	95	4,6	3,7	-	3,0	-
Диакрилат диэтиленгликоля + ПП	0,52	95	4,3	3,65	3,75	3,0	-
Диакрилат триэтиленгликоля + ПП	0,56	95	4,3	3,6	3,7	2,95	-
Диакрилат тетраэтиленгликоля + + ПП	0,46	95	4,3	3,7	3,8	3,0	-
Диакрилат бутандиола + ПП	0,38	95	4,3	3,7	-	3,0	1,7
Диакрилат триэтиленгликоля + + этилендиамин	0,43	95	4,3	3,65	-	3,0	-
Диакрилат триэтиленгликоля + + полиэтиленимин	Гель	-	-	-	-	-	-

Примечание. ПП — пиперазин; [η] измерена в хлороформе при 25°.

ратурах ($-5 \div -10^\circ$), когда процесс, вероятно, протекает на границе раздела фаз. В этих условиях удается избежать гидролиза образующегося полимерного продукта, достичь очень высоких скоростей превращения; в случае использования первичных диаминов появляется возможность избежать образования разветвлений.

Общая схема реакции может быть представлена следующим образом:



где в качестве диаминов могут быть использованы также соединения $\text{H}_2\text{N}-(-\text{CH}_2-)_n-\text{NH}_2$ $n > 1$; $\text{R}=-(\text{CH}_2-)_m-$ $m > 1$ или $(-\text{C}_2\text{H}_4\text{O}-)_m-$ $m \geq 1$.

Диакрилаты гликолей и этиленгликолей синтезировали по методике [4] и применяли без дальнейшей очистки, использовали также полиэтиленимин¹ с $M=7000$.

Спектры ЯМР снимали на ЯМР-спектрометре «Varian-60».

Вязкость растворов ПАЭФ измеряли в вискозиметре Уббелоде. pH растворов ПАЭФ — на pH-метре pH-121.

Реакцию взаимодействия диакрилатов гликолей и этиленгликолей с соответствующими диаминами проводили в водной среде на воздухе. В 0,5 м. раствор диамина (например, пиперазина), предварительно охлажденного в бане с температурой $-5 \div -10^\circ$, при непрерывном энергичном перемешивания добавляли эквивалентное количество эфира. Реакция протекала гетерогенно, с высокой скоростью. Через 2–3 мин после смешения реагентов реакционная смесь приобретала вид густой пасты, а через 15 мин в системе уже практически не содержалось двойных связей (по данным ПРМ-спектров). Выделение полученных таким образом ПАЭФ проводили либо лиофилизацией сушки реакционного раствора, либо осаждением полимера в ацетоне из предварительно подкисленной HCl до pH ~ 3 реакционной смеси. Выход продукта в реакции практически количественный.

Данные элементного анализа и ПМР-спектроскопии полностью подтверждают предполагаемое строение синтезированных полимерных соединений. Величины характеристической вязкости ряда синтезированных ПАЭФ и хим. сдвиги сигналов протонов соответствующих групп приведены в таблице.

Гидролитическую устойчивость ПАЭФ исследовали на примере ПАЭФ из диакрилата триэтиленгликоля и пиперазина. Показано, что

¹ Полимер был предоставлен П. А. Гембицким.

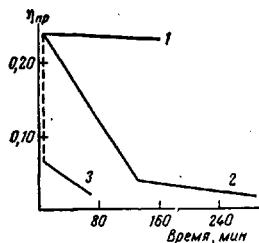


Рис. 1

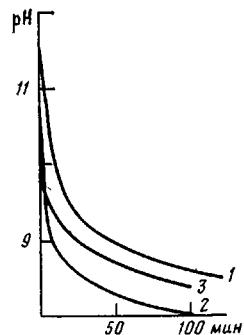


Рис. 3

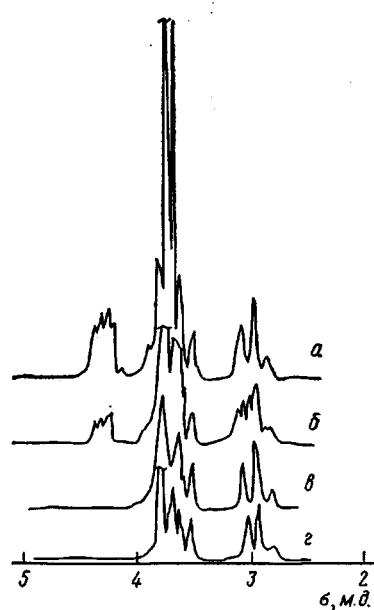


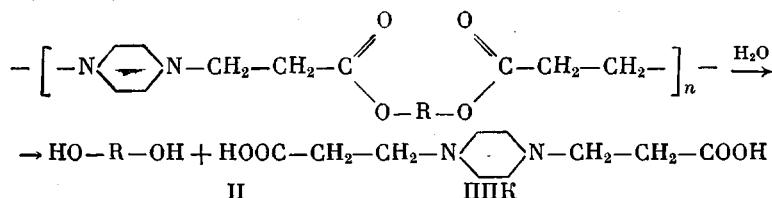
Рис. 2

Рис. 1. Изменение вязкости водного раствора ПАЭФ на основе пиперазина и диакрилата триэтиленгликоля во времени при 25° и pH₀ 4,4 (1), 6,9 (2), 9,2 (3)

Рис. 2. ПМР-спектры: ПАЭФ на основе диакрилата триэтиленгликоля и пиперазина (а) продуктов частичного (б) и полного гидролиза ПАЭФ (в), а также продукта кислого гидролиза диметилового эфира ППК (г)

Рис. 3. Изменение pH водного раствора ПАЭФ на основе пиперазина и диакрилата триэтиленгликоля во времени; pH₀ 11,6 (1); 10,9 (2); 9,8 (3)

ПАЭФ действительно быстро расщепляется в водной среде при комнатной температуре. Об этом свидетельствует соответствующее понижение вязкости растворов ПАЭФ во времени (рис. 1). Естественно было ожидать, что расщепление ПАЭФ происходит в результате гидролиза сложноэфирных связей. О протекании именно этого процесса в водных растворах ПАЭФ свидетельствуют ПМР-спектры ПАЭФ, подвергшегося частичному гидролизу. Если в спектре исходного ПАЭФ соотношение площадей сигналов протонов различных групп строго соответствует их теоретическому соотношению в звене ПАЭФ, то в частично гидролизованном ПАЭФ заметно уменьшаются площади сигналов протонов, принадлежащих триэтиленгликолю. Разрушение ПАЭФ происходит с отщеплением гликоля и с образованием пиперазин-1,4-ди-β-пропионовой кислоты (ППК) (рис. 2).



Для подтверждения этого синтезировали диметиловый эфир ППК с последующим его кислым гидролизом до ППК по известной методике [5]. ПМР-спектры продукта гидролиза ПАЭФ и диметилового эфира ППК оказались абсолютно идентичны, что свидетельствует о справедливости схемы II.

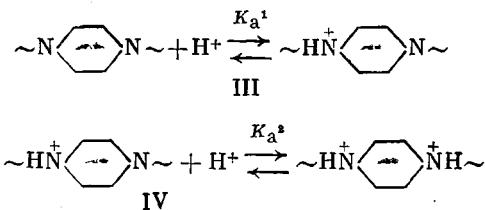
Поскольку гидролитическое расщепление ПАЭФ протекает с образованием ППК, то в растворе, где происходит гидролиз ПАЭФ, должно на-

акапливаться определенное количество карбоксильных групп, строго соответствующее числу разрушенных сложноэфирных связей. Постоянное поступление в реакционную среду ППК, сопровождающее гидролиз ПАЭФ, должно приводить к уменьшению величины pH среды, что и наблюдается на опыте (рис. 3). Из зависимости pH от времени можно рассчитать соответствующие степени гидролиза ПАЭФ q . Величина q может быть представлена как

$$q = [\text{ППК}]/2[\text{ПАЭФ}]_0, \quad (1)$$

т. е. как отношение концентрации разрушенных сложноэфирных связей, равной по величине концентрации образовавшихся карбоксильных групп, к исходной концентрации сложноэфирных групп в растворе ПАЭФ, равной удвоенной концентрации ПАЭФ, поскольку каждое звено ПАЭФ содержит две сложноэфирные группы ($[\text{ППК}]$ — концентрация ППК в г-экв/л).

Измерение скорости гидролиза проводили в интервале начальных значений pH_0 от 11,6 до 9, где вся образующаяся ППК полностью нейтрализована, а pH среды определяется равновесиями



Поскольку $\text{pK}_{a^1}=9,81$ и $\text{pK}_{a^2}=5,57$ [5], то в области pH_0 11,6–9 равновесием IV можно пренебречь. Количество ППК, образовавшееся в реакционной системе к моменту времени t , может быть представлено как

$$[\text{ППК}]_t = ([\text{H}^+]_t - [\text{H}^+]_0) + ([\text{ППН}^+]_t - [\text{ППН}^+]_0), \quad (2)$$

где $[\text{ППН}^+]$ — протонированная по одному атому азота пиперазиновая группа звена ПАЭФ. Поскольку в рассматриваемом интервале pH $[\text{H}^+] \ll \ll [\text{ППН}^+]$, то величиной разности $[\text{H}^+]_t - [\text{H}^+]_0$ пренебрегаем и

$$[\text{ППК}]_t = [\text{ППН}^+]_t - [\text{ППН}^+]_0 \quad (3)$$

$$q = \frac{[\text{ППН}^+]_t - [\text{ППН}^+]_0}{2[\text{ПАЭФ}]_0} \quad (4)$$

Зная величины $[\text{ПАЭФ}]_0$, pH_0 и pH в некоторый момент времени t , мы можем рассчитать величины $[\text{ППН}^+]_0$, $[\text{ППН}^+]_t$ и из соотношения (4) оценить величину q , соответствующую этому моменту времени. Для случая pH_0 5,9 расчет проводился аналогично с учетом равновесия IV.

Кинетические исследования гидролиза ПАЭФ в водных растворах показали, что реакция протекает с высокими скоростями при $\text{pH} > 9$ уже при комнатной температуре. Было обнаружено, что начальная скорость v_0 реакции существенно зависит от величины pH_0 среды — уменьшение pH_0 сопровождается значительным понижением v_0 (рис. 4).

Эти факты могут найти объяснение в том случае, если предположить, что гидролиз сложноэфирных связей ПАЭФ протекает с участием пиперазиновых звеньев в качестве катализатора этой реакции. При изменении pH среды изменяется степень протонирования пиперазиновых звеньев, а, следовательно, и число каталитических центров в основной цепи макромолекулы. Естественно, что наиболее активен в катализе непротонированный пиперазин, обладающий наибольшей основностью. Протонирование пиперазина по одной из аминогрупп значительно снижает каталитическую активность второй. Это проявляется в относительно низких начальных скоростях гидролиза ПАЭФ при pH_0 5,9 и в замедлении реакции, начавшейся при достаточно высоких pH, после достижения в ходе реакции pH 8–9.

Естественно предположить, что катализ происходит внутримолекулярно в результате контакта соседних по цепи ПАЭФ сложноэфирной и пиперазиновой групп. Рассмотрение объемной модели цепи ПАЭФ показывает, что взаимное расположение аминной и сложноэфирной групп на расстоянии двух метиленовых групп друг от друга оказывается стерически весьма благоприятным для их взаимного сближения.

Если высказанные соображения верны, гидролизу должны подвергаться лишь те сложноэфирные группы, которые соседствуют с непротонированным атомом азота пиперазинового цикла. В этом случае выражение для скорости гидролиза запишется как

$$v_r = k_r [\text{ПП}], \quad (5)$$

где k_r — константа скорости гидролиза, а $[\text{ПП}]$ — концентрация звеньев непротонированного пиперазина. Исходя из уравнения

$$[\text{ПП}] = K_a^1 \frac{[\text{ППН}^+]}{[\text{H}^+]} \quad \text{и} \quad [\text{ППН}^+] = P_0 - [\text{ПП}],$$

где K_a^1 — константа равновесия реакции (III), а P_0 — начальная концентрация ПАЭФ, получаем

$$\begin{aligned} [\text{ПП}] &= \frac{K_a^1 P_0}{K_a^1 + [\text{H}^+]} \\ v_r &= k_r \frac{K_a^1}{K_a^1 + [\text{H}^+]} P_0, \end{aligned}$$

откуда

$$\frac{1}{v_r} = \frac{1}{k_r P_0} + \frac{[\text{H}^+]}{k_r K_a^1 P_0} = k' + k'' [\text{H}^+],$$

где

$$k' = \frac{1}{k_r P_0} \quad \text{и} \quad k'' = \frac{1}{k_r K_a^1 P_0}$$

Соответственно, зависимость $\frac{1}{v_r}$ от $[\text{H}^+]$ в предположении (5) должна быть линейной, а графически определенная величина k' дает возможность рассчитать величину k_r . Экспериментальная зависимость v_r от $[\text{H}^+]$ в координатах $1/v_r - [\text{H}^+]$, действительно, удовлетворительно описывается прямой линией (рис. 5).

Исходя из представления о внутримолекулярном катализе гидролиза ПАЭФ, можно предположить, что скорость гидролиза должна зависеть от конформации макромолекулы ПАЭФ. Отсюда вытекает возможность регулирования скорости гидролиза ПАЭФ фиксацией некоторой конформации его макромолекулы, благоприятствующей или неблагоприятствующей контакту сложноэфирной группы с соседним пиперазиновым звеном. Поскольку ПАЭФ в определенной области pH (там, где пиперазиновые звенья протонированы хотя бы по одному атому азота) является поликатионом, то очевидной возможностью фиксации развернутой конформации цепи ПАЭФ является введение в реакционную среду другого полиэлектролита (например, полиакриловая кислота, бычий сывороточный альбумин и т. п.), с которым он образует полиэлектролитный комплекс. При этом пиперазиновые звенья цепи ПАЭФ, с одной стороны, оказываются стерически малодоступны для взаимодействия с любым компонентом, в том числе и с соседними сложноэфирными группами своей же макромолекулы. С другой стороны, фиксированные на поликислоте оба типа звеньев, как пиперазиновые, так и сложноэфирные, в значительной мере утрачивают свою подвижность и возможность взаимного контакта. Наблюдение над поведением полиэлектролитного комплекса, образованного ПАЭФ и полиакриловой кислотой, в течение многих суток при pH 6 показало, что высказанные соображения оказались справедливы: стабильность ПАЭФ, входящего

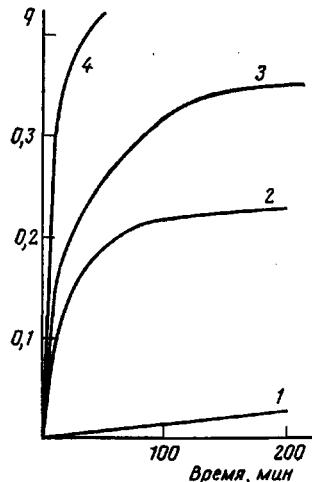


Рис. 4

Рис. 4. Зависимость степени превращения в реакции гидролиза ПАЭФ от времени при pH_0 5,9 (1); 9,3 (2); 10,3 (3) и 11,6 (4)

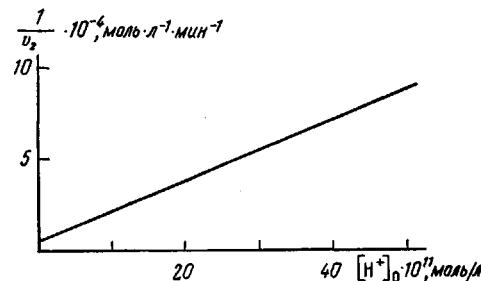


Рис. 5

Рис. 5. Зависимость $1/v_r$ от $[\text{H}^+]_0$

в состав полиэлектролитного комплекса, намного превышает устойчивость его в растворе в аналогичных условиях в отсутствие полиакриловой кислоты.

Необходимо отметить, что подобный путь регулирования гидролитической стабильности ПАЭФ следует считать специфическим и возможным лишь для полимерных соединений.

ЛИТЕРАТУРА

1. Salamone J. C., Snider B., Fitch W. L. *J. Polymer Sci. A*, 1971, v. 9, № 6, p. 1493.
2. Каргина О. В., Мишустина Л. А., Свергун В. И., Луковкин Г. М., Евдаков В. П., Кабанов В. А. Высокомолек. соед. А, 1974, т. 16, № 8, с. 1755.
3. Danusso F., Ferruti P., Ferroni G. *Polymer*, 1970, v. 11, № 2, p. 96.
4. Берлин А. А., Кефели Т. Я., Королев Т. В. Полиэфиракрилаты. М.: Наука, 1967, с. 53.
5. Danusso F., Ferruti P., Ferroni G. *Chimica e industria*, 1967, v. 49, № 5, p. 453.

Институт нефтехимического синтеза
им. А. В. Топчиева АН СССР

Поступила в редакцию
5.VIII.1984

SELF-SPLITTED WATER-SOLUBLE IONOGENIC POLYMERS

Kargina O. V., Mishustina L. A., Kiselev V. Ya., Kabanov V. A.

Summary

Polyaminoesters on the basis of primary and secondary aliphatic diamines and diacryl esters of glycols have been synthesized following the polyaddition reaction proceeding in aqueous medium, heterogeneously, under cooling, in air. The study of the hydrolytic stability of obtained polymers shows the essential dependence of the initial rate of hydrolysis on pH of the medium. For $\text{pH} > 10$ hydrolysis proceeds with high rates at room temperature. The mechanism of splitting of polyaminoesters includes intramolecular catalysis of hydrolysis of ester groups by the neighboring amine groups.