

9. Janssen M. J., Laiten J., Van der Kerk G. J. M. // Rec. trav. chim. 1963. V. 82. № 1. Р. 90.
10. Берлин П. А. Дис. ... канд. хим. наук. М.: ИХФ АН СССР, 1984.
11. Берлин П. А., Тигер Р. П., Чирков Ю. Н., Энгелес С. Г. // Хим. физика. 1984. Т. 3. № 10. С. 1448.
12. Кесслер Г. Э., Рочев В. Я., Романов Л. М., Кевдин О. П. // Высокомолек. соед. А. 1977. Т. 19. № 2. С. 416.

Институт химической физики
АН СССР

Поступила в редакцию
10.II.1988

УДК 541.64:547.256.2

АНИОННАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ МАЛЕИНОВОГО АНГИДРИДА ПОД ВЛИЯНИЕМ СИСТЕМЫ ТРИЭТИЛАЛЮМИНИЙ—2,2'-ДИПИРИДИЛ

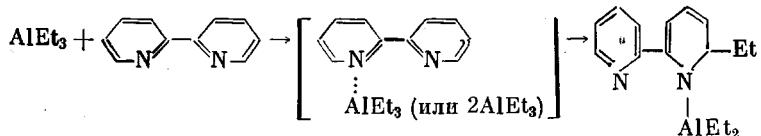
Скворцов Э. П., Замойская Л. В., Денисов В. М.

До настоящего времени анионная полимеризация малеинового ангидрида (МА) была осуществлена только при использовании фосфинов [1, 2] и третичных аминов в качестве инициаторов [2, 3]. Типичные анионные инициаторы, например литийалкилы, реагируют с МА с образованием продуктов, не вызывающих полимеризацию этого мономера [4]. Нами была сделана попытка использовать для этой цели инициирующую систему триэтилалюминий (ТЭА) — 2,2'-дипиридилил (ДП), отличающуюся высокой активностью при полимеризации метакрилатов [5, 6]. Полученные при этом результаты составляют предмет настоящего сообщения.

В работе использовали цельнопаянную вакуумную методику. Смешение компонентов инициатора и мономера проводили в толуольных растворах. МА предварительно очищали возгонкой в вакууме и обработкой гидридом кальция в растворе бензола для удаления примесей продуктов гидролиза МА. Полимеры МА очищали осаждением и промывкой сухим хлороформом.

Как показали контрольные опыты, ТЭА и ДП вызывают полимеризацию МА только при совместном присутствии в системе. В таблице представлены данные по полимеризации МА, полученные при варьировании условий процесса, а также вязкостные характеристики полимеров. Выбранные предельные концентрации мономера обусловлены его ограниченной растворимостью в толуоле при низких температурах.

Как следует из данных работы [6], выдерживание компонентов системы в отсутствие мономера приводит к образованию алкиламида производного алюминия



В случае полимеризации метакрилатов только конечный продукт этой реакции выполняет функцию инициатора. Как видно из таблицы, для МА отсутствует необходимость в предварительной выдержке компонентов инициатора, инициирующую активность проявляет как система, не подвергавшаяся выдержке (НС), так и выдержанная в отсутствие мономера (ВС). Наиболее эффективным (как показано в опытах 4 и 5) является соотношение компонентов ТЭА:ДП=2:1. Приведенные данные свиде-

Полимеризация малеинового ангидрида на системе ТЭА – ДП
 (ТЭА : ДП = 2 : 1, растворитель толуол, продолжительность
 полимеризации 48 ч)

| Опыт, № | [МА], моль/л | [ТЭА], моль/л | T, К | Выход, % | $\eta_{уд}/c$ *, дл/г |
|--------------------------------|--------------|---------------|------|-----------|-----------------------|
| Невыдержанная система | | | | | |
| 1 | 0,25 | 0,10 | 293 | 23,0 | — |
| 2 | 0,50 | 0,10 | 293 | 25,0 | 0,13 |
| 3 | 1,00 | 0,10 | 293 | 40,2 | 0,07 |
| 4 | 1,00 | 0,05 | 263 | 75,4 | 0,06 |
| 5 | 1,00 | 0,10 | 263 | 57,5 ** | 0,14 |
| 6 | 0,25 | 0,05 | 223 | 44,7 | — |
| Выдержанная система *** | | | | | |
| 7 | 1,00 | 0,10 | 293 | 32,7 | — |
| 8 | 1,00 | 0,10 | 263 | 70,9 | 0,09 |
| 9 | 1,00 | 0,05 | 263 | 63,7 | 0,05 |
| 10 | 0,25 | 0,05 | 223 | 16,4 **** | — |

* Измерена в ДМФА при 303 К.

** ТЭА : ДП = 1 : 1 и $t=96$ ч.

*** Время выдерживания $\phi=1$ ч и **** 0,5 ч.

тельствуют о том, что процесс реализуется в широком температурном интервале от 223 до 293 К. В обоих случаях оптимальной является температура полимеризации 263 К.

На рис. 1 представлены конверсионные кривые полимеризации МА на НС и ВС при 263 К. Видно, что процесс в обоих случаях наиболее эффективен в течение 2 сут, далее скорость замедляется. Предельные значения конверсии составляют 70 и 85% для ВС и НС соответственно, в отличие от MMA, для которого это значение достигает 100%. Совокупность этих данных позволяет также сделать вывод о том, что НС несколько активнее ВС, и что последняя значительно менее активна при полимеризации МА по сравнению с MMA ($[M]=2,5$; $[TЭA]=0,05$ моль/л, ТЭА : ДП = 2 : 1, выдержка 30 мин, $T=223$ К, $t=15$ мин, конверсия 91% [5]).

Нами была также исследована кинетика взаимодействия между компонентами каталитической системы в присутствии МА методом ПМР. Спектры записаны на спектрометре «JEOL C-60HL» (60 МГц) при комнатной температуре в толуоле. Хим. сдвиги измерены относительно сигнала растворителя. Наблюдается убыль во времени интенсивности сигнала (9,9 м.д.), отвечающего Al–CH₂-группе в ТЭА в комплексе [ТЭА·ДП]. Образующиеся при этом соединения алюминийамидного типа [6] дают сигналы в области, перекрывающейся боковыми сигналами растворителя (9,5–9,7 м.д.). Одновременно наблюдали уменьшение интенсивности сигнала для МА (2,8 м.д.) вследствие его полимеризации и выпадения полимера в осадок. Эти результаты позволяют сделать вывод о том, что аналогично MMA активными центрами полимеризации МА являются соединения алюминийамидного типа. Это подтверждается также наличием дипиридильных концевых групп в полимере. Способность НС вызывать полимеризацию МА, по-видимому, связана с тем, что этот мономер (в отличие от метакрилатов) не препятствует протеканию реакции образования алкиламидного производного алюминия. Отмеченная выше несколько пониженная активность ВС, вероятно, обусловлена «старением» катализатора. Данный эффект отмечен и в работе [5] при полимеризации MMA.

Полученные полимеры МА (ПМА) представляют собой темноокрашенные продукты, растворимые в ДМФА и ДМСО. Данные по приведенной вязкости ПМА приведены в таблице. Низкие значения этих величин, которые практически не зависят от условий эксперимента, можно связать с реакцией передачи цепи на мономер, которая имеет место и в данной

системе, подобно тому, как это известно для анионных и радикальных процессов полимеризации МА [4].

С целью выяснения механизма полимеризации полученные полимеры были исследованы методом ПМР. Спектры записывали при комнатной температуре для 10%-ных растворов полимеров в ДМФА- d_7 . На рис. 2 приведены спектры ПМА, полученных радикальным путем с использованием бензоилпероксида (*a*), на НС (*b*) и ВС (*c*). Видно, что для полимеров, полученных на НС и ВС, имеется лишь один сигнал (6,3 м.д.), характерный для полимеризации по двойной связи. Это совпадает с данными

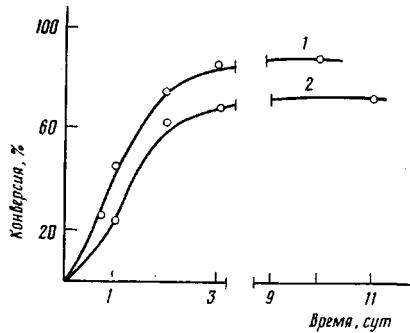


Рис. 1

Рис. 1. Конверсионные кривые полимеризации маленинового ангидрида на НС (1) и ВС (2); $[MA]=1$; $[TЭA]=0,05$ моль/л; ТЭА : ДП = 2 : 1; 263 К

Рис. 2. ПМР-спектры растворов ПМА, полученных радикальной полимеризацией на пероксиде бензоила (*a*) на катализитической системе ТЭА – ДП без выдерживания компонентов (*b*) и на системе ТЭА – ДП со временем выдерживания 1 ч (*c*)

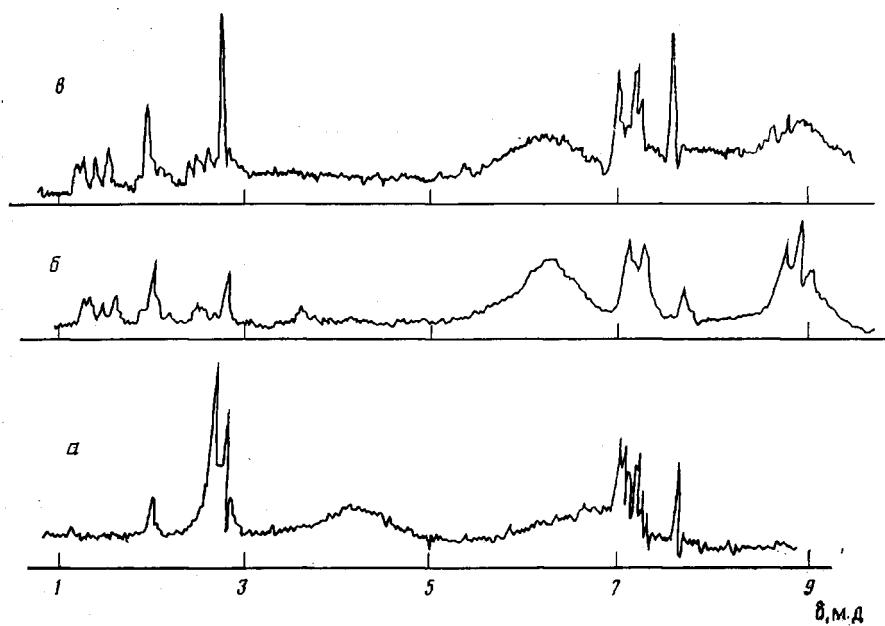


Рис. 2

ПМР по анионной полимеризации МА с использованием в качестве катализатора пиридина [7, 8]. Спектр *a* радикального ПМР свидетельствует о полимеризации как по двойной связи, так и с раскрытием ангидридного цикла (сигнал 4,2 м.д.). Кроме того, наблюдаются сигналы растворителя (~2 м.д. и ~7 м.д.), мономера и ДП (1–2,7 м.д.). Наличие сигнала ДП указывает на то, что он, как и при полимеризации ММА, входит в полимерную цепь в качестве концевой группы.

ЛИТЕРАТУРА

1. Zweifel H., Völker T. // Makromolek. Chem. 1973. B. 170. S. 141.
2. Zweifel H., Löliger Y., Völker T. // Makromolek. Chem. 1972. B. 153. S. 125.
3. Bhadani S. N., Prasad Y. // Makromolek. Chem. 1977. B. 178. № 6. S. 1651.
4. Trivedi B. C., Culbertson B. M. // Maleic anhydride. Dublin, 1982. P. 243.
5. Скворцов Э. П., Конн Е. Л., Миловская Е. Б. // Высокомолек. соед. А. 1977. Т. 19. № 8. С. 1736.
6. Конн Е. Л., Скворцов Э. П., Денисов В. М., Кольцов А. И., Миловская Е. Б. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1977. Т. 9. С. 2055.
7. Bacskai J. // J. Polymer Sci. Polymer Chem. Ed. 1976. V. 14. № 7. P. 1797.
8. Wurm H., Regel W., Hallensleben M. L. // Makromolek. Chem. 1979. B. 180. № 6. S. 1581, 1589.

Институт высокомолекулярных соединений
АН СССР

Поступила в редакцию
15.II.1988

УДК 541.64:539.2

О СТРОЕНИИ СОПОЛИМЕРА АКРИЛАМИДА С СЫВОРОТОЧНЫМ АЛЬБУМИНОМ

Платэ Н. А., Валуев Л. И., Чупов В. В.,
Синани В. А., Ноа О. В., Постников В. А.

В настоящее время укрупненные формы белков, получаемые либо сшиванием молекул белка между собой, либо иммобилизацией белков на макромолекулярных водорастворимых полимерах, рассматриваются как наиболее перспективные вещества для решения ряда биомедицинских задач, в том числе создания пролонгированных лекарственных препаратов и фармакологических систем направленного действия [1]. Совершенно очевидно, что необходимым условием успешного функционирования таких веществ является сохранение иммобилизованными белками присущей им физиологической активности. Последнее подразумевает, в частности, такое расположение молекул иммобилизованного белка, при котором расстояние между ними достаточно велико, и стericкие препятствия для взаимодействия белка с физиологическим субстратом отсутствуют. Поэтому основным путем создания укрупненных форм белков является не сшивание молекул белков между собой, а их иммобилизация на макромолекуле водорастворимого полимера [2]. Вместе с тем в случае гибкоцепных полимеров этот подход не всегда может быть оправдан из-за склонности молекул белков к ассоциации, вызывающей определенное искажение конформации цепи синтетического полимера. В этой связи цель настоящей работы – изучение строения сополимера акриламида с сывороточным альбумином, синтезированного радикальной сополимеризацией акриламида с макромономером сывороточного альбумина (MCA).

В работе использовали акриламид и сывороточный альбумин человека фирмы «Реанал» (Венгрия). MCA, содержащий одну двойную связь в молекуле, получали реакцией альбумина с хлорангидридом акриловой кислоты и очищали по методике [3]. Сополимеризацию акриламида с MCA проводили в водном растворе при 35°, используя в качестве инициатора окислительно-восстановительную систему персульфат аммония – N,N,N',N'-тетраметилэтилендиамин [4]. Продукты сополимеризации разделяли гель-фильтрацией на сефарозе-4B, а сополимер дополнительно очищали аффинной хроматографией на фенилсепарозе. ММ сополимера определяли методом седиментации на приборе «Beckman» (США) при 50 000 об/мин, размеры молекул сополимера – методом светорассеяния на приборе «Chromatix» (ФРГ). Содержание белка в сополимере измеряли спектрофотометрически при $\lambda=280$ нм.