

Л. М. ШУШПАНОВСКАЯ, С. А. ЗАЙНУТДИНОВ,
академик АН УзССР К. С. АХМЕДОВ

ОБ АМФОТЕРНОСТИ ПОЛИЭЛЕКТРОЛИТОВ, СОДЕРЖАЩИХ АМИДНЫЕ И КАРБОКСИЛЬНЫЕ ГРУППЫ

Известно, что полимеры серии *K*, продукты полимераналогичных превращений полиакрилонитрила, содержащие функциональные группы CONH_2 , $\text{CO} \begin{cases} \text{O} \\ \text{CO} \end{cases} \text{NH}$, COONa , CN ; сополимер акриламида с акриловой кислотой (САА), содержащий CONH_2 и COOH ; сополимер на основе мочевины и акриловой кислоты (СМА) с функциональными группами CONH_2 , COOH и COONH_4 являются полиэлектролитами. Хорошая растворимость, в воде, сильных минеральных кислотах и водных растворах щелочей, а также характер зависимости приведенной вязкости от pH среды⁽¹⁾ позволили отнести названные полиэлектролиты к полнамфолитам.

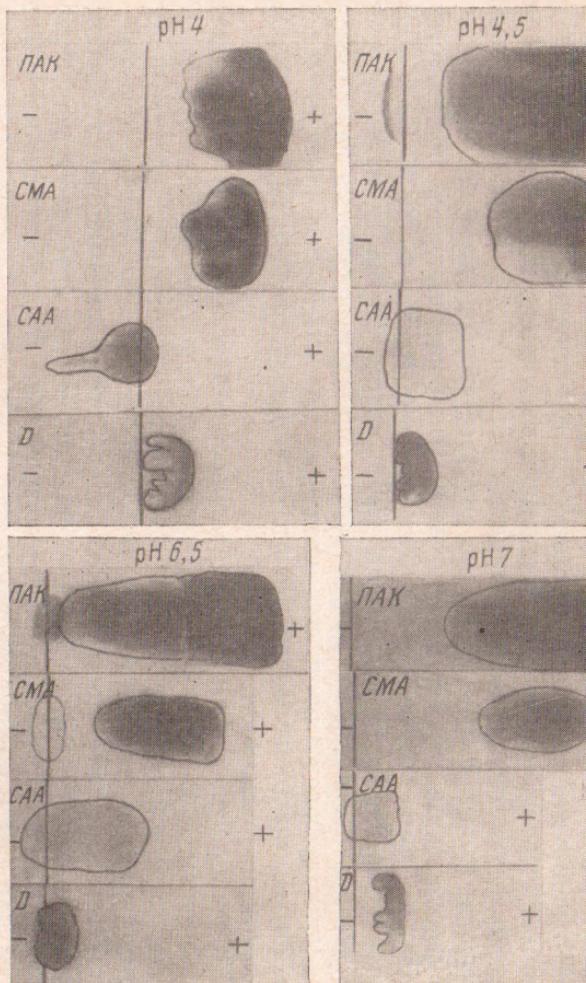
Существует два метода определения полнамфолитности высокомолекулярных соединений: электрофорез и потенциометрическое титрование. Так как кривая потенциометрического титрования полиакриловой кислоты, содержащей только карбоксильные группы, имеет два перегиба в кислой и щелочной среде соответственно и накладывается на кривые потенциометрического титрования названных полимеров, наиболее приемлемым методом доказательства перезарядки полимеров с изменением pH среды оказался электрофорез. В основе электрофореза лежит способность заряженных частиц перемещаться относительно растворителя под влиянием внешнего электрического поля. Так как сополимеры серии *K*, САА и СМА хорошо растворимы в воде, нами были использованы методики электрофореза белков. Наиболее эффективным оказался зональный электрофорез, т. е. электрофорез в растворах, которыми пропитывается какой-либо пористый или порошкообразный носитель — фильтровальная бумага, крахмал, пелллюзоза, стеклянный порошок.

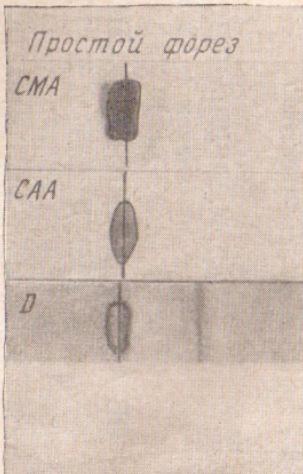
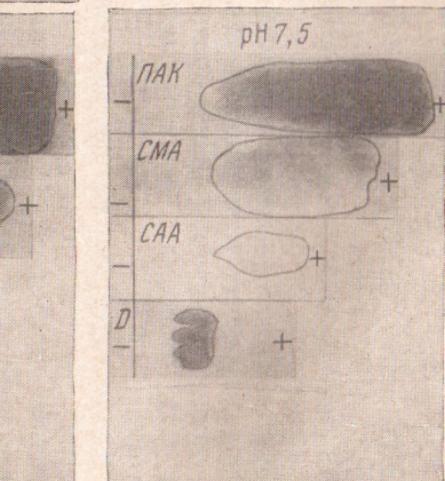
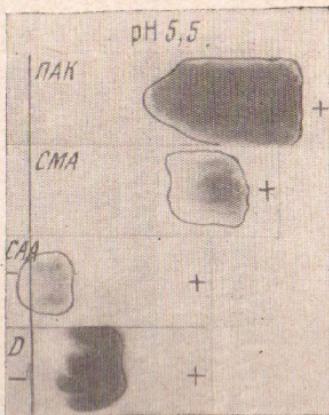
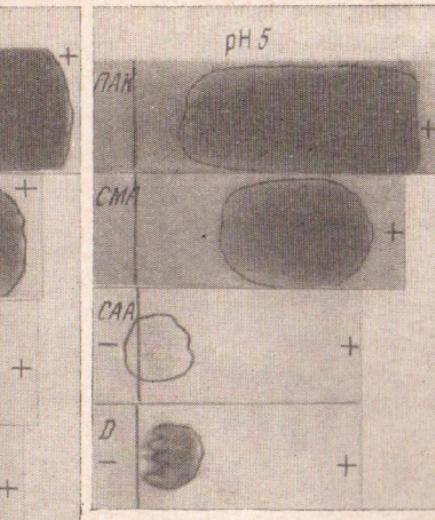
Нами проведен бумажный электрофорез в приборе с уменьшенным испарением⁽²⁾. Электрофорезу были подвергнуты СМА, САА и ПАК (полиакриловая кислота). Для исключения эндоосмоса в качестве контролля применялся незаряженный полиглюкин (6% раствор декстрана), Д.

ПАК была получена⁽³⁾ радикальной полимеризацией акриловой кислоты в водном растворе с инициатором перекисью водорода и регулятором гипофосфитом натрия, взятыми в количестве 0,5% от веса акриловой кислоты, при 100° С и отдиализована.

САА получен⁽⁴⁾ радикальной сополимеризацией в водном растворе акриламида с акриловой кислотой при молярном соотношении 2 : 1 в присутствии персульфата калия (0,5%), при 60°. Использованы перегнанная под вакуумом акриловая кислота с n_{D}^{20} 1,4220 и уд. весом 1,055 и акриламид, дважды перекристаллизованный из этилацетата, с т. пл. 81°. Сополимер дважды переосажден в ацетоне из водного раствора. Содержание COOH 18%, CONH_2 34%.

СМА получен⁽⁵⁾ в массе мочевины и акриловой кислоты при молярном соотношении 2 : 1 с перекисью водорода (1%) и гипофосфитом нат-





рия (0,5%), при 80°. Дважды переосажден в ацетоне из водного раствора. Содержание COOH 16%, CONH₂ 26%, COONH₄ 12%.

В опыте в качестве носителя использована нейтральная фильтровальная бумага и положительно заряженная, которую получали⁽⁶⁾ обработкой положительно заряженным золем гидрата окиси алюминия. Буферные растворы готовились по таблице⁽⁷⁾ с ионной силой 0,2. Продолжительность одного опыта 2–3 часа, $V = 150$ –300 в, $I = 10$ –20 ма. Контрольные электрофореграммы проявляли по методике⁽⁸⁾. Основой описанного метода является перевод растворимого в воде полиглюкина в нерастворимое соединение с помощью спиртового раствора иодной кислоты. Иодная кислота, будучи окислителем, разрывает связи $-\text{C}=\text{C}-$ в тех местах, где имеются две смежные гликолевые группы в положении 1,2 (CHON – CHON), превращая такие соединения в диальдегид (CHO – CHO). Использовали 1% раствор иодной кислоты в этиловом спирте. Затем погружали электрофореграммы в реактив Шиффа. Новое соединение, возникающее в процессе указанной реакции, имеет красный цвет.

3% водные растворы ПАК, СМА и САА доводили до pH 4; 4,5; 5; 5,5; 6,5; 7; 7,5 с помощью 0,1–1 N HCl и NaOH. pH измеряли на pH-метре ЛПУ-01 с каломельным электродом, соответственно применяли буферные растворы. Электрофореграммы сушили и проявляли красителем для акриловых волокон (зеленый), отмывали водой и вновь сушили при 80–100°. Результаты опытов представлены на рис. 1.

Так как в СМА под действием электрического тока группы COONH₄ разлагаются, что подтверждено и-к. спектрами и реагентом Несслера, мы будем рассматривать электрофореграммы модельного соединения САА, содержащего только амидные и карбоксильные группы. Из электрофореграмм видно, что при pH ~ 7 движение САА почти отсутствует, что соответствует минимуму на кривой зависимости приведенной вязкости от pH среды (рис. 2). При pH 4 явно преобладает движение к катоду, а при pH 7,5 – к аноду. Для СМА при pH 6,5, близком к изоэлектрической точке⁽¹⁾, правая граница пятна на электрофореграмме резко сдвинута к катоду по сравнению с электрофореграммой, полученной при pH 5,5.

Для полиэлектролитов, содержащих одновременно амидные и карбоксильные группы, можно написать

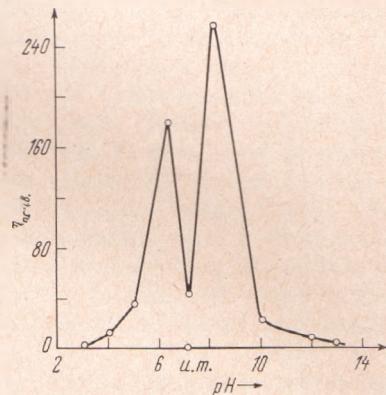
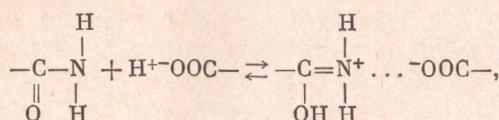


Рис. 2. Изменение приведенной вязкости водных растворов САА (0,025%) с изменением pH среды

т. е. здесь имеет место внутриионизированная водородная связь с переносом водорода от карбоксильной к амидной группе^(9, 10). По-видимому, здесь проявляется взаимное влияние функциональных групп, нашедшее свое отражение на равновесии процессов ионизации (в отличие от монофункциональных акриламида и полиакриламида).

Таким образом, перезарядка полиэлектролитов, содержащих одновременно амидные и карбоксильные группы, в кислой и щелочной средах доказывает амфотерность этих соединений.

Институт химии
Академии наук УзССР
Ташкент

Поступило
21 XII 1972

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Л. М. Шушпановская, С. А. Зайнулдинов и др., Узб. хим. журн., № 4, 53 (1969). ² Г. В. Троицкий, Электрофорез белков, Харьков, 1962. ³ Н. М. Rife, A. H. Walker, Germ. pat., № 942 298, 1956. ⁴ У. К. Ахмедов, С. А. Зайнулдинов и др., Узб. хим. журн., № 2, 51 (1972). ⁵ Л. М. Шушпановская, С. А. Зайнулдинов и др., Узб. хим. журн., № 6, 36 (1968). ⁶ С. А. Балезин, Практикум по физической и коллоидной химии, М., 1964. ⁷ В. Н. Орехович, Аналитические методы белковой химии, М., 1964. ⁸ М. А. Данилова, С. Г. Гасанов, Арх. патол., 20, № 3, 76 (1958). ⁹ В. Л. Кретович и др., Высокомолек. соед., 3, № 9, 1389 (1961). ¹⁰ К. Райд, Курс физической органической химии, М., 1972.