

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Краткие сообщения

Том (Б) XX

1978

№ 5

ПИСЬМА В РЕДАКЦИЮ

УДК 541(64+24)

О ПРИЧИНАХ СУЖЕНИЯ МОЛЕКУЛЯРНО-МАССОВОГО РАСПРЕДЕЛЕНИЯ В ПРОЦЕССЕ СИНТЕЗА ПОЛИМОЧЕВИНЫ МЕТОДОМ МИГРАЦИОННОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ

На примере синтеза полимочевины методом миграционной сополимеризации впервые показано влияние зависимости реакционной способности функциональных групп от степени полимеризации на ММР полимера. Установлено, что фактором, определяющим в данном случае указанную выше зависимость, является увеличение степени спирализации с ростом длины макромолекулы.

Полимочевины на основе этилового эфира и дизоцианата *L*-лизина были синтезированы методом миграционной сополимеризации по методике

Молекулярно-массовые характеристики образцов полимочевины

Образец, №	Среда полимеризации	$[\eta]^*, \frac{\partial \lambda}{\partial \eta} / \text{г}$ (ДМСО)	$\bar{M}_n \cdot 10^{-3}$	$\bar{M}_w^* \cdot 10^{-3}$	$\bar{M}_z \cdot 10^{-3}$	$\frac{\bar{M}_w}{\bar{M}_n}$	$\frac{\bar{M}_z}{\bar{M}_w}$
1	ДМСО	0,57/0,60	29	45/49	64	1,70	1,30
2	N,N-Диметилацетамид	0,64/0,64	36	42/42	48	1,36	1,15
3	Гексаметилфосфортриамид	0,39/0,42	21	25/29	31	1,20	1,15

* В числителе — экспериментально измеренные $[\eta]$ и \bar{M}_w , в знаменателе — рассчитаны из кривых ММР; \bar{M}_n и \bar{M}_z также рассчитаны из кривых ММР.

[1] в среде различных аprotонных растворителей. (таблица). Кривые ММР образцов, построенные по результатам двух параллельных фракционирований, унимодальны и характеризуются коэффициентами полидисперсности $\bar{M}_w/\bar{M}_n < 2,0$, причем для образца 1 распределение несколько шире, чем для образцов 2 и 3 (таблица).

Для процессов, протекающих по ступенчатому механизму, которому подчиняется и процесс миграционной сополимеризации, характерно, как известно [2], наиболее вероятное распределение с $\bar{M}_w/\bar{M}_n = 2$. В настоящее время существует большое количество работ, посвященных исследованию причин сужения распределения при ступенчатом механизме роста макромолекул [3—7]; в то же время очень мало работ, где эти причины получили экспериментальное объяснение [8, 9].

Поскольку химическое строение мономерного звена всех трех образцов одинаковое и полимеризация до конца процесса протекает в гомогенной фазе, причины сужения распределения нужно искать только в зависимости реакционной способности функциональных групп от длины макромолекулы.

Благодаря способности полимочевины к образованию водородных связей различных типов, ее макромолекулы в процессе синтеза могут

принимать конформацию статистического клубка, глобулы или спирали. В результате изучения оптических и гидродинамических свойств полимоночевины мы пришли к выводу, что макромолекулы образца 1 имеют преимущественно конформацию статистического клубка, а макромолекулы образцов 2 и 3 преимущественно спиральную конформацию, причем степень спирализации увеличивается с ростом длины макромолекулы. Этот факт означает, что с ростом цепи уменьшается свободная энергия, приходящаяся на звено, что приводит к уменьшению реакционной способности функциональных групп с ростом длины цепи и, следовательно, к сужению ММР. Другими словами, узкое распределение образцов 2 и 3 связано с образованием спиральных конформаций в процессе синтеза. Такой факт для синтетических полимеров установлен впервые.

*Сенцова Т. Н., Тимофеева Г. И., Давидович Ю. А.,
Рогожин С. В., Павлова С.-С. А., Коршак В. В.*

Поступило в редакцию
9 I 1978

ЛИТЕРАТУРА

1. *Т. Н. Сенцова, В. И. Бугаева, Ю. А. Давидович, С. В. Рогожин, В. В. Коршак*, Докл. АН СССР, 232, 335, 1977.
2. *P. J. Flory*, Principles of Polymer Chemistry, Ithaca, 1953.
3. *Р. И. Морган*, Поликонденсационные процессы синтеза полимеров, «Химия», 1970, стр. 113.
4. *С. Я. Френкель, И. К. Некрасов*, Докл. АН СССР, 203, 1354, 1972.
5. *А. А. Берлин, В. А. Саядян, С. В. Ениколопян*, Высокомолек. соед., A11, 1893, 1969.
6. *Л. В. Дубровина, С. А. Павлова, В. А. Васнеев, С. В. Виноградова, В. В. Коршак*, Высокомолек. соед., A12, 1308, 1970.
7. *Е. Д. Молодцова, С. А. Павлова, Г. И. Тимофеева, Я. С. Выгодский, С. В. Виноградова, В. В. Коршак*, Высокомолек. соед., A16, 2133, 1974.
8. *В. И. Валуев, Р. А. Шляхтер, Н. П. Апухтина*, Высокомолек. соед., 9, 200, 1967.
9. *B. W. Behzadi, A. Schnabel*, Macromolecules, 6, 824, 1973.