

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ
СОЕДИНЕНИЯ
1979

Том (A) XXI

№ 1

УДК 541.64 : 637.62

ИССЛЕДОВАНИЕ МЕХАНИЗМА ОГРАНИЧЕНИЯ ЦЕПЕЙ
ПРИ СИНТЕЗЕ ПРИВИТЫХ СОПОЛИМЕРОВ КЕРАТИНА ШЕРСТИ

*Бреусова И. П., Морин Б. П., Роговин З. А.,
Берлин А. А.*

С целью исследования механизма ограничения цепей при синтезе привитых сополимеров кератина шерсти и полиакрилонитрила с помощью модельных систем определены константы передачи цепи на различные типы аминокислот, входящих в состав макромолекулы кератина шерсти. На основании полученных результатов рассчитана эффективность реинициирования привитой полимеризации за счет передачи цепи на каждую из аминокислот, а также суммарная величина этого показателя. Показано, что пятая часть привитых цепей образуется на макрорадикалах, возникших в результате передачи неспаренного электрона от растущей привитой цепи на реакционноспособные группы макромолекулы кератина шерсти.

Получение привитых сополимеров кератина шерсти с карбоцепными полимерами представляет интерес с точки зрения устранения некоторых недостатков шерсти (усадка, свойственное сплетение) и придания новых ценных свойств (повышение устойчивости к истиранию, к действию микробов и агрессивных сред).

В работах [1, 2], посвященных синтезу привитых сополимеров кератина шерсти и полиакрилонитрила (ПАН) с использованием для инициирования обратимой окислительно-восстановительной системы $\text{Fe}^{2+}-\text{H}_2\text{O}_2$ — ронгалит, рассчитаны основные кинетические характеристики привитой полимеризации, в частности порядок реакции по инициатору, который равен 0,2.

Такое низкое значение величины порядка реакции по инициатору дает возможность высказать предположение, что обрыв цепи осуществляется главным образом с помощью радикалов инициатора, однако такой механизм не единственный. Возможность обрыва растущей цепи в результате рекомбинации, по данным Бэмфорда, полученным при изучении полимеризации акрилонитрила в водных растворах, мало вероятна [3].

Другим возможным механизмом ограничения материальной цепи является передача неспаренного электрона на реакционноспособные группы кератина шерсти. При наличии такого механизма возможно повышение значения кажущейся эффективности инициирования при увеличении концентрации перекиси водорода, как было показано нами ранее [2]. Эффективность инициирования определяли по формуле

$$f_{\text{ин}} = \frac{n}{1/2 \Delta [\text{H}_2\text{O}_2]}, \quad (1)$$

где n и $\Delta [\text{H}_2\text{O}_2]$ — число цепей привитого полиакрилонитрила и количество разложившейся перекиси водорода на 1000 эл. звеньев кератина шерсти. Множитель перед $\Delta [\text{H}_2\text{O}_2]$ учитывает, что обрыв цепи осуществляется радикалами инициатора. Полученные значения кажущейся эффективности инициирования представляют собой большие величины и доходят до 92% [2],

что гораздо выше аналогичного показателя в случае прививки на целлюлозу, когда эффективность инициирования не превышает 20–40% [4, 5].

Известно, что даже при инициировании полимеризации в гомогенных условиях, когда скорость взаимодействия радикалов инициатора с полимером не контролируется диффузией, эффективность инициирования не превышает 70–80% [6].

Так как макромолекула кератина шерсти содержит большое количество различных реакционноспособных групп, представляло интерес оценить возможность участия их в реакции передачи цепи.

С этой целью определяли константу передачи цепи на модельных соединениях. В качестве объектов изучения были выбраны N-замещенные производные аминокислоты, входящие в состав макромолекулы кератина шерсти. Выбор N-замещенных производных основывался на том, что аминогруппы в свободном состоянии в кератине шерсти находятся в очень небольших количествах в качестве концевых групп или в ω -положении в молекуле лизина. Карбоксильные группы, как известно, не являются передатчиками цепи. В тех случаях, когда не удавалось получить N-замещенные аминокислоты, были использованы соединения, имеющие такую же реакционноспособную группу, но без аминогруппы в α -положении. Так, например, вместо N-замещенного цистеина была использована тиогликолевая кислота, изопропиловый спирт заменил N-замещенный треонин, а γ -аминомасляная кислота — N-замещенный лизин. Для проверки возможности передачи цепи за счет связи $-\text{CONH}-$ исследовали дипептид N-ацетилглицилглицин. Константу скорости передачи цепи определяли только для N-замещенного валина, и значение этой константы принимали для лейцина и изолейцина. Таким же образом поступали в случае треонина и серина, лизина и аргинина.

Ввиду того, что макрорадикалы прививаемых цепей поликарилонитрила и кератина шерсти являются алкильными, для определения константы передачи цепи на реакционноспособные группы модельных соединений при полимеризации акрилонитрила использовали в качестве инициатора ДАК, генерирующий алкильные радикалы. Радикал OH^{\cdot} является гораздо более активным и поэтому менее избирательным [7]. Для увеличения растворимости инициатора в реакционную смесь вводили диоксан в отношении к воде 1 : 2.

Предварительно было показано, что передача цепи на диоксан не имеет места. Диоксан и акрилонитрил использовали свежеперегнанные в среде аргона.

Полимеризацию акрилонитрила проводили из 7%-ного раствора в среде аргона при 65°. Количество инициатора составляло 0,86% от веса мономера. Полимеризацию проводили в присутствии различного количества N-замещенной аминокислоты. Концентрация аминокислоты менялась от 0,009 до 0,07 моль/л. Параллельно проводили полимеризацию акрилонитрила без аминокислоты. Полученный полимер отфильтровывали, промывали, сушили и взвешивали. При этом определяли конверсию мономера. Затем полимер переосаждали из ДМФ в воду, сушили и определяли молекулярную массу вискозиметрически в ДМФ при 25°.

Расчет константы передачи проводили по методике [8].

Аминокислотный состав кератина шерсти определяли по методу Мура и Штайна [9]. Относительная ошибка определения 3%.

Результаты исследований влияния строения и количества N-замещенных α -аминокислот или их аналогов на кинетические характеристики процесса полимеризации акрилонитрила приведены в табл. 1. Из этих данных видно, что наиболее активными в реакции передачи цепи при полимеризации акрилонитрила оказались цистеин, тирозин, триптофан и несколько менее активным — гистидин. Так как реакция передачи цепи в большинстве случаев осуществляется путем отрыва лабильного атома водорода, то реакционноспособные группы аминокислот можно рассматривать с этой точки зрения. Так, например, атом водорода в SH-группе цистеина подвижен вследствие большой электроотрицательности серы. Подвижность атома водорода в фенольной группе тирозина обусловлена смещением электронной плотности на бензольное кольцо. Смещением электронной плотности можно объяснить и лабильность атома водорода в

Таблица 1

Константы передачи цепи на различные N-замещенные аминокислоты или их аналогов при процессе полимеризации акрилонитрила (АН)

Аминокислоты и их аналоги	Концентрация с · 10 ² , моль/л	Конверсия АН, %	Молекулярная масса ПАН	1/P * · 10 ⁴	C _{пi} · 10 ²
Без аминокислоты		18,2	59 800	8,8	
Тиогликолевая кислота (цистein)	5	17,9	12 600	42,0	6,63
	3	18,1	22 400	28,7	
	1	17,8	38 000	15,3	
Ацетилтироzin	5	18,7	13 600	39,0	6,29
	3	19,0	20 000	26,5	
	1	17,8	37 800	14,0	
Ацетилтриптофан	5	17,8	14 500	36,6	5,81
	3	18,0	21 100	25,1	
	1	18,3	39 200	13,5	
Ацетилгистидин	5	18,4	23 500	22,6	1,84
	3	17,9	29 100	18,2	
	1	18,2	34 600	15,3	
Ацетилаланин	5	17,8	37 000	14,3	1,16
	3	19,0	44 200	12,0	
	1	18,9	54 600	9,7	
Диацетилцистин	5	18,0	37 900	13,9	1,03
	3	18,8	44 800	11,8	
	1	18,8	55 000	9,7	
Ацетилвалин	5	17,6	38 400	13,4	0,99
	3	18,0	46 500	11,4	
	1	18,7	55 800	9,5	
Формилфенилаланин	5	18,2	41 400	12,8	0,85
	3	18,3	47 700	11,1	
	1	18,0	56 400	9,4	
Ацетилглутаминовая кислота	5	17,8	44 200	12,0	0,64
	3	18,0	49 500	10,7	
	1	18,3	56 900	9,3	
Изопропиловый спирт (треонин)	5	17,6	49 000	10,8	0,50
	3	18,2	54 000	9,8	
	1	18,2	59 500	8,9	
γ-Аминомасляная кислота	5	17,9	49 500	10,7	0,44
	3	17,8	54 100	9,8	
	1	18,3	59 500	8,9	
Формилметионин	5	18,5	49 900	10,6	0,40
	3	18,2	54 100	9,8	
	1	18,4	58 800	9,0	
Ацетилглицин	5	18,3	56 400	9,4	0,14
	3	18,0	57 100	9,3	
	1	18,4	58 300	9,0	
Ацетилглицилглицин (дипептид)	5	18,0	57 300	9,2	0,10
	3	18,3	58 200	9,1	
	1	18,0	58 800	9,0	

* P — степень полимеризации.

пиррольном кольце триптофана, однако выявленную в меньшей степени благодаря наличию конденсированного бензольного кольца. Уменьшение подвижности атома водорода в NH-группе гистидина по сравнению с триптофаном происходит, вероятно, из-за наличия второго атома азота, способного оттягивать водород, тем самым уменьшая его подвижность.

Найденные значения констант передачи цепи на различные типы аминокислот или их аналоги дают возможность рассчитать кажущуюся эффективность инициирования прививки в результате передачи цепи на каждую из аминокислот макромолекулы кератина, а также, соответственно, суммарную величину этого показателя для всех аминокислот.

Таким образом, кажущуюся эффективность инициирования, рассчитанную на основании полученных экспериментальных данных из выражения (1), можно обозначить $f_{\text{каж}}$, и представить в виде суммы

$$f_{\text{каж}} = f_{\text{ист}} + f_{\text{реин}},$$

где $f_{\text{ист}}$ учитывает ту часть привитых цепей, которая образуется путем прививки к макрорадикалам, полученным передачей цепи от радикалов инициатора, а $f_{\text{реин}}$ (реинициирования) учитывает долю привитых цепей, образовавшихся на активных центрах, полученных в результате передачи неспаренного электрона от растущей привитой цепи.

Для расчета указанных величин использовали следующие кинетические уравнения:

$$\frac{dn}{dt} = w_{\text{ин}} + k_{\text{n}} [R][\Pi] \quad (2)$$

$$\frac{dM}{dt} = w_p + k_p [R][M], \quad (3)$$

где $\frac{dn}{dt}$ — скорость возникновения привитых цепей; $w_{\text{ин}}$ — скорость инициирования; w_p — скорость роста цепи; k_p — константа роста цепи; k_n — константа скорости передачи цепи; $[R]$ — концентрация макрорадикалов кератина шерсти; $[\Pi]$ — концентрация кератина шерсти; $[M]$ — концентрация мономера. Разделив выражение (2) на выражение (3), получаем

$$\frac{dn}{dM} = \frac{w_{\text{ин}}}{w_p} + \frac{k_n}{k_p} \frac{[\Pi]}{[M]}$$

Скорость инициирования

$$w_{\text{ин}} = \frac{f_{\text{ист}} \Delta [\text{H}_2\text{O}_2]}{\Delta \tau},$$

скорость роста

$$w_p = \frac{\Delta [M]}{\Delta \tau}$$

Отсюда

$$\frac{w_{\text{ин}}}{w_p} = \frac{f_{\text{ист}} \Delta [\text{H}_2\text{O}_2]}{\Delta [M]}$$

Изменение числа цепей

$$\Delta n = \frac{\Delta [M]}{M}$$

$$\frac{\Delta n}{\Delta [M]} = \frac{\Delta [M]}{M \Delta [M]} = \frac{f_{\text{ист}} \Delta [\text{H}_2\text{O}_2]}{\Delta [M]} + c_n \frac{[\Pi]}{[M]}$$

делим на

$$\frac{\Delta [\text{H}_2\text{O}_2]}{\Delta [M]}$$

и получаем

$$\frac{\Delta [M]}{\Delta [\text{H}_2\text{O}_2] M} = f_{\text{каж}} = f_{\text{ист}} + \sum c_{n_i} \frac{[\Pi_i]}{[M]} \frac{\Delta [M]}{\Delta [\text{H}_2\text{O}_2]}, \quad (4)$$

где

$$f_{\text{реин}} = \sum c_{n_i} \frac{[\Pi_i]}{[M]} \frac{\Delta [M]}{\Delta [\text{H}_2\text{O}_2]} \quad (5)$$

Исходя из уравнения (5), была рассчитана $f_{\text{реин}}$ для каждой из аминокислот, а также $f_{\text{реин}}$ суммарная. Данные приведены в табл. 2.

Как видно из данных, приведенных в этой таблице, суммарная эффективность реакции реинициирования равна 16 %. Экспериментально най-

Таблица 2

Эффективность инициирования за счет передачи цепи на различные аминокислоты

Аминокислоты	Содержание аминокислоты, г/100 г шерсти	Содержание аминокислоты, моль/1·10 ⁴ г шерсти	$c_{\Pi_i} \cdot 10^2$	$f_{\text{реин.}} \%$
Цистеин *	0,4	0,33	6,63	0,60
Тирозин	3,85	1,57	6,29	2,98
Триптофан *	1,76	0,86	5,81	1,15
Гистидин	0,69	0,44	1,84	0,18
Аланин	3,24	3,64	1,16	0,95
Цистин	9,7	4,04	1,03	0,88
Валин	4,8	4,10	0,99	0,79
Лейцин	9,41	7,18	0,99	1,6
Изолейцин	3,27	2,49	0,99	0,56
Фенилаланин	2,75	1,66	0,85	0,31
Глутаминовая кислота	17,65	12,00	0,64	1,99
Аспарагиновая кислота	6,15	4,62	0,64	0,67
Тreonин	6,95	5,84	0,5	0,65
Серин	11,01	10,48	0,5	1,18
Лизин	2,54	1,73	0,44	0,17
Аргинин	8,92	5,12	0,44	0,51
Метионин	0,69	0,40	0,42	0,03
Пролин	6,8	5,9	0,4	0,53
Глицин	6,0	8,0	0,14	0,23
Итого:				16,16

* Так как определение цистеина и триптофана не представлялось возможным, то их содержание в шерсти брали из работы [10].

денная кажущаяся эффективность инициирования при 65° составляет 82%. Можно сделать вывод, что пятая часть привитых цепей образуется на макрорадикалах кератина шерсти, полученных путем передачи цепи от растущих макрорадикалов.

Однако, несмотря на то, что вероятность участия в реакциях передачи цепи таких аминокислот, как цистеин, триптофан, гистидин велика (они имеют наиболее высокие значения констант передачи цепи) вследствие незначительного содержания их в макромолекулах кератина шерсти, $f_{\text{реин}}$ составляет, соответственно, 4, 7 и 1% от общей суммы, а $f_{\text{реин}}$ глутаминовой кислоты вследствие высокого ее содержания в кератине шерсти (17,65%) составляет 12% от суммы $f_{\text{реин}}$.

Таким образом, проведенные исследования показали, что высокая эффективность инициирования, наблюдаемая при прививке на шерсть акрилонитрила, объясняется ограничением цепи путем передачи ее на реакционноспособные группы макромолекулы кератина шерсти.

Московский текстильный институт
Институт химической физики АН СССР

Поступила в редакцию
27 X 1977

ЛИТЕРАТУРА

1. И. П. Бреусова, Б. П. Морин, Т. Н. Коптельникова, В кн. Производство химических волокон, Тематический сборник научных трудов МТИ, вып. 1(4), 1974, стр. 27.
2. I. P. Breusova, B. P. Morin, Z. A. Rogowin, Faserforsg. und Textiltech., 27, 107, 1976.
3. К. Бэмфорд, У. Барб, А. Джэнкис, П. Оньон, Кинетика радикальной полимеризации виниловых соединений, Изд-во иностр. лит., 1961, стр. 345.
4. Р. М. Лившиц, Б. П. Морин, З. А. Роговин, Синтез привитых сополимеров целлюлозы с использованием паров мономеров, Химия и технология целлюлозы, 1967, стр. 153.
5. Н. В. Бершова, Кандидатская диссертация, Москва, МТИ, 1976.
6. Х. С. Баагдасарьян, Теория радикальной полимеризации, «Наука», 1966, стр. 299.

7. Прайер, Свободные радикалы, Атомиздат, 1970, стр. 303.
 8. С. Е. Бреслер, Б. П. Ерусалимский, Физика и химия макромолекул, «Наука», 1965, стр. 509.
 9. D. H. Spackman, W. H. Stein, S. Moore, Analyt. Chem., 30, 1190, 1958.
 10. П. А. Александер, Р. Ф. Хадсон, Физика и химия шерсти, Гизлэгпром, 1958, стр. 390.
-

THE MECHANISM OF CHAIN RESTRICTION AS STUDIED UNDER THE SYNTHESIS OF GRAFT WOOL KERATIN COPOLYMERS

Breusova I. P., Morin B. P., Rogovin Z. A., Berlin A. A.

Summary

The chain transfer constants to various types of aminoacids involved in the composition of wool keratin macromolecule have been obtained with the purpose of the study of the chain restriction mechanism under the synthesis of graft copolymers of wool keratin and polyacrylonitrile using the model systems. On the basis of the results obtained, the efficiency of reinitiation of graft polymerization due to chain transfer to each aminoacid is calculated, as well as the total value of this index. It is shown that the fifth part of graft chains is formed at the macroradicals resulted from the transfer of unpaired electron from the growing graft chain to the reactive groups of the wool keratin macromolecule.
