

УДК 541(24+64)

**ВЛИЯНИЕ СПИРАЛИЗАЦИИ МАКРОМОЛЕКУЛ
В УСЛОВИЯХ СИНТЕЗА НА ММР ПОЛИМОЧЕВИНЫ
НА ОСНОВЕ ЭТИЛОВОГО ЭФИРА *L*-ЛИЗИНА**

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

Экспериментально установлена корреляция между степенью спираллизации макромолекул и молекулярно-массовым распределением оптически активной полимочевины, синтезированной в различных средах. Обнаружено, что степень спираллизации меняется в пределах ММР, возрастаая с ростом длины цепи. Высказано предположение, что последнее обусловливает нелинейную зависимость свободной энергии макромолекулы от молекулярной массы, а следовательно, и нарушение принципа независимости реакционной способности функциональных групп, что приводит к сужению ММР по сравнению с наиболее вероятным.

В предыдущем сообщении [1] мы привели результаты исследования конформации макромолекул полимочевины на основе этилового эфира *L*-лизина. На основании изучения гидродинамических и оптических свойств растворов было доказано, что в процессе синтеза в аprotонных средах формируются различные конформации полимерной цепи — статистический клубок или спиральная конформация с различной степенью спираллизации. Установлено также, что природа растворителя и температура оказывают влияние на степень спираллизации макромолекул полимочевины.

Интересно было проследить, существует ли зависимость степени спираллизации от длины цепи, а также имеется ли корреляция между конформацией макромолекул, формирующейся в процессе синтеза полимочевины в аprotонных средах, и ММР образующегося полимера.

Объектами настоящей работы явились три образца полимочевины на основе этилового эфира *L*-лизина, синтезированные методом одностадийной миграционной сополимеризации этилового эфира *L*-лизина и дизоцианата на его основе в среде диметилсульфоксида (образец 1), N,N-диметил-ацетамида (образец 2) и гексаметилфосфотриамида (образец 3).

Методики синтеза и исследования свойств растворов полимочевины приведены в работе [1]. Вязкости растворов фракций и нефракционированных образцов измерены в диметилсульфоксиде (ДМСО), гексаметилфосфотриамиде (ГМП) и трифтормукусной кислоте (ТФК) при 25°. Молекулярная масса \bar{M}_w и второй вириальный коэффициент A_2 измерены в ДМСО при 25° методом седиментационного равновесия. Образцы расфракционированы методом распределения между двумя жидкими фазами в системе тетрахлорэтан — фенол — гептана по методике [2] при $28 \pm 0,1^\circ$ из 0,25 %-ного исходного раствора на 10–14 фракций каждый. Проведено по два параллельных фракционирования каждого образца. По данным работы [3], разделение на такое число фракций при исходной концентрации 0,25% достаточно для достижения хорошей селективности фракционирования для линейных полимеров с унимодальным распределением. Предварительно была проведена проверка устойчивости полимочевины в системе фракционирования. Характеристическая вязкость $[\eta]$ образцов после выдержки в течение 30 дней в системе тетрахлорэтан — фенол (1:1

по весу) не изменилась. Потери при фракционировании для трех исследованных образцов невелики и составляют в среднем для двух параллельных фракционирований 2,45, 1,5 и 1,8% соответственно.

По зависимости $[\eta]$ от M_w фракций (для образца 1 $[\eta]_{\text{ДМСО}} = 90,5 \cdot 10^{-5} M^{0,6}$ и для образцов 2 и 3 $[\eta]_{\text{ДМСО}} = 0,91 \cdot 10^{-5} M^{1,05}$ [1]) рассчитаны коэффициенты полимеризации $\bar{x}_\eta = \bar{M}_w / M_0$ (где $M_0 = 196$ – молекулярная масса звена полимерной цепи). По результатам фракционирования и \bar{x}_η фракций построены кривые ММР исследуемых образцов (рис. 1). Интегральные кривые построены по методу Шульца [4], дифференциальные – методом числового дифференцирования интегральной кривой [5].

Кроме того, измерены угол удельного оптического вращения $[\alpha]_D$ растворов фракций в ДМСО и круговой диахроизм растворов некоторых фракций в гексафторизопропаноле (ГФИП). Измерения проводили на автоматическом спектрополяриметре J-20.

В таблице приведены молекулярные параметры исследуемых образцов полимочевины, измеренные экспериментально и рассчитанные из кривых ММР. Оказалось, что самые низкие значения $[\eta]$ и \bar{M}_w у образца 3, синтезированного в среде ГМП. Одной из возможных причин понижения молекулярно-массовых характеристик в данном случае может быть наруше-

Молекулярно-массовые характеристики исследованных образцов полимочевин

Образец, №	Среда сополимеризации	Измерено экспериментально			Рассчитано из кривых ММР						
		$[\eta]$, дл/г			$\bar{M}_w \times 10^{-3}$	$[\eta]$, дл/г (в ДМСО)	$\bar{M} \cdot 10^{-3}$			\bar{M}_w	\bar{M}_z
		в ДМСО	в ГМП	в ТФК			M_n	M_w	M_z		
1	ДМСО	0,57	1,10	0,55	48	0,60	29	49	64	1,7	1,3
2	ДМАА	0,64	1,20	0,76	42	0,64	36	42	48	1,2	1,15
3	ГМП	0,39	0,68	0,47	25	0,42	21	27	31	1,2	1,15

ние эквимольности исходных мономеров за счет побочной реакции образования карбодиимидов из диизоцианатов. В литературе имеются данные [6] о каталитической роли ГМП при образовании карбодиимидов по схеме: $2R-N=C=O \rightarrow R-N=C=N-R + CO_2$. В то же время ДМСО и ДМАА такой способностью не обладают.

Как видно из таблицы, наблюдается практическое совпадение экспериментально измеренных и рассчитанных из кривых ММР значений $[\eta]$ и \bar{M}_w для нефракционированных образцов, что свидетельствует об отсутствии потерь низко- или высокомолекулярных фракций и о сохранении их конформации в процессе фракционирования. \bar{M}_w фракций находятся в диапазоне $(10-110) \cdot 10^3$.

Кривые ММР, построенные по данным фракционирования (рис. 1), унимодальны и характеризуются степенями полидисперсности $\bar{M}_w / \bar{M}_n < 2$ для всех трех образцов, причем у образца 1, синтезированного в среде ДМСО, распределение шире, чем у образцов 2 и 3, синтезированных в среде ДМАА и ГМП (таблица). Так как химическое строение исследуемых образцов одинаковое [1] и рост макромолекул во всех случаях идет в гомогенных условиях до конца процесса, а различие между этими полимерами заключается только в разной степени спирализации макромолекул, формируемой в процессе синтеза, то причины столь разного ММР следует искать, очевидно, в различной конформации макромолекул исследуемых образцов.

Статистика образования макромолекул в процессе миграционной сополимеризации та же, что и при поликонденсации, следовательно, при соблюдении принципа независимости реакционной способности функциональных групп от коэффициента полимеризации макромолекул, ММР должно получаться наиболее вероятным ($\bar{M}_z : \bar{M}_w : \bar{M}_n = 3 : 2 : 1$) [7]. Для полимера, синтезированного в гомогенных условиях, отклонение от этого

распределения отражает нарушение принципа независимости реакционной способности макромолекул. В литературе описаны примеры подобных отклонений для поликонденсации [8–12] и рассмотрены некоторые причины, приводящие к нарушению этого принципа [12, 13]. Они могут быть самые разные, но большинство из них сводится к причинам физического характера. Очевидно, что возникновение зависимости реакционной способности функциональных групп от коэффициента полимеризации может быть только в том случае, если физическое состояние макромолекулы изменяется с изменением ее длины. Под физическим состоянием в данном случае мы понимаем факторы, обусловливающие отклонение конформации полимерной цепи от гауссовой. Для гауссовых клубков термодинамический потенциал концевых звеньев не зависит от длины макромолекулы, что рав-

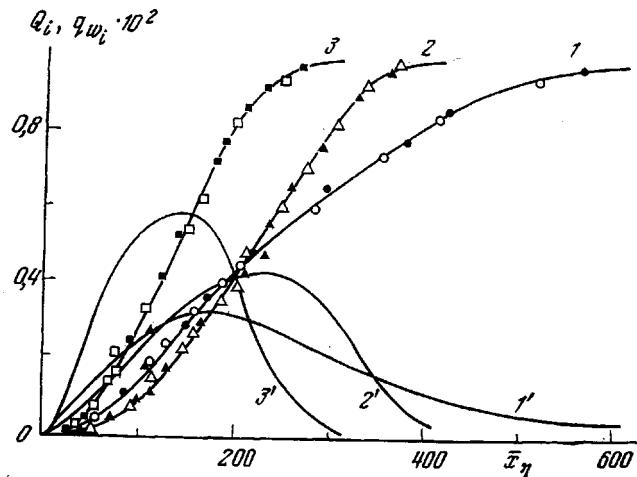


Рис. 1. Интегральные (1–3) и дифференциальные (1'–3') кривые ММР трех образцов полимочевины. Номера кривых соответствуют номерам образцов в таблице

нозначно независимости реакционной способности функциональных групп от длины цепи.

Наиболее естественным в случае полимочевин, образующихся по статистике, присущей поликонденсации, нам казалось в первую очередь рассмотреть влияние спирализации макромолекул на реакционную способность функциональных групп, точнее на ММР, так как ММР является непосредственным отражением зависимости реакционной способности функциональных групп от молекулярной массы. Если реакционная способность возрастает с ростом молекулярной массы, это приводит к расширению ММР по сравнению с наиболее вероятным и, наоборот, с уменьшением реакционной способности ММР сужается [14].

Мы определили зависимость степени спирализации от длины цепи, измерив угол удельного оптического вращения $[\alpha]_D$ растворов фракций исследуемых образцов с различным коэффициентом полимеризации в ДМСО при $\lambda=589 \text{ нм}$ и круговой дихроизм растворов отдельных фракций в ГФИП в области 200–250 нм (рис. 2 и 3).

Строго говоря, эти измерения дали возможность оценить относительный прирост степени спирализации с ростом длины цепи, а не ее абсолютное значение, так как $[\alpha]_D$ является алгебраической суммой вкладов спиральной конформации $[\alpha]_{\text{конформ.}}$ и асимметрического атома углерода $[\alpha]_{\text{конфиг.}}$, т. е. $[\alpha]_D=x[\alpha]_{\text{конформ.}}+[\alpha]_{\text{конфиг.}}$, где x – степень спирализации [15]. Мы не знаем $[\alpha]_{\text{конформ.}}$ для полимочевины, так же как не знаем типа спирали. Установление этих факторов требует проведения дополнительной серии экспериментов, которые в настоящее время продолжаются. Но для

целей данной работы, т. е. выяснения принципиального вопроса о наличии зависимости степени спирализации от длины цепи, знание абсолютных значений несущественно, поскольку, например, разница удельного оптического вращения $\Delta[\alpha]$ при равных коэффициентах полимеризации фракций разных образцов (1 и 2 или 1 и 3) является мерой относительного увеличения спирализации для образцов 2 и 3 по сравнению с образцом 1. Исходя из сказанного, результаты, приведенные на рис. 2, следуют трактовать как доказательство зависимости степени спирализации макромолекул образцов 2 и 3 от коэффициента полимеризации. Мы сочли необходимым проверить этот вывод другим методом — измерением кругового диахроизма

Рис. 2. Зависимость угла удельного оптического вращения растворов трех образцов полимочевины в ДМСО от коэффициента полимеризации при 25° и концентрации 0,5 г/дл

Рис. 3. Кривые кругового диахроизма растворов фракций трех образцов полимочевины в ГФИП при 25° и концентрации 0,005 г/дл:

1, 2 — образец 1, фракции с \bar{x}_w 150 и 420 соответственно; 3, 4 — образец 2, фракции с \bar{x}_w 150 и 320 соответственно; 5, 6 — образец 3, фракции с \bar{x}_w 120 и 220 соответственно

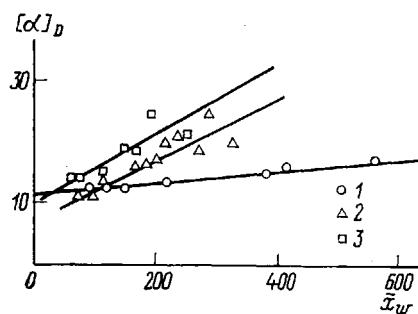


Рис. 2

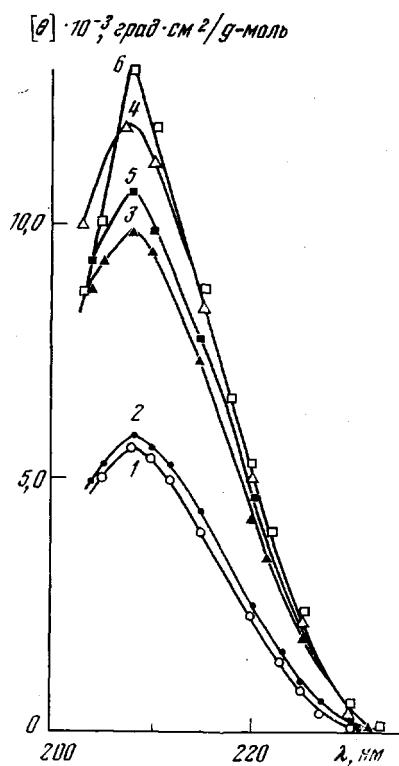


Рис. 3

растворов фракций в коротковолновой области спектра (рис. 3). На этом рисунке приведены кривые кругового диахроизма 6 фракций исследованных образцов полимочевины. Для фракции с $\bar{x}_w=420$ образца 1 значение молекулярной эллиптичности $[\theta]=5,8 \cdot 10^3$ град·см²/д-моль (кривая 2), в то время как для фракций с $\bar{x}_w=320$ образца 2 (кривая 4) и с $\bar{x}_w=220$ образца 3 (кривая 6) значения $[\theta]$ значительно выше и составляют $12 \cdot 10^3$ и $13,4 \cdot 10^3$ град·см²/д-моль соответственно. Несмотря на то, что длина цепи макромолекул указанных фракций образцов 2 и 3 ниже, чем у фракции образца 1, молекулярная эллиптичность у них гораздо больше, что можно отнести только за счет вклада в экспериментально измеренные значения молекулярной эллиптичности $[\theta]$ величины $\Delta[\theta]$, определяемой спиральностью [16, 17]. Более того, с ростом коэффициента полимеризации величина $[\theta]$ тоже увеличивается (ср. кривые 1—6), что свидетельствует об увеличении степени спирализации с ростом длины цепи, причем для образца 1 это увеличение минимально (кривые 1 и 2).

Таким образом двумя независимыми измерениями в длинно- и коротковолновой областях спектра доказано, что степень спирализации растет с ростом длины цепи, причем для образцов 2 и 3, синтезированных в среде

ДМАА и ГМП, гораздо быстрее, чем для образца 1. Для интерпретации полученного нами в эксперименте сужения ММР по сравнению с наиболее вероятным этот вывод очень важен, так как он дает основание для предположения об уменьшении реакционной способности функциональных групп в пределах данного ММР.

Это изменение реакционной способности становится более понятным, если учесть, что часть концевых звеньев участвует в образовании спирали и что образование новой связи при участии концевого звена, входящего в спираль, требует отрыва его от спирали, т. е. разрушения внутримолекулярных водородных связей, ответственных за образование спирали. Это тем более важно, что образование макромолекул полимочевины происходит не за счет ступенчатого присоединения мономера, как это имеет место при синтезе полипептидов, а по статистике поликонденсации, т. е. за счет взаимодействия функциональных групп, принадлежащих макромолекулам. Таким образом, в условиях синтеза полимочевины в среде ДМАА и ГМП на процесс образования макромолекул за счет миграционной полимеризации накладывается процесс спирализации макромолекул, который обусловливает наличие в реакционной среде двух типов функциональных групп — не принадлежащих и принадлежащих спиральным участкам. Естественно, что эти функциональные группы характеризуются разными химическими потенциалами и, следовательно, разными реакционными способностями. Разница в реакционной способности функциональных групп будет тем больше, чем больше будет изменение химического потенциала при включении звена в спираль. Возрастание степени спирализации с ростом длины цепи приводит к тому, что этот химический потенциал, в среднем приходящийся на одно звено макромолекулы, будет возрастать с ростом молекулярной массы, что равноценно снижению реакционной способности функциональных групп. Это будет приводить к относительному замедлению реакций, в которых участвуют макромолекулы большей длины, следствием чего является изменение формы кривой ММР. Изменение кривой ММР должно в данном случае проявляться в уменьшении количества высоко- и низкомолекулярных макромолекул. Вероятность образования первых уменьшается ввиду замедления реакций роста с участием высокомолекулярных фракций, и вероятность исчезновения вторых, наоборот, возрастает из-за их относительно большей реакционной способности. Другими словами, возрастание степени спирализации должно проявляться в сужении кривой ММР.

Таким образом, наблюдаемое в эксперименте уменьшение степени полидисперсности для образцов, синтезированных в среде ДМАА и ГМП, по сравнению с полидисперсностью образца, формируемого в среде ДМСО (таблица), удается объяснить наложением процесса спирализации, углубляющегося по мере возрастания молекулярной массы в пределах ММР. В среде ДМСО эта зависимость выражена слабее и, соответственно, степень полидисперсности у образца 1 выше. Очевидно, одной из необходимых предпосылок для появления описанного эффекта служит энергетическая близость основного процесса роста макромолекул и параллельно идущего процесса спирализации. Если изменение химического потенциала звена за счет включения его в спиральный участок будет близко по величине к энергии активации реакционного комплекса, то очевидно, что концевые группы, принадлежащие спиральным участкам, не будут принимать участия в реакции. Если, наоборот, изменение химического потенциала минимально, реакционная способность концевых функциональных групп обоих типов будет отличаться мало и факт спирализации будет оказывать минимальное влияние на ММР.

Подводя итоги изложенных в настоящей работе результатов экспериментального исследования ММР полимочевины, синтезированной в различных средах, можно утверждать, что экспериментально установлена корреляция между степенью спирализации макромолекул и ММР поли-

мочевины на основе этилового эфира *L*-лизина. Возрастающая с ростом длины макромолекулы склонность к образованию устойчивых структур (конформационных или надмолекулярных) является одним из факторов, понижающих реакционную способность функциональных групп в процессах, протекающих по схеме поликонденсации и тем самым приводящих к сужению ММР по сравнению с наиболее вероятным.

Институт элементоорганических
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
24 VII 1978

ЛИТЕРАТУРА

1. В. В. Коршак, С.-С. А. Павлова, С. В. Рогожин, В. А. Даванков, Т. Н. Санцова, А. А. Курганов, Г. Г. Тимофеева, Ю. А. Давидович, Высокомолек. соед., A22, 41, 1980.
2. A. Gordienko, Faserforsch. und Textiltechn., 4, 499, 1953.
3. G. Reinisch, G. Rafler, G. J. Timofeeva, Angew. Makromolek. Chemie, 7, 110, 1969.
4. G. V. Schulz, A. D. Dillinger, Z. phys. Chem., B43, 47, 1939.
5. M. Teichgräber, Faserforsch. und Textiltechn., 19, 249, 1968.
6. H. Норман, Успехи химии, 39, 990, 1970.
7. P. I. Flory, Principles of Polymer Chemistry, N. Y., 1953.
8. Р. И. Морган, Поликонденсационные процессы синтеза полимеров, «Химия», 1970, стр. 113.
9. С. Я. Френкель, И. К. Некрасов, Докл. АН СССР, 203, 1354, 1972.
10. Л. В. Дубровина, С.-С. А. Павлова, В. А. Васнеев, С. В. Виноградова, В. В. Коршак, Высокомолек. соед., A12, 1308, 1970.
11. Е. Д. Молодцова, С.-С. А. Павлова, Г. И. Тимофеева, С. Я. Выгодский, С. В. Виноградова, В. В. Коршак, Высокомолек. соед., A16, 2133, 1974.
12. В. И. Валуев, Р. А. Шляхтер, Н. П. Апухтина, Р. П. Тигер, С. Г. Энгелис, З. С. Королькова, Высокомолек. соед., A9, 200, 1967.
13. А. А. Берлин, В. А. Саадян, С. В. Ениколопян, Высокомолек. соед., A11, 1893, 1969.
14. G. Gold, J. Chem. Phys., 30, 1284, 1959.
15. M. Goodman, J. Listowsky, E. Schmitt, J. Amer. Chem. Soc., 84, 1283, 1962.
16. N. Greenfeld, G. D. Fasman, Biochem., 8, 4108, 1969.
17. И. А. Болотина, Сб. Молекулярная биология, т. I, МГУ, 1973, стр. 61.

INFLUENCE OF HELIX FORMATION DURING THE SYNTHESIS OF MACROMOLECULES ON THE MMD OF POLYUREA FROM ETHYL ESTER OF *L*-LYSINE

*Timofeeva G. I., Sentzova T. N., Pavlova S.-S. A., Davankov V. A.,
Rogozhin S. V., Davidovitch Yu. A., Kurganov A. A., Korshak V. V.*

Summary

The correlation between the helical fraction of macromolecules and MMD of optically active polyurea synthesized in various media has been experimentally found. It is shown that the helical fraction changes within MMD increasing with the increase of the chain length. It is supposed that this causes the nonlinear dependence of the free energy of a macromolecule on the molecular mass and hence to the disturbance of the principle of the independence of the reactivity of functional groups thus leading to the more narrow MMD than Gaussian one.
