

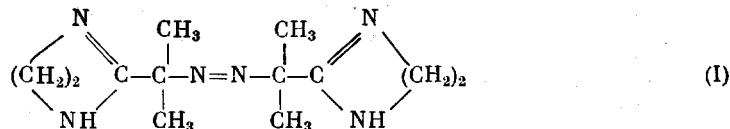
СИНТЕЗ БЛОК-СОПОЛИМЕРОВ, СОДЕРЖАЩИХ КАРБОЦЕПНЫЕ И ПОЛИАМИНОКИСЛОТНЫЕ БЛОКИ

*Власов Г. П., Рудковская Г. Д., Овсянникова Л. А.,
Барановская И. А., Соколова Т. А., Ульянова Н. Н.,
Шестова Н. В.*

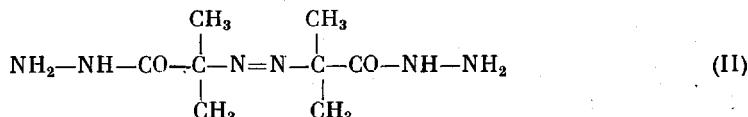
Блок-сополимеры, состоящие из пептидных и карбоцепных блоков, представляют интерес как системы, образующие упорядоченные надмолекулярные и, в том числе, жидкокристаллические полимерные структуры [1], а также как полимерные объекты для изучения процесса биодеградации под действием ферментов [2].

Синтез подобных блок-сополимеров описан в работах [1, 3–5]. Для их получения использовали реакцию полимеризации N-карбоксиангидридов аминокислот (КА) на полимерных инициаторах (полистирол, полиизобутилен) с концевыми аминогруппами. Концевые аминогруппы получали в результате многостадийного синтеза реакциями в цепях полимеров [1, 3–5], что приводило к низкому выходу конечного продукта, а также к образованию наряду с блок-сополимером значительных количеств гомополимеров.

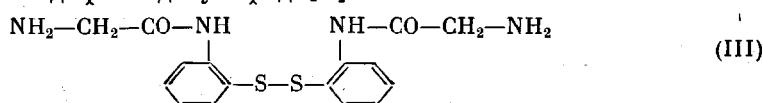
Для того, чтобы избежать этих затруднений при получении блок-сополимеров нами были использованы следующие бифункциональные инициаторы, содержащие наряду с амино-, азо- или дисульфидную группировками азо-бис-2,2'-диимидозолинизомасляная кислота [6]



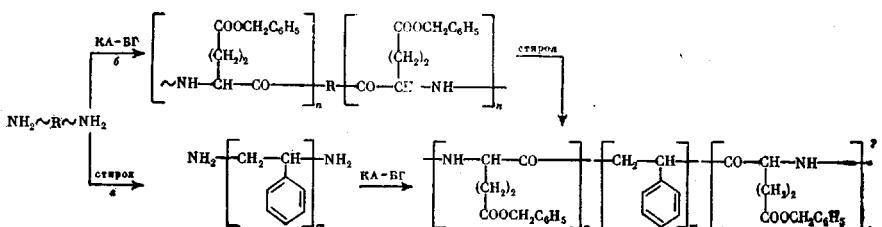
2,2'-азо-бис-гидразидизомасляная кислота [7]



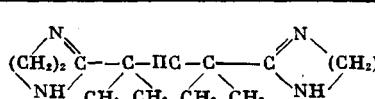
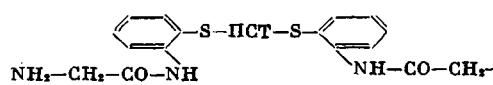
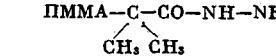
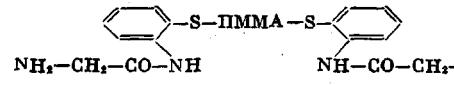
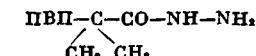
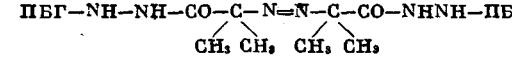
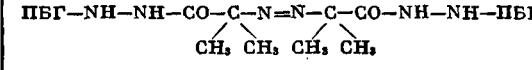
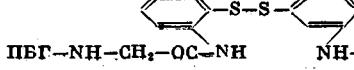
2,2'-диглициламинодифенилдисульфид [8]



Используя соединения I, II и III можно получать полимерные инициаторы как карбоцепные (способ «а») с концевыми амино- и гидразидными группами, так и полипептидные [9] (способ «б») с внутримолекулярной $-S-S-$ или $-N=N-$ связью. Эти полимерные инициаторы используются в дальнейшем для полимеризации N-карбоксиангидридов аминокислот или соответственно различных мономеров с целью получения блок-сополимеров. На данной схеме представлено образование блок-сополимера на примере стирола и γ -бензил-L-глутамата (БГ)



Характеристика полимерных инициаторов и блок-сополимеров

| Образец, № | Тип инициатора | Способ получения | Полимерный инициатор I | | | | Блок-сополимеры | | | |
|------------|----------------|------------------|---|-------------------------|--------------------|-------------------------------------|-----------------|-------------------------|------------------------|---|
| | | | Структура полимерного инициатора | [η], д.л./г ДМФ, 20° | M·10 ⁻³ | Число концевых функциональных групп | КА-БГ/I, моли | [η], д.л./г ДМФ, 20° | % N в блок-сополимерах | Состав блок-сополимеров по данным элементного анализа на азот |
| 1 | I | a |  | 0,22 | 50 | 2 | 216 | 0,58 | 3,88 | 1 : 0,8 ПС : ПБГ |
| 2 | III | a |  | 0,32 | 36 | 2 | 250 | 0,46 | 4,28 | 1 : 1 ПС : ПБГ |
| 3 | II | a |  | 0,18 | 40 | 1 | 300 | 1,35 | 5,00 | 1 : 1,6 ПММА : ПБГ |
| 4 | III | a |  | 0,23 | 50 | 2 | 300 | 1,30 | 4,69 | 1 : 1,3 ПММА : ПБГ |
| 5 | II | a |  | 0,09 | 7,5 | — | 200 | 0,17 | 8,20 | 1 : 1 ПВП : ПБГ |
| 6 | II | b |  | 0,8 | 70 | — | 1000 | 0,43 | 8,18 | 1 : 1 ПВП : ПБГ |
| 7 | II | b |  | 0,4 | 40 | — | 3000 | 4,0 | 2,43 | 3,5 : 1 ПММА : ПБГ |
| 8 | III | b |  | 0,12 | 20 | — | 500 | 0,20 | 3,82 | 1,4 : 1 ПС : ПБГ |

где R содержит $-N=N-$ или $-S-S-$ группы в молекулах инициатора I, II и III соответственно KA—БГ—N-карбоксиангидрид γ — бензил-L-глутамата.

Примеси гомополимеров отделяли от блок-сополимеров экстракцией селективными растворителями.

Образование блок-сополимера доказано повышением значений величин характеристической вязкости $[\eta]$ по сравнению $[\eta]$ соответствующего полимерного инициатора (таблица), элементным анализом и для образцов 3 и 4 (таблица) — методом турбидиметрического титрования [10, 11]. Для последних образцов блок-сополимера была выбрана система растворитель — осадитель (хлороформ — метанол), избирательная по отношению к компонентам сополимера — пороги осаждения* гомополимеров соответственно поли-γ-бензилглутамат (ПБГ) $\gamma=0,30$, ПММА $\gamma=0,82$. Осаждение сополимера 3 происходит в интервале γ от 0,3 до 0,7, а сополимера 4 γ от 0,3 до 0,8.

По данным турбидиметрического титрования можно заключить, что полученные по способу «а» образцы имеют широкое распределение по составу макромолекул. Сопоставление значений γ сополимеров с порогами осаждения гомополимеров приводит к выводу о том, что в продукте содержится гомополимер ПБГ (или фракции, очень сильно обогащенные ПБГ) и не содержится гомополимер ПММА.

Следует отметить, что при использовании инициаторов I и II при полимеризации на них соответствующих мономеров (способ «а», механизм обрыва — диспропорционирование), например ММА, N-винилпирролидон (ВП) получается полимерный инициатор ПММА или ПВП — поли-N-винилпирролидон (образцы 3, 5, таблица), содержащий одну основную группу, по которой на второй стадии полимеризуется KA — БГ с образованием блок-сополимера типа А—Б, где А — полипептидный блок, а Б — карбокцепной. При полимеризации стирола (схема, механизм обрыва — рекомбинация) получается полимерный инициатор ПС — полистирол с двумя основными группами, дающий поэтому на второй стадии блок-сополимер типа А—Б—А (схема, образец 1, таблица). При использовании же инициатора-регулятора III всегда получали блок-сополимеры типа А—Б—А ввиду того, что соответствующий карбокцепной блок, независимо от механизма обрыва растущей цепи (полимерный инициатор, получаемый на первой стадии по способу «а»), содержит две концевые аминогруппы (образцы 2, 4, таблица).

Из литературы известно [12], что арильные дисульфиды, расщепляясь, начинают и обрывать цепь, давая таким образом полимерную молекулу, содержащую две концевые аминогруппы. Наличие концевых аминогрупп во всех полимерах подтверждалось титрованием их хлорной кислотой в ледяной уксусной кислоте [13].

Таким образом, использование выше указанных бифункциональных инициаторов позволяет получать блок-сополимеры типа А—Б и А—Б—А на основе различных полипептидов и полимеров винилового ряда.

Институт высокомолекулярных соединений
АН СССР

Поступила в редакцию
3 IV 1979

ЛИТЕРАТУРА

1. J. Billot, A. Douy, B. Gallot, Makromolek. Chem., 178, 1641, 1977.
2. S. Kim, V. Stanett, R. Gilbert, J. Polymer Sci., Polymer Letters, 11, 731, 1973.
3. J. Billot, A. Douy, B. Gallot, Makromolek. Chem. 177, 1889, 1976.
4. B. Perly, A. Douy, B. Gallot, Makromolek. Chem., 177, 2569, 1976.
5. J. Jamashita, J. Iwaya, K. Ito, Makromolek. Chem., 176, 1207, 1975.
6. G. Hammond, R. Neuman, J. Amer. Chem. Soc., 85, 1501, 1963.
7. Ф. Р. Гриценко, Ю. А. Спирин, В. К. Грищенко, Г. И. Кочетова, Докл. АН СССР, 214, 569, 1974.

* Объемная доля осадителя в растворе в момент первого неисчезающего помутнения.

8. Г. П. Власов, Л. А. Овсянникова, Т. Д. Рудковская, Т. А. Комогорова, Т. А. Соколова, А. А. Шепелевский, Авт. свид. 664970, 1977; Бюлл. изобретений, 1979, № 20, стр. 91.
9. E. R. Blout, R. H. Karlson, J. Amer. Chem. Soc., 78, 941, 1956.
10. Г. Д. Рудковская, И. А. Барановская, И. Н. Никонова, Т. А. Комогорова, Т. А. Соколова, Высокомолек. соед., B17, 786, 1975.
11. Г. Д. Рудковская, И. Н. Никонова, И. А. Барановская, В. А. Белов, Т. А. Соколова, Высокомолек. соед., A17, 13, 1975.
12. R. M. Pirson, A. Costanza, A. Weinstein, J. Polymer Sci., 17, 221, 1955.
13. Р. Шанти, Палит Мехр Нахт Дас, Г. Р. Сомаяджуму, «Неводное титрование», Госхимиздат, 1958.

УДК 541(64+49):547.551

ВЛИЯНИЕ *n*-ТОЛУИДИНА НА ОКИСЛЕНИЕ ТВЕРДОГО ПОЛИПРОПИЛЕНА В ПРИСУТСТВИИ КОМПЛЕКСОВ ИОНА Cu(I) С ТРИФЕНИЛФОСФИТОМ

Курашов В. И., Кубышева Н. И., Победимский Д. Г.

Комплексы одновалентной меди с органическими фосфитами имеют две характерные особенности [1] торможения низкотемпературного окисления твердого ПП при 85°, ДАК, $P_{O_2}=760$ тор по сравнению с другими антиоксидантами, в частности незакомплексованными фосфитами. Одна из них состоит в том, что координация молекул фосфита в сфере иона металла приводит к активации его реакционной способности в отношении к перекисным радикалам ПП, т. е. к увеличению константы скорости k_t линейного обрыва цепей окисления. В результате такой активации фосфита как ингибитора наблюдаются заметные, четко выраженные («мертвые») периоды индукции τ , линейная зависимость τ от концентрации комплекса и т. д.

Другая особенность фосфитных комплексов иона Cu(I) заключается в том, что в ПП, где к моменту времени $t \cong \tau$ происходит образование, а затем и накопление гидроперекисей (РООН), оказываются важными реакции металлокомплексного ингибитора (или продуктов его превращения) с полимерной РООН. Вероятнее всего, эти реакции протекают быстро и с образованием свободных радикалов (как, например, в модельной жидкофазной системе $[Cu \cdot P(OPh)_3]Cl + t - C_4H_9OOH$ [2]) и поэтому приводят к уменьшению эффективных (определеняемых по τ) стехиометрических коэффициентов ингибирования (с максимально возможного значения $f \cong 1$ до $f \cong 0,3$ [1]). Заметим, что в стироле, где нет гидроперекисей и где реализуется единственная функция комплекса $[Cu \cdot P(OPh)_3]Cl$ обрывать цепи окисления, величина f при 20° равна двум [3].

С другой стороны, экспериментальное проявление «двойственной» функции (ингибитор — катализатор) комплексов Cu(I) с органическими фосфитами может оказаться перспективным в смысле возможности приближения к режиму контролируемой стабилизации ПП в неконтролируемых условиях (в отсутствие инициатора) *. Однако если будет иметь значение именно продолжительность стабилизирующего действия комплексов $[Cu \cdot P(OPh)_3]Cl$, то она может быть увеличена, например, путем подавления дополнительного гидроперекисного канала инициирования. Ниже мы рассмотрим ряд новых экспериментальных примеров, которые подтверждают эту идею.

* Оценки τ для Cu(I)·P при использовании скорости инициирования w_i автокисления ПП, равной при 92° — $5 \cdot 10^{-10}$ моль/кг·сек [4] приводят к величине $\tau \cong 160$ час. (для условий $[Cu(I) \cdot P] = 10^{-2}$ моль/кг, $f = 0,3$, как в работе [1]).