

УДК 541.1:678.04

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Член-корреспондент АН СССР Н. А. ПЛАТЭ, Л. Б. СТРОГАНОВ,
Т. ЗЕЙФЕРТ, О. В. НОА

ОБ ОЦЕНКЕ ЭФФЕКТА СОСЕДНИХ ГРУПП В РЕАКЦИИ ГИДРОЛИЗА СИНДИОТАКТИЧЕСКОГО ПММА ПУТЕМ АНАЛИЗА РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ЗВЕНЬЕВ

Кинетика полимераналогичных реакций осложнена целым рядом специфических эффектов, из которых наиболее исследован на сегодняшний день эффект соседних звеньев. Этот эффект приводит к изменению микроструктуры и композиционной неоднородности продуктов реакции — параметров, которые в значительной мере определяют комплекс физико-механических и химических свойств образующихся сополимеров ⁽¹⁾.

В работах ^(1, 2) построена теория эффекта соседних звеньев, связывающая характеристики микроструктуры и композиционной неоднородности продуктов реакции с численными значениями констант скорости (k_0 , k_1 , k_2) превращения мономерных единиц А исходного полимера, имеющих 0, 1 и 2 прореагировавших соседей — В. Полученные соотношения реализованы в виде программ для ЭВМ БЭСМ-3М ⁽²⁾, позволяющих рассчитывать временные зависимости состава образующегося сополимера — $A(t|k_0, k_1, k_2)$, зависимости концентраций всех возможных триад мономерных звеньев А и В ($T=(AAA, AAB, BAA, ABA, ABB, BBB)$) от состава продукта — $T(A|k_0, k_1, k_2)$, а также характеристики композиционной неоднородности для различных индивидуальных констант k_0 , k_1 , k_2 .

Практически единственным пока способом оценки индивидуальных констант является экспериментальное изучение кинетики реакции, моделирование ее на ЭВМ (алгоритм $A(t|k_0, k_1, k_2)$) и поиск набора k_0 , k_1 , k_2 , соответствующего модели, лучше всего согласующейся с кинетическими кривыми ⁽¹⁾. Для увеличения общего количества экспериментальной информации, а также для более или менее обоснованного выбора начального приближения величин k_0 , k_1 , k_2 при поиске часто используют специальный прием, получивший название метода полимерных моделей ⁽¹⁾. Суть его в том, что кинетическому исследованию подвергается не сам полимер в интересующих экспериментатора условиях, а серия сополимеров — полимерных моделей, полученных из исходного полимера в специальных условиях, обеспечивающих Бернуллиевское распределение блоков по длинам. Например, модели для изучения гидролиза синдиотактического ПММА — синдиотактические сополимеры метилметакрилата с метакриловой кислотой (А-ММА, В-МАК) с Бернуллиевским распределением звеньев — можно получить частичным гидролизом синдиотактического ПММА в серной кислоте ⁽³⁾.

Нами реализован другой подход*, заключающийся в анализе микроструктуры продуктов полимераналогичной реакции по спектрам п.м.р., моделированию на ЭВМ зависимостей концентраций всех возможных

* Возможность использовать информацию о микроструктуре продуктов для оценки констант впервые была продемонстрирована Клеснером ⁽⁴⁾, однако невысокая точность измерения параметров плохо разрешенных п.м.р. спектров и отсутствие систематического поискового подхода при оценке констант на основе использования информации о полной триадной микроструктуре (Т) существенно ограничивали возможности применения результатов этого конкретного исследования.

триад в цепи от состава продуктов (алгоритм $T(A|k_0, k_1, k_2)$) и, наконец, в поиске значений k_0, k_1, k_2 , наилучшим образом отвечающих экспериментальным зависимостям параметров микроструктуры от состава продуктов.

Такой подход возможен, в частности, при изучении гидролиза синдиотактического ПММА в среде пиридин — вода. Шесть сигналов в α -метильной области его п.м.р. спектра соответствуют шести возможным триадам мономерных звеньев А и В⁽⁵⁾, что позволяет определить экспериментально концентрации всех триад T (рис. 1). Одновременно появляется возможность сравнить два независимых способа оценки индивидуальных констант: традиционный кинетический, связанный с изучением скоростей гидролиза полимерных моделей, со структурным, основанным на анализе распределения звеньев в продуктах реакции методом п.м.р., применительно к одному и тому же объекту.

Чтобы исключить влияние стереоизомерии цепи на кинетику гидролиза и точность анализа микроструктуры по спектрам п.м.р., был синтезирован синдиотактический ПММА, доля синдиотактических диад в котором превышала 93%⁽⁵⁾. Четыре полимерные модели с Бернуллиевским распределением звеньев получали частичным гидролизом синдиотактического ПММА в концентрированной серной кислоте⁽³⁾. Полимерные модели гидролизovali в системе пиридин — вода при температуре 145°С.

Спектральные измерения проводили на 90 Мгц я.м.р. спектрометре фирмы «Brucker Physik» и на 250 Мгц спектрометре фирмы «Саттеса» при температуре 100°. Образцы растворяли в смеси пиридина с ДМСО — D_6 (для стабилизации резонансного условия). В качестве стандарта химического сдвига использовали октаметилциклотетrasilоксан. Состав сополимеров определяли по соотношению площадей метоксильных, метиленовых и метильных протонов, а также из данных по концентрациям триад⁽⁵⁾.

Для определения концентраций триад мономерных звеньев α -метильную область п.м.р. спектра моделировали на ЭВМ суммой шести лоренцевых компонент, параметры которых определяли с помощью специальных поисковых программ, минимизирующих сумму квадратов отклонений экспериментальной и модельной спектральных функций^(6, 7) (рис. 1).

На рис. 2 приведены данные о концентрациях триад мономерных звеньев А и В, полученные из спектров п.м.р. полимерных моделей вместе с соответствующими величинами, рассчитанными по схеме Бернулли. Хо-

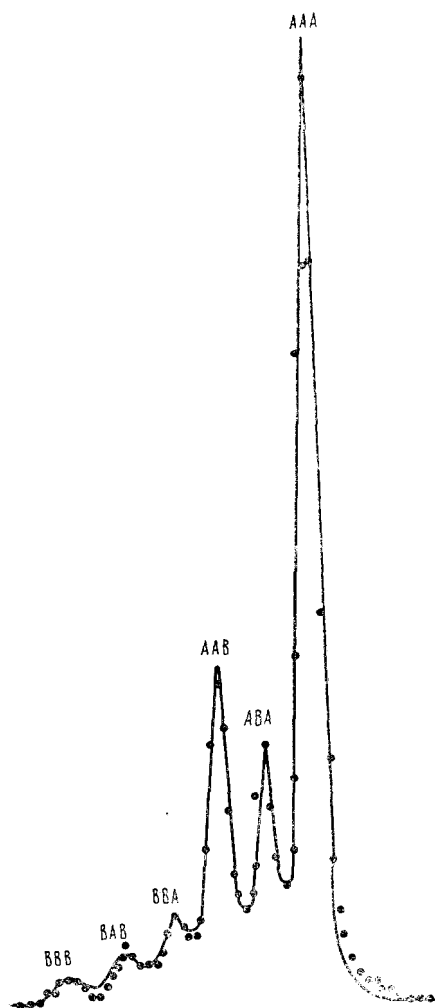


Рис. 1. Экспериментальный (сплошная кривая) и модельный (точки) спектры п.м.р. α -метильных протонов продукта гидролиза синдиотактического ПММА, содержащего 75% звеньев ММА

рошее согласие теории с экспериментом указывает, с одной стороны, на высокую чистоту синтезированных образцов и достаточно высокую точность эксперимента, с другой — на корректность описания микроструктуры этих сополимеров статистикой Бернулли.

При обработке экспериментальных данных в рамках кинетического подхода константа k_0 оценивалась по начальным скоростям гидролиза

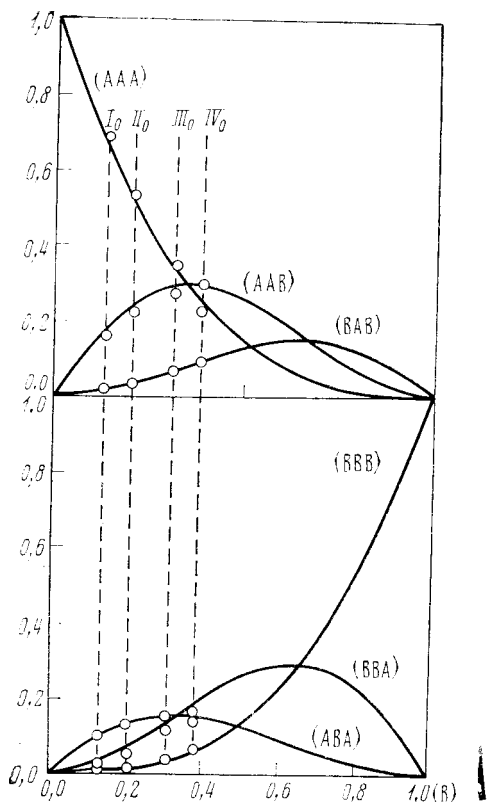


Рис. 2

Рис. 2. Концентрации различных триад звеньев А и В в цепях сополимеров — полимерных моделей (I_0, II_0, III_0, IV_0), рассчитанные по схеме Бернулли (сплошные кривые) и полученные из данных экспериментов (точки)

Рис. 3. Зависимость доли звеньев А в продуктах гидролиза от приведенного времени. Сплошные кривые соответствуют $k_0=1,1 \cdot 10^{-4}$, $k_1=2,8 \cdot 10^{-4}$ и $k_2=3,7 \cdot 10^{-4} \text{ мин}^{-1}$, точки — данным эксперимента

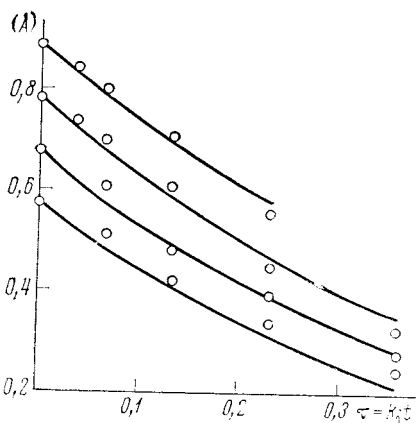


Рис. 3

полимерных моделей ⁽⁴⁾, после чего величины k_1 и k_2 определяли, исходя из наилучшего совпадения модельных (алгоритм $A(t|k_0, k_1, k_2)$) и экспериментальных зависимостей состава сополимеров от приведенного времени ($\tau=k_0 t$) (рис. 3). Наилучшее согласие с экспериментом получено для $k_0=1,1 \cdot 10^{-4} \text{ мин}^{-1}$, $k_1=2,8 \cdot 10^{-4} \text{ мин}^{-1}$ и $k_2=3,7 \cdot 10^{-4} \text{ мин}^{-1}$. Оценку констант по данным о микроструктуре проводили следующим образом. С помощью алгоритма $T(A|k_0, k_1, k_2)$ рассчитывали зависимости концентраций триад AAA, AAB, BAB, ABA, BBA, BBB от содержания в сополимере звеньев А для различных соотношений констант. Наилучшее согласие с экспериментом было получено при соотношении констант 1:3:5. На рис. 4 приведены экспериментальные и модельные зависимости $T(A|k_0, k_1, k_2)$ для продуктов гидролиза одной из четырех полимерных моделей. При поиске наилучших значений констант учитывались одновременно экспериментальные данные, относящиеся к гидролизу всех четырех полимерных моделей.

Оба сравниваемых метода предсказывают небольшое ускорение реакции по мере гидролиза соседних звеньев. Различие в эффекте соседа, оцененном обоими методами, сравнительно невелико. Следует учесть, что структурный метод охватывает значительно большее количество инфор-

мации, измеряемой с такой же точностью, как и при кинетическом подходе.

Таким образом, применение разработанной нами ранее методики анализа плохо разрешенных спектров п.м.р. позволило провести полный триадный анализ строения цепи продуктов частичного гидролиза и полу-

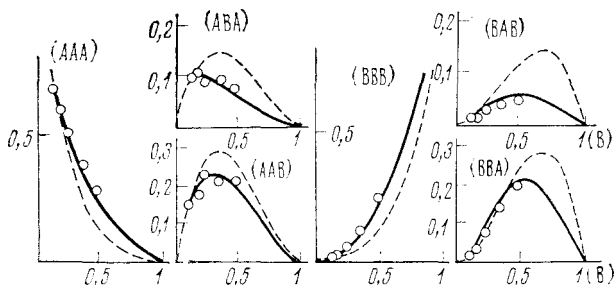


Рис. 4. Зависимость концентраций различных триад звеньев А и В в продуктах гидролиза полимерной модели, содержащей 89% метилметакрилата. Штриховые кривые соответствуют $k_0=k_1=k_2$, сплошные — $k_0:k_1:k_2=1:3:5$. Точки — данные эксперимента

чить информацию об автокаталитическом характере процесса гидролиза синдиотактического полиметилметакрилата за счет ускорения этой реакции соседними прореагировавшими группами.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступило
3 IV 1975

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Н. А. Платэ, А. Д. Литманович, Высокомолек. соед., т. А14, 2503 (1972).
- ² О. В. Ноа, А. Л. Томм и др., Высокомолек. соед., т. А15, 877 (1973).
- ³ E. Klesper, W. Gronski, V. Barth, Makromol. Chem., v. 139, 1 (1970).
- ⁴ E. Klesper, W. Gronski et al., Preprints of XXIII Intern. Congr. IUPAC, v. 1, 1971, p. 418.
- ⁵ Торстен Зейферт, Канд. дисс., М., 1975.
- ⁶ Л. Б. Строганов, Ю. А. Таран и др., Высокомолек. соед., т. А16, 2147 (1974).
- ⁷ Л. Б. Строганов, Ю. А. Таран, Н. А. Платэ, ЖФХ, т. 49, № 5 (1975).