

ваются в восемь раз. Это означает, что в макромолекулах ионизованных поликислот при образовании комплекса с инсулином возникает межмакромолекулярная структура, стабилизованная макромолекулами инсулина.

Институт высокомолекулярных
соединений

Поступила в редакцию
14 II 1972

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Д. Антипина, И. М. Паписов, В. А. Кабанов, Высокомолек. соед., **B12**, 329, 1970.
2. А. Д. Антипина, В. Ю. Барановский, И. М. Паписов, В. А. Кабанов, Высокомолек. соед., **A14**, 941, 1972.
3. Е. В. Ануфриева, М. В. Волькенштейн, М. Г. Краковяк, Т. В. Шевелева, Докл. АН СССР, 182, 361, 1968.
4. Е. В. Ануфриева, М. В. Волькенштейн, М. Г. Краковяк, Т. В. Шевелева, Докл. АН СССР, 186, 854, 1969.
5. Е. В. Ануфриева, М. В. Волькенштейн, Ю. Я. Готлиб, М. Г. Краковяк, И. А. Торчинский, Т. В. Шевелева, Изв. АН СССР, серия физич., 34, 518, 1970.
6. Е. В. Ануфриева, Ю. Я. Готлиб, М. Г. Краковяк, С. С. Скороходов, Высокомолек. соед., **A14**, 1430, 1972.
7. М. В. Гликман, Н. П. Кузнецова, И. А. Болотина, Г. В. Самсонов, Мол. биол., 4, 692, 1970.
8. М. Г. Краковяк, Е. В. Ануфриева, С. С. Скороходов, Высокомолек. соед., **A11**, 2499, 1969.
9. Е. В. Ануфриева, М. В. Волькенштейн, Т. В. Шевелева, Биофизика, 7, 554, 1962.

УДК 541.64:542.952

О ВЗАИМОСВЯЗИ ПРОИЗВЕДЕНИЯ КОНСТАНТ СОПОЛИМЕРИЗАЦИИ $r_1 \cdot r_2$ И ЭНЕРГИЙ ЛОКАЛИЗАЦИИ

К. А. Макаров, А. Ф. Николаев, И. Н. Ткачук

В данной работе предпринята попытка найти количественные взаимосвязи между произведениями констант сополимеризации $r_1 \cdot r_2$, характеризующими структуру образующихся сополимеров, и квантово-химическими характеристиками реагирующих молекул.

В качестве объектов исследования были выбраны винильные и диеновые мономеры различной активности, для которых известны достаточно надежные значения величин энергий локализации для наиболее реакционных атомов мономеров L_m и соответствующих им радикалов L_R [1]. Энергии локализации мономеров и радикалов для винилхлорида, винилиденхлорида, винилацетата из-за большого разброса литературных данных [1–4], нитро- и кислородосодержащих диеновых мономеров рассчитывали с помощью ЭВМ, используя наиболее привытые значения кулоновских и резонансных параметров [5] для составления энергетических матриц. По методу молекулярных орбит в приближении Хюккеля определяли энергетические уровни и полные энергии π -электронных систем. Энергии локализации, характеризующие активность атомов, определяли как разность вычисленных значений энергии для начального и конечного состояния системы.

Для уменьшения влияния случайных ошибок на точность и устойчивость констант сополимеризации для всех выбранных пар был проведен пересчет констант сополимеризации на ЭВМ по единой универсальной программе [6].

Одновременно с расчетом констант сополимеризации представлялось интересным исследовать влияние ряда факторов (природы сомономеров, начальных концентраций мономеров, конверсии) на точность определения констант сополимеризации (Δr_1 и Δr_2). Конверсии меняли в пределах от 1 до 50%, начальные соотношения мономеров $[M_1]_0 / [M_2]_0$ — от 1 : 9 до 9 : 1.

Изучение устойчивости величин r_1 и r_2 к изменению начальных параметров, вносящих различные погрешности на стадии определения констант сополимеризации, проводили по ранее разработанной программе, алгоритм которой приводится в приложении. Оказалось, что системы, приводящие к образованию различных типов структур, отличающихся относительной реакционной способностью мономеров и радикалов, имеют различную устойчивость к влиянию условий определения r_1 и r_2 на их точность.

В идеальном случае, когда относительная реакционная способность двух мономеров одинакова по отношению к обоим типам рассматриваемых радикалов, вероятность включения в сополимер молекул каждого из мономеров пропорциональна его концентрации в растворе. В этом случае идет образование статистического (неупорядоченного) сополимера ($r_1 \cdot r_2 = 1$) и оптимальные значения для определения r_1 и r_2 лежат в средней области начальных соотношений мономеров и конверсий порядка 20% (рис. 1).

В другом крайнем случае, когда каждый тип радикала реагирует только с другим мономером, т. е. образуется чередующийся сополимер

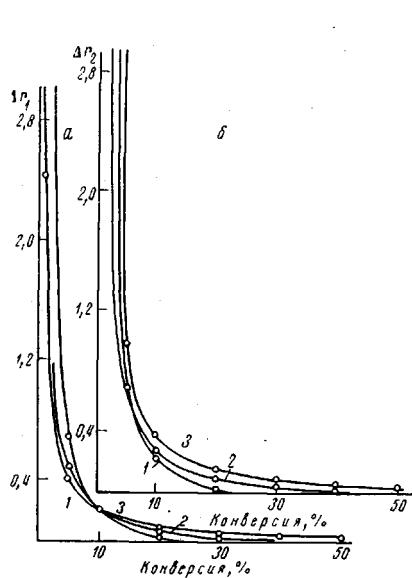


Рис. 1

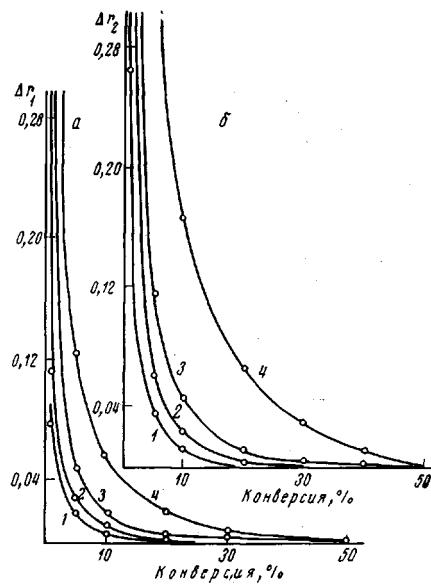


Рис. 2

Рис. 1. Влияние конверсии на Δr_1 (а) и Δr_2 (б) в случае образования статистического сополимера ($r_1 \cdot r_2 = 1$) при $[M_1]_0 : [M_2]_0 = 3 : 1$ (1); $1 : 1$ (2) и $1 : 3$ (3). Сополимеризация бутадиена (M_1) со стиролом (M_2): $r_1 = 1,39$; $r_2 = 0,78$ [7]

Рис. 2. Влияние конверсии на Δr_1 (а) и Δr_2 (б) в случае образования чередующегося сополимера ($r_1 \cdot r_2 = 0$) при $[M_1]_0 : [M_2]_0 = 1 : 9$ (1); $1 : 5$ (2); $1 : 3$ (3) и $1 : 1$ (4). Сополимеризация малеинового ангидрида (M_1) со стиролом (M_2): $r_1 = 0$; $r_2 = 0,02$ [7]

($r_1 \cdot r_2 = 0$), надежные значения r_1 и r_2 могут быть получены при использовании двух крайних начальных соотношений мономеров (1:9 и 9:1) при высоких конверсиях порядка 50%. В случае использования малеинового ангидрида как сомономера реакции сополимеризации наилучшие значения констант r_1 и r_2 имеют место при использовании соотношений, содержащих недостаток малеинового ангидрида (1:3 — 1:9), при конверсиях 20—30% и соотношения 1:1 при конверсии порядка 50% (рис. 2).

Большинство свободно-радикальных реакций сополимеризации занимает промежуточное положение между выше рассмотренными случаями.

Мы исследовали характер зависимости величин $r_1 \cdot r_2$ от $L_M + L_R$ в случае сополимеризации мономеров со стиролом. Сумма величин $L_M + L_R$ была выбрана согласно положению общей теории радикальной полимеризации о влиянии мономера и радикала на процесс сополимеризации из различных комбинаций величин L_M и L_R ($L_M + L_R$, $L_M - L_R$ и т. д.) вследствие того, что она в большей степени отражает влияние мономера и радикала и дает лучшие корреляции в случае винильных соединений.

Отсутствие таких зависимостей при совместном рассмотрении винильных и диеновых мономеров, очевидно, обусловлено различным характером влияния радикала и мономера на их сополимеризационную способность.

Это согласуется с отмеченным ранее большим влиянием реакционности мономера на сополимеризационную способность диенов, полученным из сопоставления реакционных рядов по данным кинетики (r_1 и r_2) и кванто-химическим расчетам (L_M , L_R) [7].

Изучение подобных зависимостей для мономеров по принципу единства реакционного центра показало существование зависимостей $r_1 \cdot r_2 - L_M + L_R$ для винильных (рис. 3) и $r_1 \cdot r_2 - L_M$ для диеновых мономеров (рис. 4). Очевидно, усложнение реакционного центра при переходе от винильных к диеновым мономерам сопровождается увеличением влия-

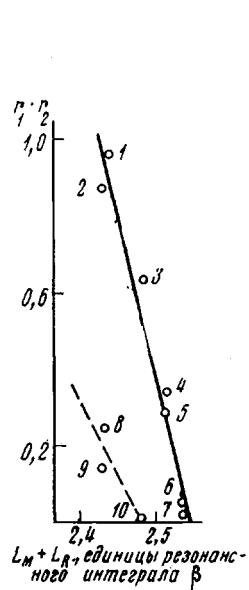


Рис. 3

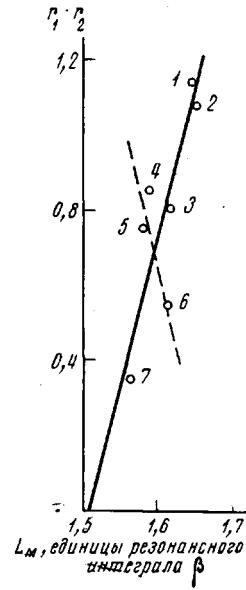


Рис. 4

Рис. 3. Зависимость $r_1 \cdot r_2$ от $L_M + L_R$ для сополимеризации со стиролом *n*-метоксистирола (1), *α*-метилстирола (2); *N*-винилсукинимида (3); винилхлорида (4), винилиденхлорида (5), метакрилонитрила (6), акрилонитрила (7); метилметакрилата (8); метилакрилата (9) и винилацетата (10)

Рис. 4. Зависимость $r_1 \cdot r_2$ от L_M для сополимеризации со стиролом изопрена (1); бутадиена (2); 1-нитробутадиена (3); 2-ацетокси-3-метилбутадиена (4); 2-ацетоксибутадиена (5); 1-ацетоксибутадиена (6) и хлорпрена (7)

ния мономера на процесс сополимеризации, и зависимости $r_1 \cdot r_2 - L_M + L_R$ для диеновых соединений становятся менее характерными.

Как видно из рис. 3, из зависимости выпадают значения для кислородсодержащих винильных мономеров (точки 8–10), что, возможно, связано с особенностями расчета для этих соединений величин энергий локализации [1]. Подобные отклонения наблюдаются и в случае диеновых мономеров (рис. 4, точки 4–6).

Если наблюдаемые зависимости (рис. 3, 4) отражают более фундаментальные закономерности, лежащие в их основе, и справедливы для других непредельных мономеров, то можно предположить, что величины энергий локализаций в точке пересечения существующих зависимостей с осью абсцисс имеют определенный физический смысл. Так, согласно рис. 3, винильные мономеры с величиной $L_M + L_R \geq 2,545$ практически не должны давать сополимеров со стиролом. По литературным данным [7], при сополимеризации этилвинилового эфира (M_1) со стиролом (M_2) $r_1 = 0$, $r_2 = 90 \pm 20$ (рис. 3, точка 11). Подобный смысл, очевидно, имеет величина $L_M \leq 1,510$ для сополимеризации диеновых мономеров со стиролом (рис. 4).

ПРИЛОЖЕНИЕ

Алгол-текст программы для оценки устойчивости констант сополимеризации r_1 и r_2 .

1. Текст программы.

```
begin integer K
real λ, δ, r1, r2, M10, M20, MO, MK, h, M1, M2, M, U, V, P, Q, A1 max,
      A2 max, B min, T1, T2, h1, h2;
array A1[1 : 20], A2[1 : 20], B[1 : 20];
read: (λ); read (δ); read (r1, r2, M10, M20);
M0 := M10 + M20; MK := (1 - λ)MO;
h := MO × λ / 20;
M1 := M10; M2 = M20; M := M0;
for K := 1 step 1 until 20 do begin
u := r1 × M1 × M1 + M1 × M2; V = r2 × M2 × M2 + M1 × M2;
P = U + V; Q = P + 2 × (r1 × r2 - 1) × M1 × M2;
A1[K] := V × M1 × M1 / P / P; A2[K] := U × M2 × M2 / P / P;
B[K] := M × Q / P / P;
M := M - h; M1 := M1 - u / P × h; M2 := M2 - V / P × h end;
A1 max := A1[1]; A2 max := A2[1]; B min := B[1];
for K := 2 step 1 until 20 do begin
B min := if B[K] < B min then B[K] else B min;
A1 max := if A1[K] > A1 max then A1[K] else A1 max;
A2 max := if A2[K] > A2 max then A2[K] else A2 max end;
u := (1 - exp ((B min × (MK - MO)))) / B min / MK;
T1 := A1 max × U; T2 := A2 max × U;
h1 := δ / T1; h2 := δ / T2; print (T1, T2);
print (h1, h2) end
```

2. Параметры программы.

λ — степень конверсии; δ — относительная погрешность измерений;

r1, r2 — значения r_1 , r_2 ;
M10, M20 — значения $[M_1]_0$, $[M_2]_0$;
T1, T2 — значения параметров T_1 , T_2 в оценке $\delta \approx T_1 \Delta r_1 + T_2 \Delta r_2$;
h1, h2 — наилучшие границы точности r_1 и r_2

Ленинградский технологический
институт им. Ленсовета

Поступила в редакцию
14 II 1972

ЛИТЕРАТУРА

1. T. Fueno, T. Tsuruta, J. Furukawa, J. Polymer Sci., **40**, 487, 1959.
2. G. S. Levinson, J. Polymer Sci., **60**, 43, 1962.
3. K. Hayashi, T. Yonezawa, S. Okamura, K. Fukui, J. Polymer Sci., **A1**, 1405, 1963.
4. Х. С. Багдасарьян, Кинетика и катализ, **1**, 503, 1960.
5. Э. Стрейтвизер, Теория молекулярных орбит, «Мир», 1965.
6. К. А. Макаров, Г. М. Томашевская, Е. М. Данькин, А. Ф. Николаев.
Высокомолек. соед., **A13**, 2739, 1971.
7. Г. М. Томашевская, Диссертация, 1971.