

УДК 541.64

**РАЗНОЗВЕННОСТЬ ПОЛИМЕРОВ,
ОБУСЛОВЛЕННАЯ НАЛИЧИЕМ ИЗОТОПОВ**

*Коршак В. В., Козырева Н. М., Менчикова Г. Н.,
Горшкова А. В., Григорян Э. А., Дьячковский Ф. С.*

Синтезированы сополимеры этилена с дейтероэтиленом и определены некоторые их свойства. Показано, что наличие изотопов у полимерообразующих элементов приводит к возникновению разнозвенности полимеров. Обсужден вопрос о влиянии разнозвенности полимеров, вызванной наличием изотопного эффекта на физические и химические свойства полимеров различного строения.

Разнозвенность полимеров представляет общее явление, зависящее от статистического характера реакций синтеза и превращения полимеров [1–4]. Она вызывается наличием изомеризации звеньев, а также ряда побочных реакций в процессах синтеза полимеров методами полимеризации и поликонденсации. Реакции модификации тоже приводят к образованию различного рода разнозвенных полимеров. Вследствие этого мы получаем в результате всевозможных процессов синтеза, известных в настоящее время, разнозвенные полимеры общей формулы $-[-M]_{\frac{m}{|m|}}[A]_{\frac{n}{|n|}}]_x-$. В этом выражении коэффициенты $\left|\frac{m}{m}\right|$ и $\left|\frac{n}{n}\right|$, помещенные в квадрат, обозначают статистически-распределенные звенья различного строения, $[M]$ — нормальное звено и $[A]$ — аномальное звено [2]. Как мы показали ранее, всякого рода разнозвенность полимеров является существенным фактором, влияющим на весь комплекс присущих полимерам химических и физических свойств [3, 4]. Поэтому при рассмотрении вопросов зависимости свойств полимеров от их строения разнозвенность полимеров должна учитываться как весьма существенный фактор,

Однако среди ряда причин, вызывающих разнозвенность полимеров, еще не были рассмотрены изотопные эффекты, которые, по нашему мнению, должны оказывать влияние на физические и химические свойства полимеров. В то же время влияние изотопных эффектов на свойства низкомолекулярных химических соединений показано весьма детально на большом числе примеров [5–10].

В настоящее время известно, что стабильные изотопы имеются у ряда химических элементов, входящих в состав макромолекул высокомолекулярных соединений. В табл. 1 приведены стабильные изотопы и указано их относительное распространение у важнейших элементов, используемых для построения полимерных структур.

В настоящее время, кроме приведенных в табл. 1, известно около 300 стабильных и свыше 1000 радиоактивных изотопов [8] и поэтому, очевидно, число возможных комбинаций изотопов в полимерных структурах весьма велико.

Очень важным является то обстоятельство, что распределение изотопов в макромолекуле, очевидно, должно носить статистический характер

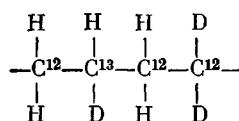
Таблица 1

Стабильные изотопы полимерообразующих элементов [5-11]

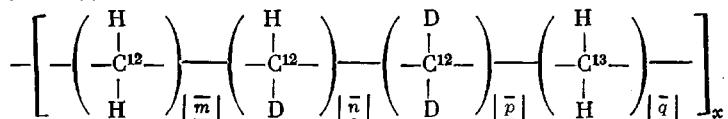
Элемент	Известные стабильные изотопы	Относительное распространение, %
Водород	H, D	H - 99,984, D - 0,016
Бор	B ¹⁰ , B ¹¹	B ¹⁰ - 18,8; B ¹¹ - 81,2
Углерод	C ¹² , C ¹³	C ¹² - 98,9; C ¹³ - 1,1
Азот	N ¹⁴ , N ¹⁵	N ¹⁴ - 99,6; N ¹⁵ - 0,4
Кислород	O ¹⁶ , O ¹⁷ , O ¹⁸	O ¹⁶ - 99,76; O ¹⁷ - 0,04; O ¹⁸ - 0,20
Кремний	Si ²⁸ , Si ²⁹ , Si ³⁰	Si ²⁸ - 92,6; Si ²⁹ - 4,7; Si ³⁰ - 3,1
Хлор	Cl ³⁵ , Cl ³⁷	Cl ³⁵ - 75,4; Cl ³⁷ - 24,6

и поэтому естественно будет приводить к возникновению разнозначности макромолекул и образованию разнозначных полимеров.

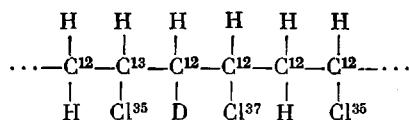
Попытаемся изобразить схему построения разнозначных полимеров, содержащих различные изотопы. В случае полиэтилена она может быть представлена так



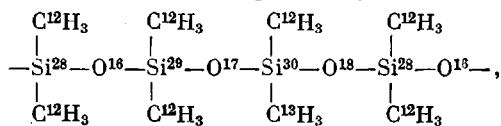
или в общем виде



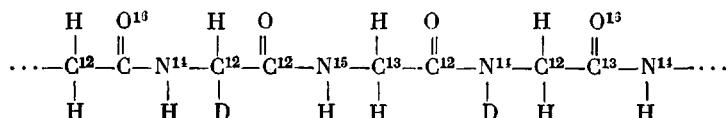
в случае поливинилхлорида макромолекула может включать следующие звенья:



В случае полидиметилсилоксана макромолекула может содержать звенья



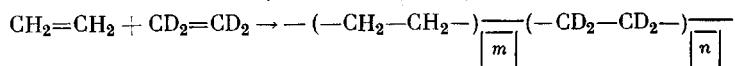
в случае различных полипептидов возможны также звенья



Наличие в приведенных выше случаях аномальных звеньев, возникающих в результате присутствия изотопов в звеньях макромолекул, должно оказывать влияние на физические и химические свойства полимеров. Однако имеющиеся в литературе немногочисленные данные, относящиеся к этой проблеме, не позволяют сделать обоснованные выводы о характере влияния изотопов на свойства полимеров [11-19].

С целью выяснения влияния изотопов на весь комплекс свойств нами был синтезирован полиэтилен, содержащий различное количество дейтерия, и определены некоторые его свойства.

Используемые для этой цели образцы полиэтилена получали путем совместной полимеризации этилена и дейтероэтилена в присутствии катализитической системы $[(C_5H_5)_2TiCl_2 + Al(CH_3)_2Cl]$



Как показали данные по кинетике реакции, начальные скорости гомо- и сополимеризации этилена с дейтероэтиленом практически не зависят от состава мономерной смеси.

В ходе полимеризации поддерживали постоянное давление путем подачи в реакционную зону смеси мономеров определенного состава, который контролировали масс-спектроскопически.

В табл. 2 представлены результаты масс-спектрального анализа мономерной смеси до и после полимеризации.

Таблица 2
Состав мономерной смеси C_2H_4 и C_2D_4 до и после полимеризации

C_2D_4 , мол. %	Содержание C_2D_4 в смеси мономеров, %	
	до полимеризации	после полимеризации
0	99,4 (C_2H_4)	99,4 (C_2H_4)
25	24,8	23,8
50	49,2	47,1
75	74,7	72,2
100	99,7	99,7

Как видно из табл. 2, состав газовой смеси практически не меняется в ходе процесса полимеризации, а это означает, что и реакционная способность активных центров не меняется при внедрении в растущую цепь этилена после дейтероэтилена и наоборот. Отсюда следует, что состав сополимера таков же, каков состав мономерной смеси. Тогда из известной зависимости состава сополимера от состава мономерной смеси

$$\frac{m_1}{m_2} = \frac{M_1(r_1M_1 + M_2)}{M_2(r_2M_2 + M_1)}$$

легко получить, что $r_1=r_2=1$, т. е.

$$\frac{k_{11}}{k_{12}} = \frac{k_{22}}{k_{21}} = 1 \text{ и } k_{11} = k_{12} = k_{22} = k_{21}$$

Это означает, что скорость внедрения этилена и дейтероэтилена не зависит от предыстории активного центра данной каталитической системы, а расположение мономерных звеньев в сополимере, вероятно, должно носить статистический характер.

В табл. 3 приведены плотности полученных нами образцов полиэтилена, имеющих различную молекулярную массу.

На рисунке, *a* приведен график, иллюстрирующий изменение плотности полиэтилена с увеличением содержания дейтерия для образцов с различной молекулярной массой.

Данные, представленные в табл. 1 и на рисунке, *a* показывают, что с увеличением содержания дейтерия происходит повышение плотности полиэтилена. Следует заметить также, что степень кристалличности образцов достаточно высокая.

Нами были определены также такие характеристики полидейтероэтиленов, как температуры плавления, текучести и начала термического разложения. Кривые на рисунке (*b*, *c*) показывают изменение температурных характеристик от содержания дейтерия в полимере. При увели-

чении содержания дейтерия температура плавления и температура текучести поникаются аддитивно, достигая разницы между водородсодержащими полиэтиленом и его дейтерированным аналогом в 3,6–4,0°. Такое понижение температур плавления и текучести можно объяснить ослаблением вандерваальсового взаимодействия у дейтеросоединений относительно их обычных аналогов.

Таким образом, становится ясно, что наличие дейтерия в звене полиэтилена в виде групп $-(-CD_2-CD_2-)-$ и $-(-CHD-CD-)_2-$ вызывает повышение плотности пропорционально содержанию указанных групп. Наряду с этим имеет место постепенное изменение температур плавления и текучести в зависимости от состава. Подобные зависимости наблюдали и ранее в случае сополимеров этилена с винилацетатом, с винилпропионатом и с пропиленом [20].

Таблица 3

Плотность и степень кристалличности образцов полиэтилена с различным содержанием дейтерия

Содержание C _D ₄ в смеси мономеров, мол. %	Плотность, г/см ³	Степень кристалличности, %	Молекулярная масса полимера
0	0,9820	89,2	18200
25	1,0135	87,2	33900
50	1,0430	84,2	36200
75	1,0770	84,1	34600
100	1,1130	85,3	42000

Отметим далее, что в работе [21] указано на различные температуры плавления водородсодержащих полимеров и их дейтерированных аналогов. Так, температура плавления дейтерированного полиэтилена оказалась на 4,8° ниже, чем у обычного полиэтилена; температуры плавления полностью дейтерированного полипропилена и полипропилены, содержащего атомы дейтерия только в основной цепи, составляют, соответственно, 166 и 167°, но при этом образцы содержали различное количество изотактической части (80,9 и 56,0%), что также должно оказывать влияние на температурные характеристики полимеров [22].

К отмеченному выше следует добавить, что при изучении теплоемкости полиэтилена и поливинилового спирта было установлено, что полное замещение водорода дейтерием в полиэтилене вызывает увеличение теплоемкости более чем на 20% [23]. Значительный изотопный эффект проявляется в теплоемкости поливинилового спирта: отношение C_p^D/C_p^H колеблется в пределах 1,08–1,06 при изменении температуры от 80 до 300° К. С ростом температуры изотопный эффект уменьшается [8].

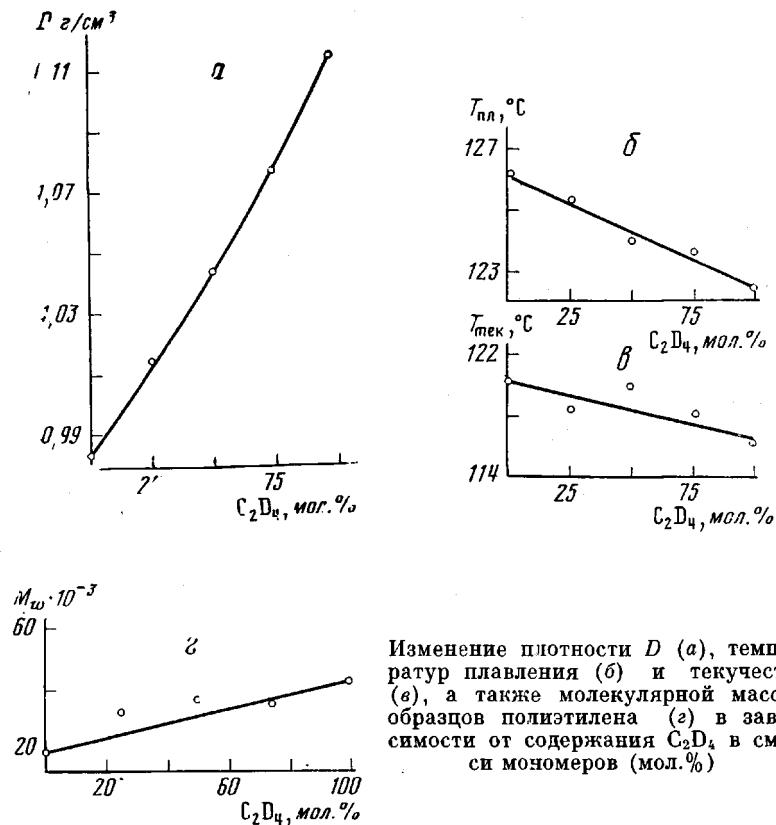
Представляет интерес рассмотрение влияния дейтерия на химические свойства полимеров. Имеются работы по окислительной, термической и термоокислительной деструкции полимеров [24–26]. Авторы работы [24], изучая окисление различных дейтерийзамещенных полистиролов, показали, что их окислительная способность зависит от места замещения водорода дейтерием в молекуле. Было найдено, что в случае термического окисления скорость реакции окисления полимеров, у которых дейтерий находился у третичного углеродного атома, была значительно ниже.

В работе [26] показано, что термическое окисление на воздухе при 100° обычного полипропилена, полипропилена-1,1-D и полипропилена-1-D, сопровождается одинаковым индукционным периодом, равным 16 час., и одинаковой скоростью образования продуктов распада. Однако полипропилен-2-D, обнаруживает более длительный период индукции, который превосходит 40 час. и имеет значительно более низкую скорость окисления.

Аналогичные результаты были получены при окислении этих полимеров при 115 и 130°. Авторы определили константы скоростей окисления указанных полимеров и нашли наибольшую в данных условиях величину изотопного эффекта 4,26 (табл. 4).

Эти данные хорошо согласуются с теоретическим максимумом $k_H/k_D = 4,3$, подсчитанным для изотопного эффекта в реакциях, включающих обрыв связей C—H и C—D [27].

Полученные нами данные при исследовании сополимеризации также свидетельствуют о различном химическом поведении этилена и дейтероэтилена. В процессе сополимеризации при изменении состава мономерной смеси и переходе от этилена к дейтероэтилену начальная скорость полимеризации практически не меняется. Однако это постоянство скорости



Изменение плотности D (а), температур плавления (б) и текучести (γ), а также молекулярной массы образцов полиэтилена (γ) в зависимости от содержания C₂D₄ в смеси мономеров (мол. %)

наблюдается лишь на этапе роста цепи, пока не затрагиваются C—H-связи. На более глубоких стадиях полимеризации, когда существенной становится скорость реакции обрыва, скорость полимеризации полиэтилена падает быстрее, чем сополимеризации смеси мономеров и полимеризации чистого дейтероэтилена. Падение скорости полимеризации тем медленнее, чем больше содержание дейтероэтилена в смеси. Эти данные свидетельствуют о том, что на стадии обрыва полимерной цепи и дезактивации катализитической системы участвуют связи C—H и C—D. Так как связь C—D прочнее, то мы наблюдаем кинетический изотопный эффект, а также изотопный эффект в молекулярных массах полученных полимеров. Зависимость молекулярной массы полимеров от состава представлена на рисунке, γ.

Дейтерированный полиэтилен проявляет большую стойкость к термической деструкции, чем обычный. Температура начала термического раз-

Таблица 4

Константы скоростей окисления нормального и дейтерированного у третичного углеродного атома полипропилена

T, °C	$k \cdot 10^4$		Изотопный эффект
	нормальный полипропилен	дейтерированный полипропилен	
100	8,57	2,01	4,26
115	21,60	5,56	3,88
130	52,50	15,00	3,50

ложения у дейтерированного полиэтилена на 20° выше, чем у обычного. Таким образом, замещение водорода на дейтерий в полиэтилене приводит к заметному изменению таких физических характеристик как плотность, температура плавления, стеклования, текучести, а также и химических свойств. На основании этого мы приходим к выводу, что наличие изотопов в макромолекулах высокомолекулярных соединений приводит к возникновению явления разнозвенности полимеров, что сказывается заметным образом на всем комплексе присущих им физических и химических свойств. Вместе с тем следует учитывать возможность одновременного воздействия изотопного эффекта и влияния аномальных звеньев, возникших в результате разветвления, изомеризации и других химических реакций. Эти эффекты могут совпадать и усиливать воздействие друг друга, делая его более значительным. Особенно существенной эта проблема должна быть в случае биополимеров, где можно ожидать весьма тонких и очень заметных проявлений изотопного эффекта. В самом деле, мы знаем, что в таких структурах как белки, нуклеиновые кислоты и т. п. весьма небольшие изменения в структуре существенным образом сказываются на их биологических функциях. В то же время известно, что различные изотопы неравноценны по своим физиологическим свойствам.

Таким образом, среди причин, вызывающих разнозвенность полимеров, должна быть указана также и причина, обусловленная наличием изотопов в молекулах исходных мономеров и полимеров.

Исходя из полученных данных, роль изотопов в образовании разнозвенных полимеров можно считать достаточно ясной.

Тогда более полный перечень причин, вызывающих возникновение разнозвенности, можно передать следующей схемой.

Причины возникновения аномальных звеньев и образования разнозвенных полимеров									
Наличие изотопов в молекулах полимеров	Разветвление макромолекул	Изомеризация звеньев	Неполная циклизация	Различное сочетание несимметричных звеньев	Недоличное замещение в макромолекулах	Стереоспецифическая полимеризация	Стереоспецифическая поликонденсация	Пространственная неупорядоченность	Совместная полимеризация
									Совместная поликонденсация
									Различные побочные реакции

При этом мы, конечно, должны иметь в виду, что влияние изотопов будет существенным образом зависеть не только от количества атомов изотопов в звене, но и от распределения таких звеньев в цепи макромолекулы, а также и от расположения их в звене. Эти обстоятельства в сочетании с наличием аномальных звеньев, возникших по химическим при-

чинам, указанным на вышеприведенной схеме, очевидно могут, суммируясь, приводить к существенным изменениям комплекса физических и химических свойств разнозвенных полимеров. Выяснение этих интересных вопросов будет являться целью наших дальнейших исследований.

Гомо- и сополимеризацию этилена и дейтероэтилена проводили по методу [28] на катализитической системе $[(C_6H_5)_2TiCl_2 + Al(CH_3)_2Cl]$ при концентрации $(C_6H_5)_2TiCl_2$, равной $8 \cdot 10^{-3}$ моль/л и соотношению $Ti/Al = 1/8$.

Опыты проводили при постоянной температуре $20 \pm 0,5^\circ C$ и постоянном давлении $7,1 \cdot 10^4 H/m^2$ в эквимольной смеси бензола и гептана.

По окончании реакции содержимое сосуда выливали в этанол, подкисленный HCl. После полного осаждения полимер промывали несколько раз этанолом и сушили. В работе приведены характеристики образцов, дважды переосажденных из бензола.

Молекулярную массу полиэтилена рассчитывали по формуле $[\eta] = 6,77 \cdot 10^{-4} M^{0,67}$ [28]; характеристическую вязкость его определяли в декалине при $135 \pm 0,2^\circ$.

Плотность полимеров определяли методом гидростатического взвешивания в гексане с погрешностью $\pm 0,005 g/cm^3$ [29]. Степень кристалличности определяли по формуле

$$K = \frac{\rho_{об} - \rho_{ам}}{\rho_{кр} - \rho_{ам}} \cdot \frac{\rho_{кр}}{\rho_{об}} \cdot 100\%,$$

где $\rho_{кр}$ — плотность кристаллической фазы полимера, $\rho_{ам}$ — плотность аморфной фазы полимера, $\rho_{об}$ — плотность исследуемого образца. Для определения плотности образцы готовили прессованием при температуре 100° и давлении $15 kG/cm^2$. Плотности кристаллической и аморфной фаз обычного полиэтилена принимали равными 1,014 и 0,855. Плотности кристаллической и аморфной фаз дейтерированного полиэтилена рассчитывали, исходя из постоянства объема элементарной ячейки полиэтилена и молекулярной массы звена дейтерированного полиэтилена. Плотности сополимеров рассчитывали по правилу аддитивности, исходя из состава сополимера.

Температуру текучести определяли из термомеханических кривых, снятых на приборе при постоянно приложенной нагрузке $3,3 kG/cm^2$ и скорости нагревания $1-2$ град/мин.

Московский химико-технологический
институт им. Д. И. Менделеева
Институт химической физики АН СССР

Поступила в редакцию
14 VII 1978

ЛИТЕРАТУРА

1. B. B. Коршак, Высокомолек. соед., A15, 298, 1973.
2. B. B. Коршак, Успехи химии, 42, 695, 1973.
3. B. B. Коршак, Высокомолек. соед., A19, 1179, 1977.
4. B. B. Коршак, Разновозможность полимеров, «Наука», 1976.
5. Краткая химическая энциклопедия, т. 2, «Советская энциклопедия», 1963, стр. 186.
6. С. З. Рогинский, Теоретические основы изотопных методов изучения химических реакций, Изд-во АН СССР, 1956.
7. K. Неницеску, Общая химия, «Мир», 1968, стр. 755.
8. A. И. Бродский, Химия изотопов, Изд-во АН СССР, 1957.
9. A. И. Шатенштейн, Изотопный обмен и замещение водорода, Изд-во АН СССР, 1960.
10. И. Б. Рабинович, Влияние изотопии на физико-химические свойства жидкостей, «Наука», 1968.
11. И. И. Грагеров, А. Ф. Рекашева, А. М. Тарасенко, А. Ф. Левит, И. П. Самченко, Ж. общ. химии, 31, 1113, 1961.
12. И. Б. Рабинович, Л. И. Павлинов, Г. П. Крылова, Ж. физ. химии, 41, 2044, 1967.
13. М. Б. Нейман, А. А. Прокофьев, П. С. Шантарович, Докл. АН СССР, 78, 367, 1951.
14. India Rubber World, 127, 640, 712, 1953.
15. E. Lombardi, A. L. Segre, A. Zambelli, A. Marinangeli, G. Natta, J. Polymer Sci., C 5, 2539, 1967.
16. A. Zambelli, A. L. Segre, M. Farina, G. Natta, Makromolek. Chem., 110, 1, 1967.
17. A. L. Segre, Macromolecules, 1, 93, 1968.
18. A. Zambelli, M. G. Giango, G. Natta, Makromolek. Chem., 112, 183, 1968.
19. M. Tasumi, G. Zerbi, J. Chem. Phys., 48, 3813, 1968.
20. K.-H. Illers, Kolloid-Z. und Z. für Polymere, 190, 16, 1963.
21. F. C. Stehling, E. Ergos, L. Mandelkern, Macromolecules, 4, 672, 1971.
22. Murahashi Shunsuke, Nozakura Shunichi, Bull. Chem. Soc. Japan, 37, 854, 1964.
23. И. Б. Рабинович, Л. И. Павлинов, Г. П. Крылова, Ж. физ. химии, 41, 2044, 1967.
24. H. C. Beachell, S. P. Nemphos, J. Polymer Sci., 25, 173, 1957.
25. M. Tryon, L. Woll, J. Phys. Chem., 62, 697, 1958.
26. H. C. Beachell, D. S. Beck, J. Polymer Sci., A3, 457, 1965.
27. S. L. Fries, A. Weissberger, Technique of Organic Chemistry, v. VIII, Chap. I. N. Y., 1953.

28. Э. А. Григорян, Ф. С. Дьячковский, А. Е. Шилов, Высокомолек. соед., 7, 145, 1965.
29. А. М. Торопцева, В. В. Белогородская, В. М. Бондаренко, Лабораторный практикум по химии и технологии высокомолекулярных соединений, «Химия», 1972. стр. 89.
-

THE HETEROGENEITY OF POLYMERIC UNITS CAUSED
BY THE PRESENCE OF ISOTOPES

*Korshak V. V., Kozyreva N. M., Menchikova G. N., Gorshkova A. V.,
Grigoryan E. A., Diachkovsky F. S.*

S u m m a r y

Copolymers of ethylene with deuteroethylene have been synthesized and their certain properties have been determined. It is shown that the presence of isotopes in polymer-forming elements leads to the appearance of heterogeneity of polymeric units. The problem concerning the influence of the heterogeneity of polymeric units caused by the presence of isotopic effect on the physical and chemical properties of polymers of different structure is discussed.
