ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Том (А) XXVII 1985 № 10

УДК 541.64:542.952

О ПРИНЦИПИАЛЬНОЙ ВОЗМОЖНОСТИ РЕГЕНЕРАЦИИ МАКРОМОЛЕКУЛЯРНОЙ МАТРИЦЫ В ПРОЦЕССЕ МАТРИЧНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ

Паписов И. М., Литманович А. А.

Показано, что при матричной полимеризации теоретически возможна регенерация матрицы, т. е. освобождение ее из образующегося в процессе реакции поликомплекса. Такой случай может быть реализован в присутствии в реакционной системе одновременно макромолекул двух различных матриц – относительно коротких цепей сильной матрицы и длинных цепей слабой. Найдены условия, при которых растущая на сильной матрице цепь по достижении определенной степени полимеризации перейдет в результате реакции замещения на слабую матрицу; освободившаяся при этом сильная матрица может далее контролировать рост новых макромолекул.

Необходимое условие осуществления матричной полимеризации – связь растущей (дочерней) цепи с макромолекулой матрицы за счет образования поликомплекса. Поэтому каждая матрица в реакционной системе работает однократно, т. е. «отравляется» дочерним полимером.

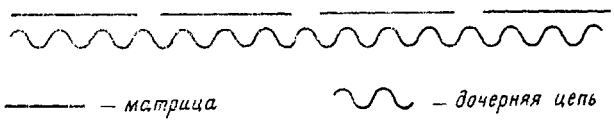
Нами показано, что в специально подобранных условиях теоретически возможна реализация такого случая, когда матрица будет автоматически «снимать» с себя дочернюю цепь по достижении некоторой определенной длины этой цепи, т. е. будет происходить регенерация матрицы, и она сможет контролировать формирование многих дочерних цепей.

Такие условия могут возникать при наличии в реакционной системе макромолекул двух матриц – «сильной» и «слабой». Известно, что при соизмеримых длинах цепей обеих матриц рост дочерних цепей контролирует только сильная матрица, так как ее связь с растущей цепью прочнее, причем в тем большей степени, чем больше степень полимеризации дочерней цепи. Слабая матрица начинает контролировать образование дочернего полимера только после исчерпания сильной, т. е. после ее полного связывания в поликомплекс с образовавшимся полимером. Такую ситуацию наблюдали при полимеризации метакриловой кислоты в присутствии одновременно двух матриц – поливинилпирролидона и ПЭГ (первая – сильная, вторая – слабая) [1, 2].

Однако можно показать, что если цепи сильной матрицы существенно короче цепей слабой, то при определенных соотношениях длин этих матриц и их концентраций дочерняя цепь будет вначале расти на сильной матрице, но, достигнув определенной длины, перейдет в результате реакции межмакромолекулярного замещения на слабую, но более длинную матрицу; при этом сильная матрица, освободившись из поликомплекса, сможет контролировать рост новых дочерних цепей.

Приведенный ниже расчет опирается на тот экспериментальный факт, что при матричной полимеризации длина дочерней цепи может существенно превышать длину матрицы [3]. Это значит, что активный центр на конце растущей дочерней цепи способен продолжать присоединение мономерных молекул и после того, как дочерняя цепь дорастет до конца матрицы; такой не контролируемый матрицей рост продолжается до тех пор, пока свободный отрезок растущей цепи не достигнет определенной длины, достаточной для ассоциации с новой макромолекулой матрицы, после чего вновь рост цепи осуществляется под контролем матрицы и т. д.

В результате образуется поликомплекс, состоящий из дочерней цепи, связанной с несколькими макромолекулами матрицы, как показано на схеме



——— – матрица ∿∿ – дочерняя цепь

Пусть длина цепей сильной и слабой матриц равна ν_1 и ν_2 соответственно, причем $\nu_1 \ll \nu_2$ (для простоты можно принять $\nu_2 \to \infty$); положим также, что в поликомплекс с дочерней цепью обе матрицы входят в осново-мольном соотношении 1 : 1 (реальную стехиометрию поликомплекса легко учесть при расчете). Пока длина растущей цепи $\nu < \nu_1$, соотношение вероятностей контролирования ее роста сильной β_1 и слабой β_2 матрицами будет равно соотношению концентраций поликомплексов дочерних цепей длиной ν звеньев с той и другой матрицей

$$\frac{\beta_1}{\beta_2} \sim \frac{c_1}{c_2} \cdot \left(\frac{K_1}{K_2}\right)^{\nu},$$

где c_1 и c_2 – концентрации сильной и слабой матриц, а K_1 и K_2 – эффективные константы связывания звена дочерней цепи с сильной и слабой матрицами соответственно [4]. Поскольку по определению $K_1 > K_2$, то чем больше ν, тем в большей степени контроль осуществляется сильной матрицей.

Однако при $\nu > \nu_1$, т. е. когда длина дочерней цепи становится относительно большой, вероятность ее ассоциации с сильной матрицей $\beta_1 \sim c_1 K_1^{\nu_1}$, т. е. не зависит более от ν, а зависит только от длины и концентрации свободных цепей сильной матрицы, в то время как вероятность ассоциации дочерней цепи со слабой матрицей $\beta_2 \sim c_2 K_2^{\nu}$, т. е. продолжает прогрессивно расти с увеличением длины дочерней цепи. Это неизбежно приведет к тому, что при некотором $\nu = \nu^*$ вероятности связывания растущей цепи с сильной и слабой матрицами будут соизмеримы, т. е. $\beta_1 \sim \beta_2$, а при $\nu > \nu^*$, $\beta_2 > \beta_1$ и дочерние цепи будут преимущественно связаны со слабой матрицей, причем в тем большей степени, чем больше ν. Иными словами, по достижении некоторой определенной длины растущих цепей ν^* они начнут переходить с сильной матрицы на слабую в результате реакции замещения.

Скорость матричной полимеризации и строение дочерних цепей будет контролироваться сильной, слабой или обеими матрицами в зависимости от того, до какой конечной степени полимеризации $\nu_к$ дорастут дочерние цепи: соответственно до $\nu_к < \nu^*$, $\nu_к \gg \nu^*$ или $\nu_к \geqslant \nu^*$.

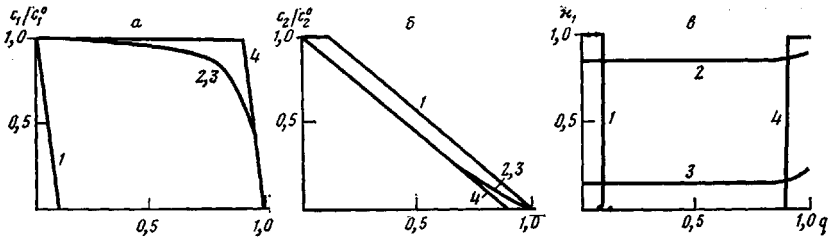
Эффективные константы K_1 и K_2 могут быть оценены экспериментально [5], поэтому для каждой пары матриц можно рассчитать величины ν_1, ν_2, c_1 и c_2, при которых в процессе матричной полимеризации будет происходить регенерация сильной матрицы. На рисунке представлены данные подобного расчета для $K_1 = 7{,}4$ и $K_2 = 1{,}3$; такие значения констант характерны для комплексов поликарбоновых кислот с неионогенными полимерами, например, для системы метакриловая кислота – поливинилпирролидон (матрица 1) – полиэтиленгликоль (матрица 2).

На рисунке приведены рассчитанные зависимости содержания сильной (*а*) и слабой (*б*) матриц в реакционной системе от конверсии мономера в предположении, что при взаимном насыщении дочернего полимера с той и другой матрицами компоненты входят в соответствующие поликомплексы в эквимольном (в расчете на звенья) отношении. При этом концентрации матриц таковы, что при 100%-ной конверсии 10% дочернего полимера связывается с сильной, а 90% со слабой матрицей.

На рисунке, *в* даны зависимости степени контроля роста дочерней цепи сильной матрицей $\varkappa_1$ от конверсии; $\varkappa_1$ определяется отношением длины блока дочерней цепи, образовавшегося под контролем сильной матрицы, к длине всей цепи $\nu_к$. $\varkappa_1$ можно также рассчитать по скорости

полимеризации в присутствии двух матриц w, если скорости полимеризации в присутствии только сильной w_1 и только слабой w_2 матриц различны: $\varkappa_1=(w-w_2)/(w_1-w_2)$.

На рисунке, *а* и *б* видно, что при одинаковых длинах цепей обеих матриц из реакционной системы сначала выводится в виде поликомплекса сильная матрица вплоть до ее исчерпания и только затем слабая (кривые *1*). Степень контроля роста дочерней цепи сильной матрицей составляет 1 до 10% конверсии, после чего этот рост полностью контролирует слабая матрица. В случае, когда $\nu_1=50$, а $\nu_2=450$, слабая матрица выводится из реакционной системы в первую очередь, и лишь в области конверсий, при которых этой матрицы в реакционной системе остается мало, начинает быстро выводиться сильная матрица (кривые *2* и *3*). При этом



Зависимости от конверсии концентраций в реакционной системе сильной (*а*) и слабой матриц (*б*) и зависимость степени контроля роста дочерней цепи сильной матрицей (*в*). $K_1=7{,}4$; $K_2=1{,}3$; $\nu_1=350$ (*1*), 50 (*2–4*); $\nu_2=350$ (*1*), 450 (*2*, *3*), ∞ (*4*); $\nu_к=350$ (*1*), 500 (*2*), 3000 (*3*), ∞ (*4*); $c_2=9c_1$. Точки – расчет по данным работы [1] о скорости полимеризации метакриловой кислоты в присутствии поливинилпирролидона и ПЭГ ($\nu_1=\nu_2=350$)

не имеет значения, до какой длины $\nu_к$ дорастает в конце концов дочерняя цепь, если $\nu_к>\nu^*$. Однако степень контроля роста дочерней цепи сильной матрицей тем выше, чем меньше конечная степень полимеризации дочернего полимера (рисунок, *в*, кривые *2* и *3*). Это легко понять, если учесть, что длина блоков дочерней цепи, выросших под контролем сильной матрицы, в данных условиях постоянна, а под контролем слабой растет по мере увеличения $\nu_к$.

Наконец, если степень полимеризации сильной матрицы мала ($\nu_1=50$), а слабой очень велика ($\nu_2\to\infty$), и конечная длина дочерних цепей также очень велика ($\nu_к\to\infty$), то вывод сильной матрицы из реакционной системы в виде поликомплекса с дочерней цепью начинается только после полного исчерпания слабой матрицы (кривые *4*). Поскольку при этом длина блока дочерней цепи, выросшей на слабой матрице, много больше ν^*, то $\varkappa_1\simeq 0$ вплоть до исчерпания слабой матрицы. В этом последнем случае единственным механизмом отравления сильной матрицы будет образование ее устойчивого поликомплекса с относительно короткими мертвыми дочерними цепями, образовавшимися в результате реакции обрыва при $\nu<\nu^*$ (в наших расчетах этот механизм не учитывался).

Следует отметить, что матрицей может быть не обязательно макромолекула, но и поверхность, в том числе поверхность частиц дисперсной фазы – глобул, мицелл и т. д., при условии, что диффузионные ограничения не играют значительной роли.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Кабанов В. А., Паписов И. М.* Высокомолек. соед. А, 1979, т. 21, № 2, с. 232.
2. *Паписов И. М., Некрасова Н. А., Паутов В. Д., Кабанов В. А.* Докл. АН СССР, 1974, т. 214, № 3, с. 861.
3. *Паписов И. М., Кабанов В. А., Осада Е., Лескано-Брито М., Реймонт Ж., Гвоздецкий А. Н.* Высокомолек. соед. А, 1972, т. 14, № 11, с. 2462.
4. *Litmanovich A. A., Papisov I. M., Kabanov V. A.* Europ. Polymer J., 1981, v. 17, p. 981.
5. *Baranovsky V. Yu., Litmanovich A. A., Papisov I. M., Kabanov V. A.* Europ. Polymer J., 1981, v. 17, p. 969.

Московский автомобильно-дорожный институт

Поступила в редакцию
12.III.1984

ON PRINCIPAL POSSIBILITY OF REGENERATION OF THE MACROMOLECULAR MATRIX DURING MATRIX POLYMERIZATION

Papisov I. M., Litmanovich A. A.

Summary

The theoretical possibility of regeneration of a matrix from the formed polycomplex during matrix polymerization is shown. This case can be realized in the presence in the reaction system of macromolecules of two different matrices: relatively short chains of the strong matrix and long chains of the weak one. The conditions are found when the chain growth on the strong matrix after ertain degree of polymerization transits onto the weak matrix as a result of the substitution reaction. The strong matrix becomes free and can control the growth of new macromolecules.