

УДК 541.64:532.77

МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ МИКРОСТРУКТУРЫ СОПОЛИМЕРА ВИНИЛХЛОРИД-МАЛЕИНОВЫЙ АНГИДРИД В РАСТВОРАХ¹

© 1997 г. Е. Г. Прибытков, Е. М. Березина, Н. С. Еремина, Г. А. Терентьева,
Е. Б. Чернов, А. Г. Филимошкин

Томский государственный университет
634021 Томск, пр. Академический, 3

Поступила в редакцию 10.09.96 г.

Принята в печать 11.12.96 г.

Разработан подход к оценке микроструктуры и реакционной способности сополимера винилхлорид-малеиновый ангидрид в растворе методом математического моделирования кооперативных реакций с азидом натрия. Показано, что макромолекулы состоят из четырех типов мономерных звеньев и восьми типов звеньев, включающих еноильные и диеноильные производные фурана. Микроструктура цепи зависит от исходной концентрации сополимера, а высокое содержание квазиароматических структур в изолированных макромолекулах объясняется уменьшением гиббсовой энергии.

При синтезе сополимера винилхлорид (ВХ)–малеиновый ангидрид (МА) можно получать образцы как с переменным содержанием сомономерных звеньев, так и эквимольные [1, 2]. Исследование состава и строения нативных образцов эквимольного ВХ–МА показало, что они неоднородны, причем природа их неоднородности кроется в самом процессе полиприсоединения ВХ и МА [3]. В макромолекулах нативных образцов ВХ–МА при растворении в результате циклоангидридо-еноильной таутомерии (ЦАЕТ), из сукцинангидридных циклов (*an*) образуются звенья, изменяющие микроструктуру цепи в форме еноильных (*en*) и диеноильных (*den*) производных фурана [4]:



Структурные формулы теоретически возможных мономерных звеньев (*a*, *d*, *j*, *m*) и других типов звеньев (*b*, *c*, *e*, *f*, *k*, *l*, *n* и *p*) в макромолекулах ВХ–МА, приведенные на схеме, построены на основе следующих фактов.

1. Сукцинангидридные колыца могут входить в состав макромолекул сополимеров МА в виде *m*-г-энантиомеров: эритро-(*a*, *d*) и трео-(*j*, *m*) [1, 2, 5, 6].

2. Атомы углерода С–Cl – хиральны; атомы водорода, присоединенные к ним, обозначены на схеме как H_S и H_R .

3. Ансамбли *b*, *e*, *k*, *n* (*en*) и *c*, *f*, *l*, *p* (*den*) включают шести- и семичленные циклы с внутримоле-

кулярной водородной связью О...Н...Cl, образованной OH-группой, соседней с C–Cl [4, 7]. Все *en*- и *den*-формы содержат нелинейные четырехцентровые молекулярные (НЧМ) ансамбли С–О...Н...Cl в форме подковок, которые совокупно обозначены ниже как *ed*, поскольку “подковки” входят в структуру всех восьми типов *en*- и *den*-звеньев. Именно НЧМ-ансамбли этих звеньев благодаря своим особенностям геометрического и электронного строения вступают в кооперативные межмолекулярные взаимодействия с молекулами NaN_3 [8, 9].

4. Вторая OH-группа *den*-форм с, f, l, p образует (в зависимости от исходной концентрации ВХ–МА c_0) межмолекулярную водородную связь либо с OH-группой другой макромолекулы ВХ–МА (Р...Р), либо с растворителем (Р...S), если он проявляет свойства акцептора водородных связей [10]. Таким образом фиксируются квазиароматические структуры бензофuranового (с и f) или фуранового (l и p) типов [3] (схема).

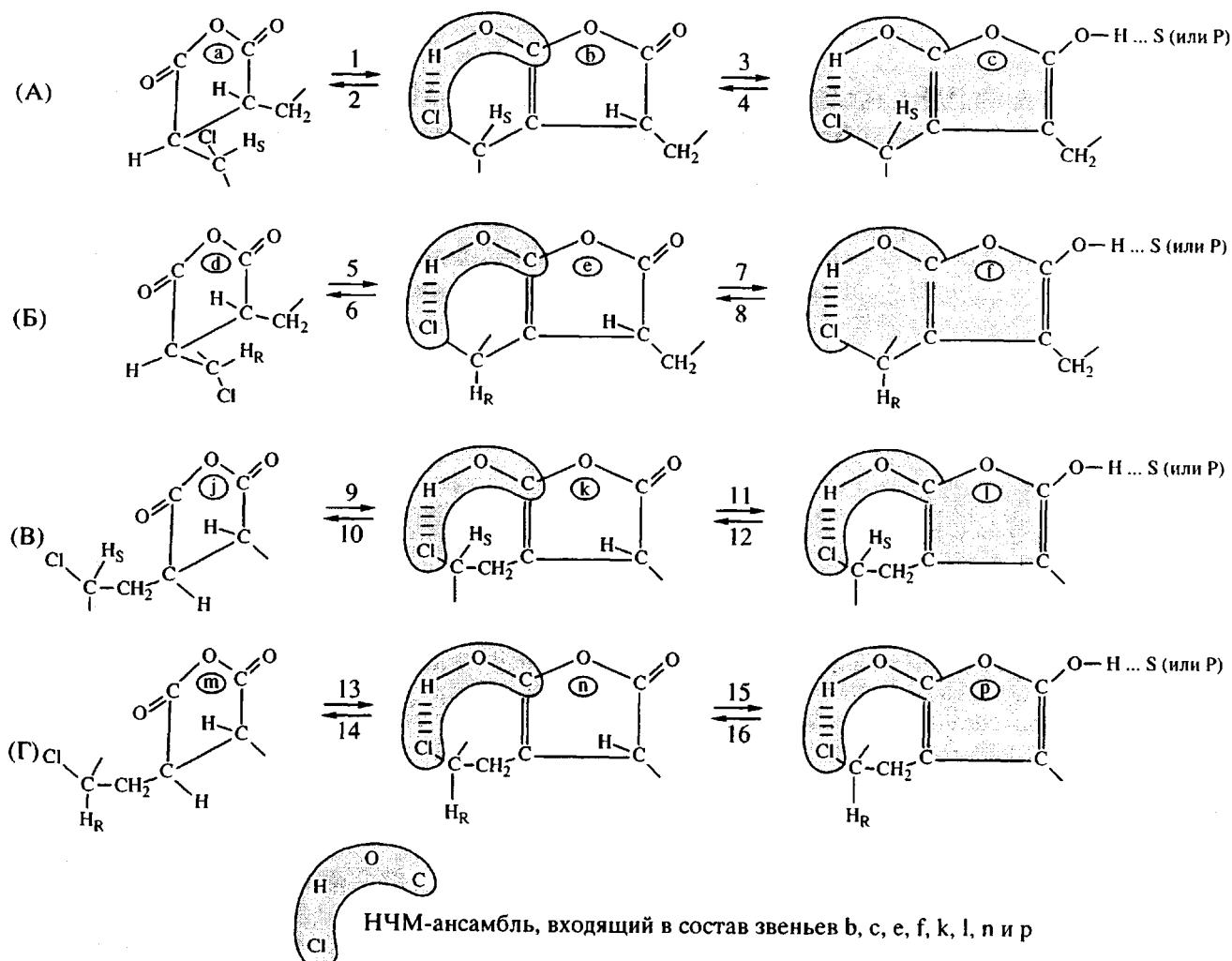
5. Начальные равновесные концентрации *an*, *en* и *den* ($[an]_0$; $[en]_0$ и $[den]_0$ или совокупно $[ed]_0$) зависят от c_0 [7] и от соотношения скоростей реакций (1)–(16), изображенных на схеме. Задача управления этими скоростями представляется весьма заманчивой, но и очень трудной.

Разнообразие структурных ансамблей цепей ВХ–МА, включающих по крайней мере звенья

...–*a*; -*b*; -*c*; -*d*; -*e*; -*f*; -*j*; -*k*; -*l*; -*m*; -*n*; -*p*–...,

наводит на мысль о возможности проявления сополимером многообразия физико-химических свойств в зависимости от c_0 , а также от природы

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 95-03-09824).



Схема

растворителя или специально введенных веществ. Скоординированное протекание в мягких условиях процессов ЦАЕТ и наличие сильных межмолекулярных взаимодействий указанных структур друг с другом или с другими веществами (в данной работе – с NaN_3) позволяет отнести химические процессы в растворах BX-МА к химии организованных систем и воспользоваться их кинетическими откликами для оценки микроструктуры.

Поиск методов управления такими процессами диктуется проблемой получения продуктов с заданными полезными свойствами на основе большого, но мало исследованного класса сополимеров МА [11]. В ряде случаев в литературе приводится неадекватное описание свойств сополимеров МА. Например, сополимеры МА с винилацетатом, как и его сополимеры с BX, на самом деле образуют с аминами, ДМФА, азидом натрия и другими соединениями окрашенные комплексы с переносом заряда (КПЗ), а не окрашенные продукты де-

струкции [2, с. 109]. Поэтому и в связи с тем, что ЦАЕТ имеет место не только в макромолекулах BX-МА, но и в случае полималеинового ангидрида, сополимеров МА с винилацетатом и некоторыми другими мономерами, раскрытие механизмов равновесных параллельных стадий А–Г, состоящих из последовательных элементарных реакций (1)–(16) (схема), а также описание химических свойств соединений типа а–р, является одной из главных задач химии сополимеров МА.

Цель настоящей работы – разработка подходов к оценке реакционной способности структур а–р (схема) и их количества в растворе методом математического моделирования взаимодействия BX-МА с азидом натрия. В качестве “химического зонда” выбран NaN_3 , так как в результате комплементарности молекул NaN_3 и НЧМ-ансамблей звеньев BX-МА имеют место кооперативные взаимодействия [8], кинетические и термодинамические отклики которых проливают свет на

состав подвижной микроструктуры цепи, включающей нативную и ненативную составляющие.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Получение и характеристика эквимольных образцов BX-МА описаны в работе [4]. Навески образцов эквимольного BX-МА с $M \sim 10^5$ и перекристаллизованного NaN_3 растворяли раздельно в ДМФА, причем использовали только свежеприготовленные предварительно термостатированные растворы.

При смешении растворов BX-МА с NaN_3 , образующийся КПЗ с полосами поглощения при $\lambda_{\max} = 560$ и 572 нм [7–9] разлагается (рис. 1) с выделением HCl [7]. Временную зависимость оптической плотности КПЗ (D_{572}) исследовали при 291 К на приборе СФ-20 при фиксированной длине волны $\lambda = 572$ нм, используя кювету толщиной $l = 1$ см.

Величины экспериментальных констант скорости k_3 и порядка реакции BX-МА с NaN_3 ($n = 1.437$) для оценки микроструктуры при 291 К и $c_0 > 5 \times 10^{-4}$ моль/л взяты из работы [7].

c_0 , моль/л	5×10^{-4}	5×10^{-3}	1×10^{-2}	2×10^{-2}	4×10^{-2}	6.37×10^{-2}
$-\lg c_0$	3.3	2.3	2.0	1.7	1.4	1.2
k_3	1.218	1.211	1.203*	1.189*	1.161*	1.128

(Значения k_3 , отмеченные звездочкой, рассчитаны методом интерполяции по уравнению $k_3 = 1.218 \exp(-1.2034c_0)$ для $T = 291$ К).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Для оценки состава сополимера (схема) компьютерной обработке подвергли временную зависимость концентрации КПЗ (рис. 1) в рамках следующей модели химического взаимодействия молекул NaN_3 с НЧМ-ансамблями макромолекул BX-МА.

При растворении BX-МА осуществляется конформационно-изомеризационный процесс $\text{an} \rightleftharpoons \text{en} \rightleftharpoons \text{den}$ [4], на фоне которого и протекают кооперативные взаимодействия “подковок” сополимера BX-МА с NaN_3 . Форма подковки обеспечивает возможность кооперативных взаимодействий между НЧМ-ансамблями и молекулами NaN_3 .

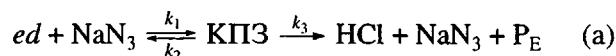
НЧМ-ансамбли образуют с NaN_3 КПЗ [8], времена жизни которых зависят от электронного состояния смежных с НЧМ-ансамблями структур. Очевидно, что менее устойчивые b-, e-, k- и n-звенья цепи (en) с участием своих НЧМ-ансамблей образуют короткоживущие комплексы (КПЗ-1), которые не накапливаются в системе в количествах, соизмеримых с концентрациями исходных веществ и продуктов реакции (квазистационарный режим). “Подковки” l- и p-звеньев примыкают непосредственно к квазиароматическим фурановым структурам, а с- и f-нелинейные четырехцентровые молекулярные ансамбли вообще являются составной частью квазиароматических структур бензофуранового типа. Все den-формы образуют КПЗ с большими временами жизни (КПЗ-2).

Начальная концентрация всех звеньев типа ed является суммой двух составляющих

$$[\text{ed}]_0 = [\text{en}]_0 + [\text{den}]_0,$$

где $[\text{en}]_0$ – начальная концентрация звеньев, входящих в en-структуры b, e, k и n, а $[\text{den}]_0$ – начальная концентрация звеньев, входящих в den-структуры с, f, l и p.

Соотношение $[\text{en}]_0$ и $[\text{den}]_0$ дает информацию о микроструктуре макромолекул BX-МА в растворе, а динамика образования и разложения КПЗ позволяет судить о топологии переходных состояний, интермедиатов и продуктов процесса



Предварительно мы показали, что в выбранных условиях реакции (a) доминируют продукты элиминирования (P_E). Продукты реакции нуклеофильного замещения хлора практически отсутствуют. Не протекает также с заметной скоростью реакция образования ацилазидов, которая легко идентифицируется по выделяющемуся в мягких условиях газообразному N_2 [12].

Обработка кинетической кривой (рис. 1) проведена по схеме (a) с использованием следующей системы дифференциальных уравнений:

$$d[\text{ed}]/d\tau = -k_1[\text{ed}][\text{NaN}_3] + k_2[\text{КПЗ}] \quad (\text{I})$$

$$d[\text{NaN}_3]/d\tau = -k_1[\text{ed}][\text{NaN}_3] + k_2[\text{КПЗ}] + k_3[\text{КПЗ}] \quad (\text{II})$$

$$d[\text{КПЗ}]/d\tau = k_1[\text{ed}][\text{NaN}_3] - k_2[\text{КПЗ}] - k_3[\text{КПЗ}] \quad (\text{III})$$

$$d[\text{HCl}]/d\tau = k_3[\text{КПЗ}] \quad (\text{IV})$$

$$d[P_E]/d\tau = k_3[\text{КПЗ}] \quad (\text{V})$$

Эту систему интегрировали неявным методом Розенброка. Концентрацию КПЗ определяли

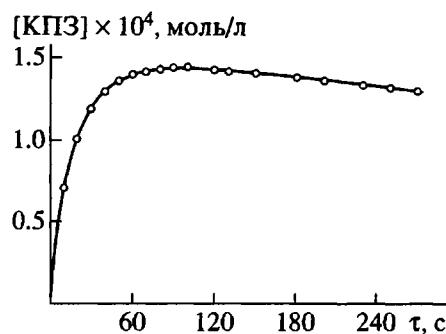


Рис. 1. Кинетическая кривая образования и разложения КПЗ при 291 К и равных начальных концентрациях BX-МА и NaN₃. $c_0 = 5 \times 10^{-4}$ моль/л.

компьютерным моделированием с использованием начальной концентрации ed, рассчитанной по уравнению

$$[ed]_0 = 2.75 \times 10^{-4} \quad (VI)$$

Начальные концентрации других участников процесса (a) составляют следующие величины: $[NaN_3]_0 = 5 \times 10^{-4}$ моль/л; $[KPIZ]_0 = [HCl]_0 = [P_E]_0 = 0$. Оптимизацию провели по экспериментальным точкам временной зависимости D_{572} методом последовательных приближений, варьируя коэффициент экстинкции ϵ_i с шагом 100 и минимизируя дисперсию между экспериментальной и расчетной зависимостями

$$[KPIZ]_i^{\text{эксп}} = D_{572}/\epsilon_i; \quad [KPIZ]_i^{\text{расч}} = F(\epsilon_i, \tau)$$

В результате моделирования получены следующие параметры процесса (a): $\epsilon \approx 6000$ л/моль см; $k_1 = 57.44$ л/моль с; $k_2 = 0.0152$ с⁻¹; $k_3 = 0.0013$ с⁻¹; $\Delta G_{291} = -RT \ln(k_1/k_2) = -19.9$ кДж/моль.

Достаточно высокое для КПЗ, поглощающих в видимой области спектра, значение ϵ и $\Delta G < 0$ свидетельствует о легкости, с которой образуются КПЗ между молекулами NaN₃ и "подковками" макромолекул. Реакция элиминирования HCl при 291 К протекает в 11.5 раз медленнее (k_2/k_3), чем разложение КПЗ на исходные компоненты.

Как уже отмечалось, NaN₃ образует два типа комплексов: первый – с короткоживущими НЧМ-ансамблями и второй – с ансамблями, времена жизни которых достаточно велики. Экспериментальная скорость образования короткоживущих НЧМ-ансамблей в en-структурах b, e, k и p описывается уравнением

$$d[en]/d\tau = k_3 c_0^n, \quad (VII)$$

где

$$n = 0.36 \exp(3348/RT)$$

и не зависит от c_0 [7].

Скорость расходования en при взаимодействии с NaN₃ такова:

$$-d[en]/d\tau = k[en]_0 [NaN_3]$$

Поскольку $[NaN_3] \approx \text{const} \gg [en]$, это уравнение перепишем в виде

$$-d[en]/d\tau = k'[en]_0$$

В квазистационарном режиме $k' \approx k_3$ при условии

$$d[en]/d\tau \approx 0$$

Тогда при $\tau \rightarrow 0$, т.е. до смешения растворов BX-МА и NaN₃,

$$[en]_0 = c_0^n \quad (VIII)$$

Таким образом, [en]₀ соответствует суммарной концентрации b-, e-, k- и p-звеньев макромолекул BX-МА.

Оценка обоих типов интермедиатов (КПЗ-1 и КПЗ-2) процесса (a) сделана с помощью величины k_3 , совокупно отражающей две параллельные реакции

$\text{en} + \text{NaN}_3 \rightleftharpoons \text{KPIZ-1}$ и $\text{den} + \text{NaN}_3 \rightleftharpoons \text{KPIZ-2}$, имея в виду, что k_3 является отношением общего количества структурных единиц с тригональным (в en- и den-формах) и тетрагональным (в ap-формах) углеродом [7]:

$$k_3 = [ed]_0 / [an]_0$$

Суммарную начальную концентрацию всех НЧМ-ансамблей выразим через k_3 , c_0 и [an]:

$$[ed]_0 = k_3 [an]_0 \text{ и } [ed]_0 = c_0 - [an]_0 \quad (IX)$$

Посредством простых преобразований получим зависимость, связывающую [an]₀ с c_0 и k_3 ,

$$[an]_0 = c_0 / (1 + k_3)$$

Таким образом, начальную концентрацию звеньев различной микроструктуры можно рассчитать через исходную концентрацию BX-МА c_0 и k_3 :

$$[ed]_0 = c_0 - [c_0 / (1 + k_3)] = c_0 [1 - 1/(1 + k_3)], \quad (X)$$

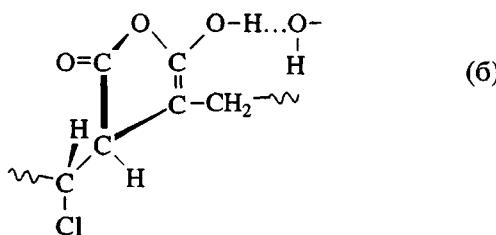
а содержание звеньев с квазиароматическими структурами (den) определить по уравнению

$$[den]_0 = [ed]_0 - [en]_0 \quad (XI)$$

По формулам (VIII)–(XI) рассчитан структурный состав BX-МА и его зависимость от c_0 . На рис. 2 видно, что содержание en и den (кривые 3 и 4) в значительной степени зависит от c_0 , а отношение [ed]/[an] имеет очень слабую тенденцию к росту при уменьшении c_0 на два порядка (кривые 1 и 2).

Причиной смещения равновесия en ⇌ den вправо при разбавлении является рост энтропии системы, так как при увеличении доли растворителя, фиксированные посредством Р...Р мостиков надмолекулярные структуры, состоящие

из деформированных стержней макромолекул BX-МА, разрушаются. Этот вывод сделан на основании результатов вискозиметрических исследований в ряде растворителей в широком интервале концентраций BX-МА [10]. Разбавленные растворы ($\sim 10^{-4}$ моль/л), видимо, содержат преимущественно den- и некоторое количество en-форм с внутримолекулярными водородными связями O...H...Cl (схема), а "концентрированные" ($\sim 10^{-2}$ моль/л) – преимущественно en-формы с межмолекулярными H-O...H-O мостиками и небольшое количество den-звеньев. В "концентрированных" растворах макромолекулы, вероятно, не содержат НЧМ-ансамблей, смежных с ароматическими структурами, но имеют значительное количество гидроксильных протонов



Действительно, ПМР-спектр свежеприготовленного раствора BX-МА в дейтерированном ДМФА-d₇ (~1 моль/л) содержит узкий синглет OH протонов ($\delta = 10.84$ м. д.), интенсивность которого составляет 25–30%, а его положение в спектре сильно зависит от концентрации BX-МА. Очевидно, что такой сигнал могут давать только гидроксильные протоны структуры (б).

Картину конформационно-изомеризационных превращений при разбавлении растворов BX-МА можно представить следующим образом. Жесткие макромолекулы BX-МА, высвобождающиеся из надмолекулярных образований при увеличении в системе доли растворителя, в результате ЦАЕТ скручиваются, принимая форму клубков (степень свернутости $\alpha = 0.455$) [10]. Гиббсова энергия изолированных макромолекул уменьшается за счет появления звеньев с низкоэнергетическими квазиароматическими структурами с, f, l и p (схема). Оба фактора, как энтропийный, так и энергетический, способствуют при разбавлении сдвигу изомеризационного равновесия в сторону образования тригональных углеродов $C_{sp^3} \rightarrow C_{sp^2}$, образующих ароматические структуры в основной цепи BX-МА. В пользу такой картины конфигурационных превращений при увеличении доли растворителя свидетельствует тот факт, что в ПМР-спектре концентрированных растворов в ДМФА-d₇ зарегистрированы сигналы ароматических H_S- и H_R-протонов (6.74 и 6.33 м. д. соответственно) с общей интенсивностью всего около 9%. В разбавленных растворах

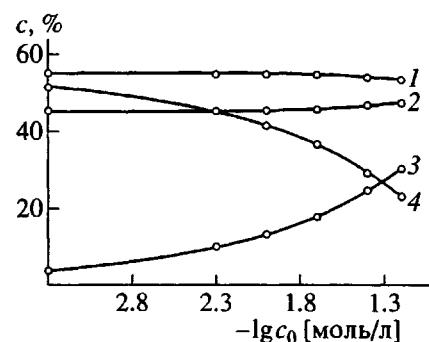


Рис. 2. Зависимость содержания c (%) от c_0 всех НЧМ-ансамблей (1), an- (2), en- (3) и den- (4) звеньев в растворе в ДМФА от исходной концентрации BX-МА c_0 при 291 К.

их относительная интегральная интенсивность должна быть выше.

Интересно отметить, что родственная ЦАЕТ и хорошо изученная кето-енольная тautомерия низкомолекулярных 1,3-дикарбонильных соединений тоже контролируется внутримолекулярными и межмолекулярными водородными связями, полярностью среды и описывается такими же степенными функциями [13].

Итак, компьютерная обработка кинетической зависимости образования промежуточных комплексов с переносом заряда в реакции BX-МА с азидом натрия с привлечением данных инструментальных методов (вискозиметрия и ПМР-спектроскопия) позволила оценить микроструктуру сложной полимерной системы, а также реакционную способность макромолекул BX-МА в растворе в зависимости от их исходной концентрации. Микроструктура BX-МА в растворе радикально отличается от таковой у сополимера, находящегося в конденсированном состоянии.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Trivedi B.C., Culbertson B.M. Maleic Anhydride. New York; London: Plenum Press, 1982.
- Рзаев З.М. Полимеры и сополимеры малеинового ангидрида. Баку: Элм, 1984.
- Филимошкин А.Г., Чернов Е.Б., Терентьев Г.А., Березина Е.А., Телегин А.Г. // Высокомолек. соед. Б. 1997. Т. 39. № 12.
- Filimoshkin A.G., Terentieva G.A., Berezina E.M., Pavlova T.V. // J. Polym. Sci., Polym. Chem. 1993. V. 31. № 7. P. 1911.
- Rätzsch M., Zschoche S., Steinert V., Schlotauer K. // Makromol. Chem. 1986. B. 187. № 7. S. 1669.
- Тертерян Р.А. Итоги науки и техники, химия и технология высокомолекулярных соединений. М.: ВИНТИ, 1986. Т. 21. С. 96.

7. Павлова Т.В., Терентьева Г.А., Чернов Е.Б., Филимошкин А.Г. // Высокомолек. соед. А. 1994. Т. 36. № 5. С. 767.
8. Филимошкин А.Г., Чернов Е.Б., Терентьева Г.А., Березина Е.М., Телегин А.Г. // Тез. докл. междунар. конф. "Фундаментальные проблемы науки о полимерах" (к 90-летию академика В.А. Каргина). М., 1997. Сессия 1. С. 78.
9. Березина Е.М., Чернов Е.Б., Терентьева Г.А., Филимошкин А.Г. // Матер. VIII Совещ. по проблеме "Комплексы с переносом заряда и ион-радикальные соли". Комис-94. М.: МГУ, 1994. С. 28.
10. Березина Е.М., Терентьева Г.А., Чернов Е.Б., Филимошкин А.Г. // Высокомолек. соед. А. 1995. Т. 37. № 12. С. 2043.
11. Федтке М. Химические реакции полимеров. М.: Химия, 1990. С. 129.
12. Химическая энциклопедия. М.: Советская энциклопедия, 1988. Т. 1. С. 48.
13. Райхардт К. Растворители и эффекты среды в органической химии. М.: Мир, 1991. С. 142.

Mathematical Modeling of the Microstructure of a Vinyl Chloride–Maleic Anhydride Copolymer in Solution

E. G. Pribytkov, E. M. Berezina, N. S. Eremina, G. A. Terent'eva,
E. B. Chernov, and A. G. Filimoshkin

Tomsk State University, pr. Akademicheskii 3, Tomsk, 634021 Russia

An approach is developed that allows the microstructure and reactivity of a vinyl chloride–maleic anhydride copolymer in solution to be evaluated using the results of mathematical modeling of the cooperative reactions of the copolymer with sodium azide. It is demonstrated that macromolecules of the copolymer contain four types of monomer units of and eight types of the units including enole and dienole furan derivatives. The chain microstructure depends on the initial concentration of copolymer. A high content of the quasi-aromatic structures in isolated macromolecules is explained by a decrease in the Gibbs energy of the system.