

УДК 678.01:53+678.01:54

**ВЛИЯНИЕ РЕАКЦИИ ПЕРЕДАЧИ ЦЕПИ С РАЗРЫВОМ НА МОЛЕКУЛЯРНОВЕСОВЫЕ  
РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ПОЛИМЕРОВ И ОЛИГОМЕРОВ**

***B. B. Иванов, A. A. Шагинян, B. P. Волков, H. C. Ениколопян***

Исследование кинетики и механизма ионной полимеризации мономеров, приводящих к образованию макромолекул с гетероатомами в цепи показало [1], что наряду с известными четырьмя типами элементарных актов (зарождение, рост, гибель и передача цепи) протекает также пятый элементарный акт — передача цепи с разрывом, представляющая собой особый тип передачи цепи к полимеру. Сущность передачи цепи с разрывом сводится к следующему. Растворяющая активная макромолекула (свободный ион или ионная пара) может реагировать с полимерной цепью по «закону случая» с образованием новой макромолекулы и нового активного центра. Очевидно, что наличие элементарного акта передачи цепи с разрывом, не изменяя среднечислового молекулярного веса, приведет к изменению молекулярновесового распределения и к изменению отношения  $\bar{P}_w / \bar{P}_n$  ( $\bar{P}_w$  и  $\bar{P}_n$  — средневесовой и среднечисловой коэффициенты полимеризации).

Настоящая работа посвящена изучению влияния реакции передачи цепи с разрывом на молекулярновесовые распределения (МВР) полимеров и олигомеров.

**Молекулярновесовое распределение полимеров.** Рассмотрим влияние реакции передачи цепи с разрывом на МВР полимеров. Пусть в начальный момент имеется полимер со среднечисловым коэффициентом полимеризации  $\bar{n}$  и общим числом полимерных молекул  $R$ . Предположим сначала, что все концы молекул являются активными и имеет место процесс:



где  $R_i$  — концентрация молекул, содержащих  $i$  мономерных единиц.

Скорость изменения концентрации молекул с длиной  $j$  будет описываться системой уравнений:

$$\frac{dR_j}{dt} = -2k \cdot j \cdot R_j R - 2k R_j \bar{n} R + 2k \left( \sum_{i=j}^{\infty} R_i \right)^2 + 4k \sum_{i=j}^{\infty} \sum_{l=1}^j R_i R_l + 2k \sum_{i=1}^j \sum_{l=j-1}^i R_i R_l,$$

где  $k$  — константа скорости взаимодействия активного конца молекулы с любым звеном молекулы. (При выводе системы (2) и в дальнейшем предполагается, что  $\bar{n} \gg 1$ .)

Члены  $-2kjR_jR$  и  $-2kR_j\bar{n}R$  системы (2) учитывают соответственно убыль молекул с длиной  $j$  за счет столкновения активных концов всех молекул с молекулами  $R_j$  и активных концов  $R_j$  со всеми остальными молекулами.

Положительные члены в правой части системы (2) учитывают образование  $R_j$  при столкновении  $R_j$  с  $R_i$ : член  $2k \left( \sum_{i=j}^{\infty} R_i \right)^2$  соответствует  $i, l > j$ ; член  $4k \sum_{i=j}^{\infty} \sum_{l=1}^j R_i R_l - i > j, l < j$  член  $2k \sum_{i=1}^j \sum_{l=j-i}^j R_i R_l - i, l < j$ .

После преобразований система (2) приводится к виду:

$$\frac{dR_j}{dt} = -2kRR_j(\bar{n} + j) + 2kR^2 - 2k \sum_{k=1}^j R_k \sum_{i=1}^{i=k} R_i. \quad (2')$$

Заменяя сумму в правой части системы (2') двойным интегралом, получим:

$$\frac{dR_j}{dt} = -2kR R_j(\bar{n} + j) + 2kR^2 - 2k \int_0^j R_k \int_0^{j-k} R_i di dk. \quad (2'')$$

В стационарном состоянии

$$R_j(\bar{n} + j) - R + \frac{1}{R} \int_0^j \int_0^{j-k} R_k \int R_i di dk = 0. \quad (3)$$

Решением (3) является функция

$$R_j = \frac{R}{\bar{n}} e^{-j/\bar{n}}. \quad (4)$$

Такое же решение получается, когда активными являются лишь часть концов молекул.

Функция распределения (4) имеет такой же вид, как функция распределения, получающаяся, например, при поликонденсации или при полимеризации с передачей на мономер. На рис. 1 и 2 приведены кривые числовых

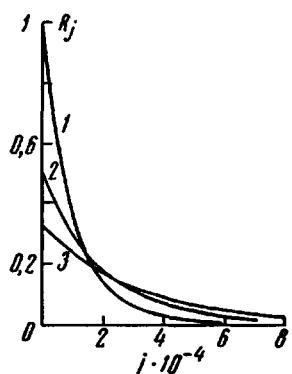


Рис. 1.

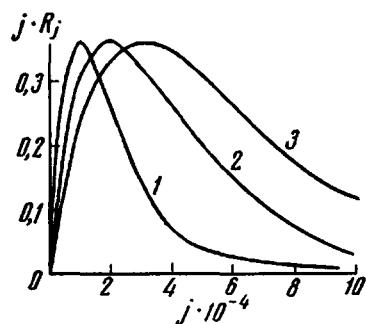


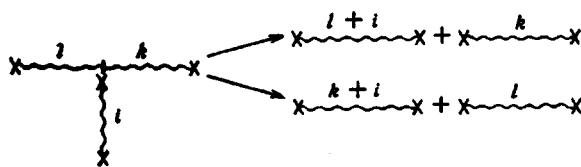
Рис. 2.

Рис. 1. Кривые числового распределения полимеров по длинам цепи при учете передачи цепи с разрывом: 1 —  $\bar{n} = 10^4$ ; 2 —  $\bar{n} = 2 \cdot 10^4$ , 3 —  $\bar{n} = 3 \cdot 10^4$ .

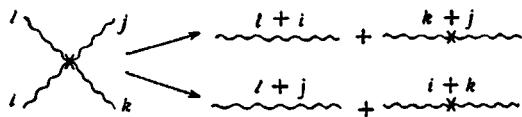
Рис. 2. Кривые весового распределения полимеров по длинам цепи при учете передачи цепи с разрывом: 1 —  $\bar{n} = 10^4$ ; 2 —  $\bar{n} = 2 \cdot 10^4$ , 3 —  $\bar{n} = 3 \cdot 10^4$ .

и весовых распределений, соответствующих функции (4), для трех значений среднечислового коэффициента полимеризации  $\bar{n}$  ( $R$  принято равным  $10^4$ ). Для распределения (4) средневесовой коэффициент полимеризации равен  $\bar{P}_w = 2\bar{n}$  и отношение  $\bar{P}_w / \bar{P}_n = 2$ . Таким образом, если механизм полимеризации без учета передачи цепи с разрывом дает распределение более узкое, чем (4) (например, в случае "живого" полимера), то наложение процесса (1) приведет к его расширению.

Остановимся несколько подробнее на вопросе о механизме передачи цепи с разрывом. Выше предполагалось, что активными являются концы (или часть концов) молекул. Схематически акт передачи цепи с разрывом можно изобразить в этом случае следующим образом:



(крестиками обозначены активные центры молекул). Однако возможен случай, когда активные центры расположаются случайно по всей длине молекул и перераспределение происходит по следующей схеме:



Проведенный нами анализ системы уравнений, соответствующих такому механизму перераспределения длин цепей, показал, что функция распределения имеет в этом случае такой же вид, как и в случае, когда активными являются концы молекул.

**Молекулярновесовое распределение олигомеров.** В качестве модели полимерной системы, в которой происходит перераспределение длин цепей в результате передачи цепи с разрывом, может служить система олигомеров. Нами было изучено теоретически и экспериментально катализитическое диспропорционирование диметилового эфира диметиленгликоля  $\text{CH}_3-\text{O}-(\text{CH}_2-\text{O})_n-\text{CH}_3$ .

Случай олигомеров отличается от рассмотренного выше случая полимерных молекул тем, что средняя длина цепи невелика и нельзя пренебречь длиной одного или двух мономерных звеньев по сравнению с длиной всей молекулы. Однако здесь также возможен статистический подход, использованный в первой части.

Ниже приведены статистические веса образования молекул олигомеров с числом звеньев  $-\text{O}-\text{CH}_2-(n)$ , равным  $l$  и  $m$ , при столкновении молекул с  $n_1=i$  и  $n_2=j$ , причем даны статистические веса только тех элементарных актов, при которых происходит изменение длин исходных молекул. В целях упрощения в дальнейшем не учитываются молекулы с  $n>4$ :

Сталкивающиеся молекулы:

$2i \dots$	2	2	4	4	4	6
$2j \dots$	6	8	4	6	8	6

Образующиеся молекулы:

$2l \dots$	4	4	2	2	6	4
$2m \dots$	4	6	6	8	6	8

Статистический вес $\dots$	4	8	8	8	8	16
----------------------------	---	---	---	---	---	----

Система уравнений, описывающих изменение концентраций олигомеров во времени, имеет вид:

$$\begin{aligned} \frac{dR_1}{dt} &= k(-4R_1R_3 - 8R_1R_4 + 4R_2^2 + 8R_2R_3) \\ \frac{dR_2}{dt} &= k(8R_1R_3 + 8R_1R_4 - 8R_2^2 - 8R_2R_3 - 8R_2R_4 + 8R_3^2) \\ \frac{dR_3}{dt} &= k(-4R_1R_3 + 8R_1R_4 + 4R_2^2 - 8R_2R_3 + 16R_2R_4 - 16R_3^2) \\ \frac{dR_4}{dt} &= k(-8R_1R_4 + 8R_2R_3 - 8R_2R_4 + 8R_3^2). \end{aligned} \quad (5)$$

Решение системы уравнений (5) в стационарном состоянии для  $\bar{n}=2$  (диметиловый эфир диоксиметиленгликоля в качестве исходного вещества) имеет вид:

$$R_n = \left(\frac{1}{2}\right)^n = e^{-0.69n}. \quad (6)$$

На рис. 3 приведены теоретическая кривая, соответствующая распределению (6), и экспериментальные данные о равновесном распределении продуктов диспропорционирования диметилового эфира диоксиметиленгликоля. Как видно из рисунка, теоретические и экспериментальные данные хорошо согласуются друг с другом.

### Экспериментальная часть

В стальной, герметически закрывающийся реактор емкостью 100 мл помещают 53 г диметилового эфира диметиленгликоля (ДЭДГ) и 0,06 г концентрированной серной кислоты (уд. вес 1,84). Смесь выдерживают при  $120 \pm 5^\circ$  в течение 3 час. К выгруженному после охлаждения жидкости (52,5 г) прибавляют 0,2 г 2 н. раствора метилата натрия в метаноле для нейтрализации серной кислоты, затем прибавляют 0,5 г металлического натрия для связывания введенного метанола и смесь фракционируют.

Получены и выделены следующие ацетали: 1) метилаль — 19,5 г (37,8% от веса полученной смеси ацеталей), т. кип. 41—42°,  $n_D^{20}$  1,3535. По литературным данным [2], т. кип. 42,25—42,30°,  $n_D^{20}$  1,3533; 2) диметиловый эфир диметиленгликоля — 13,5 г (26,2%), т. кип. 104,5—105°,  $n_D^{20}$  1,3801. По литературным данным [3], т. кип. 105—109°,  $n_D^{20}$  1,3800. 3) диметиловый эфир триметиленгликоля (ДЭТГ) — 7,4 г (14,3%), т. кип: 61—62/23 мм,  $n_D^{20}$  1,3940. По литературным данным [4], т. кип. 76,3/51 мм,  $n_D^{20}$  1,3915; 4) диметиловый эфир тетраметиленгликоля (ДЭТЭГ) — 5,9 г (11,4%), т. кип. 62—63/3 мм,  $n_D^{20}$  1,4039. По литературным данным [4], т. кип. 76,5/10,5 мм,  $n_D^{20}$  1,4018; 5) диметиловый эфир пентаметиленгликоля (ДЭПГ) — 2,6 г (5%), т. кип. 93—94/3 мм,  $n_D^{20}$  1,4117; 6) в остатке получено 2,7 г (5,2%) смеси высших гомологов метилала.

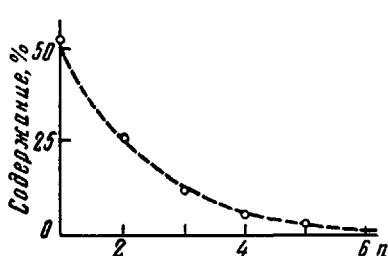


Рис. 3. Распределение по длинам олигомеров  $\text{CH}_3-\text{O}-(\text{CH}_2-\text{O})_n-\text{CH}_3$ . Пунктиром проведена теоретическая кривая; точки соответствуют экспериментальным данным.

1932

При проведении реакции в течение 8 час. были выделены следующие ацетали: 1) метиаль — 19,6 г (38%); 2) ДЭДГ — 13,4 г (26%); 3) ДЭТГ — 7,8 г (15,1%); 4) ДЭТЕГ — 5,1 г (10%); 5) ДЭПГ — 2,9 г (5,6%); 6) остаток — 2,8 г (5,4%).

## Выводы

1. Найден вид молекулярновесовых распределений полимеров и олигомеров в случае передачи цепи с разрывом.
2. Получены экспериментальные данные, подтверждающие теоретические расчеты.

Институт химической  
физики АН СССР

Поступила в редакцию  
4 XII 1964

## ЛИТЕРАТУРА

1. Н. С. Ениколопян, J. Polymer Sci., **58**, 1301. 1962.
2. М. Paloma, Chem. Ber., **70**, 2200, 1937.
3. A. Rieche, H. Gross, Chem. Ber., **93**, 259, 1960.
4. W. Grehsam, R. Brooks, Пат. США 2449469, 1948; Chem. Abstrs., **43**, 1052, 1949.

## Б. А. Розенберг

**Комментарий к статьям “Об эффекте передачи реакционной цепи на полимер при катионной полимеризации кислородсодержащих циклических соединений”.**

**Б.А. Розенберг, Е.Б. Людвиг, А.Р. Гантахер, С.С. Медведев //**

**Высокомолек. соед. 1965. Т. 7. № 1. С. 188.**

**“Влияние реакции передачи цепи с разрывом на молекулярновесовые распределения полимеров и олигомеров”. В.В. Иванов, А.А. Шагинян, В.П. Волков, Н.С. Ениколопян //**  
**Высокомолек. соед. 1965. Т. 7. № 10. С. 1830.**

Статьи посвящены открытию и изучению реакции передачи цепи на полимер при катионной полимеризации кислородсодержащих циклов. Они оказались весьма важными в методологическом отношении и дали мощный импульс к всестороннему изучению роли этой реакции в процессах полимеризации.

К моменту публикации указанных работ реакции межцепного обмена в гетероцепных полимерах, получаемых методом поликонденсации, были хорошо известны. Более того, этот факт расценивался даже как одно из фундаментальных отличий поликонденсации от полимеризации.

Рассматриваемые работы, а также некоторые другие статьи авторов, опубликованные в это же время, выявили основные черты механизма и структурные следствия акта передачи цепи на полимер в процессах катионной полимеризации. При атаке активного растущего катиона на гетероатоме любого звена другой или своей собственной цепи в качестве промежуточного соединения образуется ониевый ион, способный обратимо распадаться по любой из гетеросвязей с образованием новой линейной или циклической макромолекулы и активного растущего центра. Это приводит к перераспределению макромолекул по размерам, к перераспределению концевых групп по макромолекулам, к изменению распределения блоков по размерам в случае сополимера, а также к появлению гетероциклических макромолекул различной длины.

Уже в следующем году были опубликованы еще две статьи [1, 2], в которых сделан критический обзор имеющихся в литературе данных по реакциям с участием макромолекул, протекающим непосредственно в ходе их образования. По существу, в этих статьях была сформулирована программа всестороннего изучения термодинамических и кинетических особенностей реакций межцепного обмена. Стало очевидным, что способность к межцепному обмену определяется строением макромолекулы, типом активного центра (катионом, анионом или радикалом) и условиями реакции и характерна для всех гетероцепных полимеров независимо от метода их получения. Поэтому подобный обмен может протекать как при поликонденсации, так и при полимеризации, а также с уже сформированными гетероцепными полимерами или со специально добавленными функциональными низко- или высокомолекулярными соединениями. Это открыло широкие синтетические возможности использования подобных реакций для получения статистических, блок- и привитых сополимеров, полимеров с необходимыми функциональными концевыми группами, для регулирования распределения блоков в сополимерах, синтеза различных олигомерных гетероциклических соединений, а также для решения многих других задач, связанных с модификацией физико-химических и механических свойств гетероцепных полимеров.

Результаты всесторонних кинетических и термодинамических исследований реакций межцепного

обмена были систематизированы и обобщены в монографии [3] и в ряде обзоров [4–7].

В настоящее время реакции межцепного обмена широко используются для решения задач направленной модификации гетероцепочных полимеров, особенно в технологии экструдирования.

Одной из важных нерешенных задач остается выяснение роли реакций межцепного обмена в процессах биосинтеза белковых молекул и их функционирования в живом организме. Протекание реакций транспептидации под действием протеолитических ферментов приводит к изменению последовательности аминокислот в белковых молекулах. Накопление подобных повреждений может быть ответственным за возникновение ряда заболеваний и старение живого организма в целом. Выяснение механизма и роли подобных реакций в живом организме – одна из интригующих задач науки XXI века.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Розенберг Б.А. Иржак В.И., Ениколопян Н.С. // Докл. АН СССР. 1966. Т. 170. № 2. С. 351.
2. Ениколопян Н.С., Иржак В.И., Розенберг Б.А. // Успехи химии. 1966. Т. 35. № 4. С. 714.
3. Розенберг Б.А., Иржак В.И., Ениколопян Н.С. // Межцепной обмен в полимерах. М.: Химия. 1975.
4. Penczek S., Kubisa P., Matyjaszewski K. // Adv. Polym. Sci. 1980. V. 37. P. 1–156.
5. Penczek S., Kubisa P., Matyjaszewski K. // Adv. Polym. Sci. 1985. V. 68/69. P. 1.
6. Utracki L.A. // Polymer Alloys and Blends: Thermodynamics and Rheology. New York: Hanser Publishers, 1990.
7. Transreactions in Condensation Polymers / Ed. by Fakirov S., Weinheim; New York; Chichester; Brisbane; Singapore; Toronto: Wiley, 1999.