

УДК 541.64:539.199

О СТАТИСТИКЕ ЦЕПИ МУЛЬТИБЛОК-СОПОЛИМЕРОВ ВИНИЛАЦЕТАТ–ВИНИЛОВЫЙ СПИРТ¹

© 2012 г. Ю. И. Денисова*, Л. Б. Кренцель*, А. С. Перегудов**,
Е. А. Литманович***, В. В. Подбельский****, А. Д. Литманович*, Я. В. Кудрявцев*

*Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН
119991 Москва, Ленинский пр., 29

**Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН
119991 Москва, ул. Вавилова, 28

***Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова. Химический факультет
119991 Москва, Ленинские горы

****Национальный исследовательский университет
Высшая школа экономики
101990 Москва, ул. Мясницкая, 20

Поступила в редакцию 09.02.2012 г.
Принята в печать 01.03.2012 г.

Методом ЯМР ¹N исследованы кинетика и строение продуктов щелочного гидролиза поливинилацетата в смеси ацетон–вода. Реакция протекает с заметным ускорением и, по данным динамического светорассеяния, сопровождается разворачиванием полимерных клубков. Показано, что модель эффекта соседних звеньев неприменима для описания общей кинетики процесса, однако может быть с успехом использована для количественной интерпретации экспериментальных зависимостей триадного состава макромолекул от конверсии. Таким образом, конформационные факторы влияют на реакционную способность групп винилацетата независимо от природы их ближайших соседей по цепи. Это дает возможность применять модель эффекта соседа для описания распределения звеньев в цепях продукта реакции – сополимера винилацетата и винилового спирта, получая необходимую информацию для исследования зависимости строения цепи–свойства статистических мультиблок-сополимеров.

ВВЕДЕНИЕ

Статистические мультиблок-сополимеры – сравнительно малоизученный класс полимеров, обладающих выраженной способностью к самоорганизации [1–6], которая обусловлена прежде всего блочным строением макромолекул. Экспериментальные методы (ЯМР, малоугловое рассеяние нейтронов) позволяют оценить такие параметры распределения звеньев, как доля диад и триад и средняя длина блоков разного типа. Более детальная информация о строении цепи может быть получена на основе теории процесса синтеза мультиблок-сополимеров, определяющего тип статистики цепи. Эта фундаментальная задача в полной мере относится к исследованиям сополимеров винилацетат (ВА)–виниловый спирт (ВС).

Сополимеры ВА–ВС достаточно активно исследовали как подходящую модельную систему для установления зависимости строения цепи–свойства. Согласно литературным данным [7–9], одинаковые по составу образцы сополимеров ВА–ВС, полученные гидролизом или алкоголизом ПВА либо ацетилизацией ПВС, существенно различаются по температуре плавления, кристалличности, степени превращения в реакции комплексообразования с йодом. Кинетические измерения показали, что щелочной гидролиз ПВА в смешанном растворителе ацетон–вода идет с ускорением [8, 9]. I. Sakurada [10] интерпретировал кинетические данные в терминах ускоряющего эффекта соседних звеньев (далее – эффект соседа), а механизм ускорения объяснял сорбцией NaOH на OH-группах ВС. F. Arranz [11] нашел, что эффективная константа реакции не зависит от концентрации NaOH, и на этом основании предложил другой механизм ускоряющего эффекта соседа: образование водородной связи между соседними гидроксильной и эфирной

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Программы фундаментальных исследований № 3 Отделения химии и наук о материалах РАН.

E-mail: denisova@ips.ac.ru (Денисова Юлия Игоревна).

группами, которая облегчает атаку эфирной группы ионом OH^- . R.K. Tubbs [9] обнаружил в ИК-спектрах сополимера ВА–ВС, полученного реактированием ПВС, сдвиг полосы $\text{C}=\text{O}$ в сторону коротких волн, что подтверждает наличие H -связи $\text{C}=\text{O}\cdots\text{HO}$. Такой механизм ускоряющего эффекта соседа представляется предпочтительным.

Точные уравнения для описания кинетики полимераналогичной реакции с эффектом соседа были выведены еще в начале 60-х годов XX века (см., например, работу [12]). Они содержат три константы скорости k_0, k_1, k_2 , характеризующие в случае гидролиза ПВА реакционную способность звеньев ВА в триадах VAVAVA , VAVAVC^* (т.е. суммарно в VAVAVC и VCVAVA) и VCVAVC соответственно. Используя эмпирические кинетические уравнения, I. Sakurada [10] оценил отношение констант скорости $k_1 : k_0 \sim 90$. Отсюда был сделан правильный вывод о мультиблочном строении сополимера, подтвержденный непосредственно данными ЯМР [9, 13]. Однако проведенный нами расчет по точным уравнениям [12] при $k_1 : k_0 \sim 90$ дает значения средней длины блоков намного большие, чем величины, найденные методом ЯМР [13]. Так, для образца состава $P(\text{VA}) = 0.47$, полученного щелочным гидролизом ПВА, средняя длина блоков по данным ЯМР составляет $l_{\text{VA}} = 4.1$, $l_{\text{VC}} = 4.6$ [13], в то время как расчет по точным уравнениям для $k_1 : k_0 = 90$ и $k_2 : k_0 = 180$ приводит к величинам 11.8 и 13.2. Очевидно, что на кинетику реакции, помимо эффекта соседа, влияют другие факторы.

E. Turska [14] показала, что омыление модельных соединений (этилацетат и 1,3-диацетоксибутан) в смеси ацетон–вода протекает как обычная реакция второго порядка, а омыление ПВА со степенью полимеризации 8650 и даже олигомеров из 9 звеньев в тех же условиях идет с ускорением. Основной причиной ускорения E. Turska считает увеличение доступности ацетатных групп при разворачивании макромолекулярных клубков, т.е. конформационный эффект (правда, при этом отмечается сложность процесса и не исключается влияние соседних звеньев и других факторов). Следует все же подчеркнуть, что гипотеза о разворачивании клубков не подкрепляется экспериментальными данными.

Таким образом, возникла ситуация, когда общая кинетика гидролиза ПВА и параметры строения цепи продукта реакции не описываются в рамках эффекта соседа одним набором констант скорости.

В настоящей работе предпринята попытка установить тип статистики цепи мультиблок-сополимеров ВА–ВС. Возможность решения такой задачи основана на следующих предпосылках. Общая скорость реакции в данный момент (при

данной конверсии) определяется абсолютными мгновенными значениями констант скорости превращения звеньев ВА в триадах разного вида, а строение цепи – соотношениями этих констант $k_0 : k_1 : k_2$. Если конформационные (разворачивание клубков) и другие факторы влияют на реакционную способность звеньев ВА одинаково, т.е. независимо от природы соседних звеньев, то соотношение констант не будет изменяться с конверсией, и статистику цепи можно описывать уравнениями теории эффекта соседа.

Для обнаружения конформационного эффекта нами было исследовано изменение размеров реагирующих макромолекулярных клубков методом динамического светорассеяния (ДСР). Данные об эволюции триадного состава макромолекул во всем диапазоне конверсий были получены методом ЯМР ^1H . Интерпретация экспериментальных результатов проводилась с применением математического аппарата теории полимераналогичных реакций с эффектом соседа.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Поливинилацетат (“Acros Organics”, $M_w = 10.6 \times 10^4$, $M_n = 4.8 \times 10^4$) переосаждали из метанола в воду, осадок отделяли от воды, растворяли в бензоле и очищали от растворителя лиофильной сушкой. Все растворители перед использованием перегоняли.

Синтез сополимеров ВА–ВС

Навеску ПВА растворяли в смеси ацетон : вода = 3 : 1 (по объему) и раствор оставляли на ночь. Раствор термостатировали при $30 \pm 0.1^\circ\text{C}$, и в реактор при непрерывном перемешивании приливали раствор NaOH . Исходная концентрация щелочи и ПВА в реакционной смеси была одинакова и составляла 0.058 моль/л. По достижении ожидаемой конверсии реакцию прерывали добавлением рассчитанного количества 0.4 н. HCl для нейтрализации неизрасходованной щелочи. Расчет основан на предварительных кинетических измерениях методом обратного титрования. После добавления кислоты контролировали полноту нейтрализации (во всех случаях pH 5–7). Реакционную смесь сразу переливали в круглодонную колбу и концентрировали испарением при пониженном давлении. Образцы, содержащие менее 70 мол. % звеньев ВА, очищали от низкомолекулярных солей диализом, а образцы с содержанием звеньев ВА 70 мол. % и более отделяли от раствора и очищали переосаждением из метанола в воду. Далее во всех случаях воду удаляли сушкой на вакуумной установке до постоянной массы.

Обратное титрование проводили на pH -метре “Hanna Instruments pH 211”.

Средний состав и параметры строения цепи (доли триад) полученных сополимеров находили методом ЯМР ^1H . Спектры регистрировали для растворов образцов в ДМСО- d_6 при 70°C на ЯМР-спектрометре “Bruker Avance 600” с рабочей частотой по протонам 600.22 МГц. Химические сдвиги протонов определяли с точностью не хуже 0.001 м.д. относительно остаточного сигнала ДМСО- d_6 и пересчитывали к тетраметилсилану.

Сигналы протонов разного типа были отнесены согласно работе [15].

Динамическое светорассеяние

В экспериментах использовали гониометр рассеянного лазерного света “Photocor Complex” с He-Ne-лазером (длина волны $\lambda = 633$ нм, мощность 25 мВт) в качестве источника. Перед измерениями растворы фильтровали через фильтры “Millipore” с мембранами из гидрофилизованного нейлона и диаметром пор 0.45 мкм. Временную автокорреляционную функцию g_2 флуктуаций интенсивности рассеянного света определяли с помощью 288-канального коррелятора “Photocor-FC” и обрабатывали с помощью программы DynaLS [16] по уравнению

$$g_2(\tau) = 1 + C \left[\int_{D_{\min}}^{D_{\max}} Z(D) \exp(-q^2 D \tau) dD \right]^2,$$

где $q = \frac{4\pi}{\lambda} \sin \frac{\theta}{2}$ – величина волнового вектора при рассеянии на угол θ , τ – время удерживания сигнала, D – коэффициент диффузии, $Z(D)$ – функция распределения рассеивающих частиц по величине D .

Гидродинамический радиус частицы R_h рассчитывали из ее коэффициента диффузии D по формуле Стокса–Эйнштейна:

$$R_h = k_B T / (6\pi\eta D),$$

где k_B – постоянная Больцмана, T – абсолютная температура, η – вязкость растворителя.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Данные ДСР

Метод ДСР использовали с целью получить информацию о возможном изменении размеров макромолекулярного клубка в ходе гидролиза.

Для расчета распределения рассеивающих частиц по их гидродинамическому радиусу необходимо найти вязкость растворителя – смеси ацетон : вода = 3 : 1 (по объему). Использовали формулу $\eta = K\rho t$, где K – константа вискозиметра, ρ – плотность и t – время истечения растворителя в шариковом вискозиметре. При 20°C плотность смеси (определили с помощью пикнометра) $\rho_{\text{см}} =$

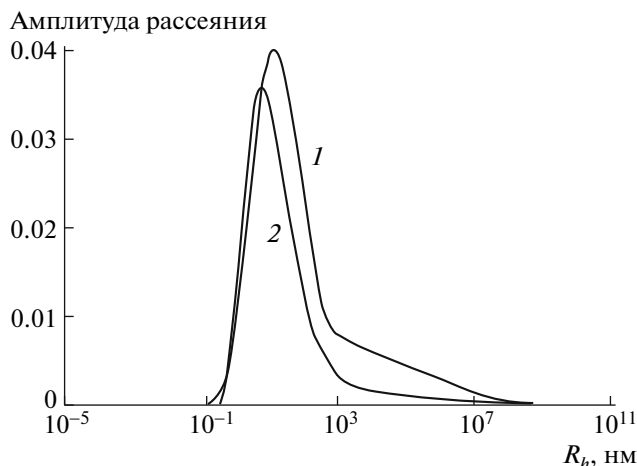


Рис. 1. Зависимость амплитуды рассеяния света от гидродинамического радиуса R_h частиц коммерческого (1) и пересаживаемого (2) образцов ПВА в смешанном растворителе ацетон–вода. $[\text{ПВА}] = 0.058$ моль/л, $\theta = 90^\circ$, $T = 20^\circ\text{C}$.

$= 0.879$ г/см 3 . Измеренные времена истечения: ацетон $t_{\text{ац}} = 98$ с, вода $t_{\text{в}} = 238$ с, смесь $t_{\text{см}} = 260$ с. Для воды $\rho_{\text{в}} = 1$ г/см 3 , $\eta_{\text{в}} = 1$ сП; для ацетона $\rho_{\text{ац}} = 0.8$ г/см 3 , $\eta_{\text{ац}} = 0.327$ сП. По этим данным рассчитали вязкость смешанного растворителя: $\eta_{\text{см}} = 0.957 \pm 0.003$ сП.

Результаты расчетов R_h по данным ДСР приведены на рис. 1. Видно, что в растворе образца коммерческого ПВА помимо частиц радиуса порядка 10^1 нм, соответствующего размеру макромолекулярного клубка, присутствуют крупные рассеивающие частицы радиуса 10^3 нм и более (кривая 1). После очистки ПВА пересаживанием из метанола в воду с последующей лиофильной сушкой количество крупных частиц резко уменьшилось (кривая 2). Возможно, это агрегаты остатков ингредиентов промышленной полимеризационной системы, растворимых в метаноле и воде, но не растворимых в ацетоне.

В дальнейших экспериментах использовали очищенный ПВА.

Чтобы проследить за изменением размера клубков в ходе гидролиза, реакцию провели в кювете гониометра (20°C , $[\text{ПВА}] = 0.058$ моль/л, $[\text{NaOH}] = 0.041$ моль/л). Ниже показано, как изменяется гидродинамический радиус клубка в ходе гидролиза ПВА.

Время, мин	0	1	6	17	22	39
R_h , нм	7	8	11	11	19	19

Видно, что гидродинамический радиус в ходе гидролиза действительно возрастает почти в 3 раза, т.е. клубок расширяется, и доступность ацетатных

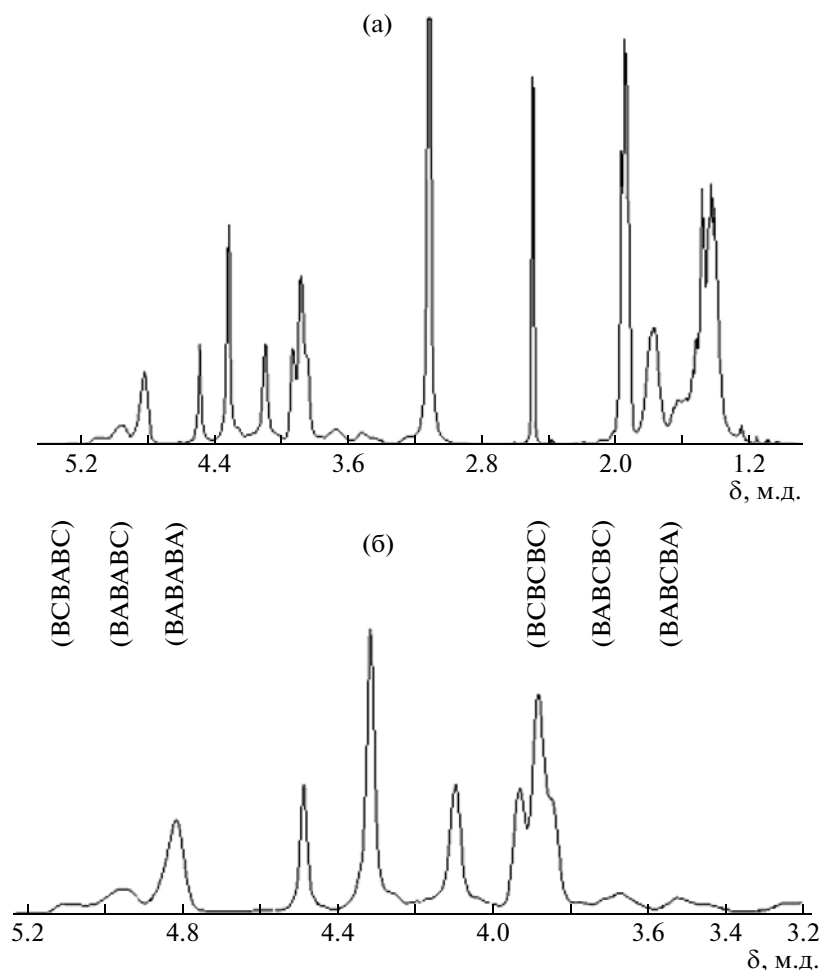


Рис. 2. Спектр ЯМР ^1H сополимера ВА–ВС эквимольного состава, полученного щелочным гидролизом ПВА (а), и область метиновых протонов указанного спектра (б).

групп для атаки гидроксил-ионов может увеличиваться с конверсией. Следовательно, на эффект соседних звеньев будут накладываться конформационные факторы.

Данные ЯМР

На рис. 2 для примера приведен спектр ЯМР ^1H образца сополимера ВА–ВС состава 1:1, полученного щелочным гидролизом ПВА.

В области 1.2–2.2 м.д. наблюдаются сигналы всех метиленовых (1.2–1.79 м.д.) и метильных (1.95–1.97 м.д.) протонов в диадах ВСВС, ВСВА, ВАВА и триадах ВАВАВА, ВАВАВС*, ВСВАВС. Сигналы при 2.5 и 3.12 м.д. относятся к ДМСО- d_6 и H_2O соответственно. В области 3.4–5.2 м.д. находятся сигналы метиновых протонов ВС-центрированных триад (3.4–4.0 м.д.) и ВА-центрированных триад (4.7–5.1 м.д.). Из интегральных интенсивностей этих сигналов определяли мольную долю триад разного типа и средний состав сополимера.

Состав сополимера (содержание звеньев ВА) рассчитывали по формуле

$$P(\text{BA}) = \frac{I_{\text{CH}}(\text{BA})}{I_{\text{CH}}(\text{BA}) + I_{\text{CH}}(\text{BC})},$$

где $I_{\text{CH}}(\text{BA})$ и $I_{\text{CH}}(\text{BC})$ – сумма интегральных интенсивностей сигналов метиновых протонов ВА- и ВС-центрированных триад.

Мольные доли ВА-центрированных триад находили из интегральных интенсивностей сигналов ВАВАВА – 4.82 м.д., ВАВАВС* – 4.95 м.д. и ВСВАВС – 5.1 м.д. (рис. 2б). В случае перекрытия сигналов использовали процедуру деконволюции в программе 1D WINNMR.

На основе данных ЯМР рассчитывали среднюю длину блоков l_{BA} и l_{BC} и вероятность границы между блоками R :

$$R = P(\text{BAVAVC}^*) + 2P(\text{BCBABC})$$

$$l_{\text{BA}} = P(\text{BA})/[R/2], \quad l_{\text{BC}} = [1 - P(\text{BA})]/[R/2].$$

Найденные по данным ЯМР мольный состав и параметры строения образцов сополимеров ВА–

Состав и параметры строения цепи сополимеров ВА–ВС – продуктов щелочного гидролиза ПВА

Опыт, №	Время, мин	Состав, мол. %		Триады, доли			Средняя длина блоков	
		ВА	ВС	ВАВАВА	ВАВАВС	ВСВАВС*	$l_{ВА}$	$l_{ВС}$
88	1.5	96.3	3.7	0.920	0.042	0.001	45.9	1.8
76	2.8	95.6	4.4	0.888	0.065	0.003	26.6	1.2
69	4.2	73.6	26.4	0.593	0.120	0.023	8.87	3.2
70	5.7	73.3	26.7	0.583	0.128	0.026	8.14	3.0
71	7.8	42.8	57.2	0.298	0.106	0.023	5.63	7.5
73	9.5	30.0	70.0	0.186	0.092	0.022	4.41	10.3
74	11.5	19.7	80.3	0.127	0.055	0.015	4.58	18.7
79	25.1	12.2	87.8	0.073	0.038	0.011	4.07	29.3
101	30.0	3.0	97.0	0.017	0.009	0.004	3.60	118

ВС, полученных щелочным гидролизом ПВА в опытах с прерыванием реакции соляной кислотой, приведены в таблице.

Теоретическое описание кинетики и строения продуктов гидролиза

Попробуем количественно описать гидролиз ПВА в рамках модели эффекта соседа [17]. Поскольку модель не включает конформационные эффекты (расширение клубков и иные следствия взаимодействия звеньев ВА и ВС с компонентами смешанного растворителя, которые имеют место в данной системе), априори трудно ожидать хорошего согласия расчетных кривых с экспериментальными данными. Тем не менее, представляет интерес с помощью модели эффекта соседа оценить общее ускорение реакции, которое определяется абсолютными величинами констант скорости. Кроме того, таким образом можно выяснить, как действие конформационных факторов сказывается на строении (триадном составе) цепи, которое зависит от соотношения указанных констант.

К. Fujii с соавторами [18] установили, что щелочной гидролиз синдиотактического и атактического образцов ПВА характеризуется близкими кинетическими кривыми, в то время как гидролиз высокоизотактического ПВА протекает с заметно меньшей скоростью. По мнению авторов работы [18], длинные (больше некоторой критической длины) изотактические блоки цепи в растворе принимают конформацию, затрудняющую реакцию. Следовательно, для обычных (в частности, полученных радикальной полимеризацией) образцов, макромолекулы которых не содержат длинных изотактических блоков, можно считать, что реакционная способность звеньев ВА не зависит от микротактичности цепи.

Тогда принимается следующая модель. В полимерной цепи, исходно состоящей из звеньев

ВА, протекает необратимая реакция $ВА \rightarrow ВС$ при участии низкомолекулярного реагента NaOH. Звенья ВА, имеющие 0, 1 и 2 соседа ВС (т.е. центральные звенья триад $ВАВАВА$, $ВАВАВС^* = ВАВАВС + ВСВАВА$ и $ВСВАВС$), реагируют с константами скорости k_0 , k_1 и k_2 соответственно. Пусть ψ_0 , ψ_1 , ψ_2 – зависящие от времени доли этих триад, тогда $\psi_0 + \psi_1 + \psi_2$ представляет собой состав сополимера (долю звеньев ВА), а $w = 1 - \psi_0 - \psi_1 - \psi_2$ – конверсию.

Для описания кинетики реакции и триадного состава продуктов используются уравнения Келлера [12], модифицированные для учета низкомолекулярного реагента [19]:

$$\begin{aligned} d\psi_0/d\tau &= -(1 + 2\tilde{k})\psi_0c \\ d\psi_1/d\tau &= [-(p + \tilde{k})\psi_1 + 2\tilde{k}\psi_0]c \\ d\psi_2/d\tau &= [-q\psi_2 + \tilde{k}\psi_1]c \\ \tilde{k} &= \frac{2\psi_0 + p\psi_1}{2\psi_0 + \psi_1}, \quad c = 1 - \alpha(1 - \psi_0 - \psi_1 - \psi_2) \end{aligned}$$

Здесь $\tau = k_0[\text{NaOH}]_0t$ – эффективное время реакции, $p = k_1/k_0$, $q = k_2/k_0$, $\alpha = [\text{ПВА}]_0 : [\text{NaOH}]_0$ – отношение исходных концентраций полимера и щелочи, в нашем случае $\alpha = 1$. Систему уравнений необходимо дополнить начальными условиями $\psi_0(0) = 1$, $\psi_1(0) = \psi_2(0) = 0$, отвечающими гомополимеру ПВА.

Заметим, что принятый механизм ускорения превращения звена ВА за счет соседних звеньев ВС не предполагает синергизма, а согласуется с аддитивным влиянием двух ближайших соседей ВС, поэтому можно воспользоваться соотношением $k_2/k_0 = 2(k_1/k_0)$, или $q = 2p$ [17].

Для решения системы дифференциальных уравнений и оптимизации суммы квадратов отклонений σ расчетных величин от экспериментальных данных была разработана программа на языке C# в среде Microsoft Visual Studio 2010. Для решения уравнений в программе использован ме-

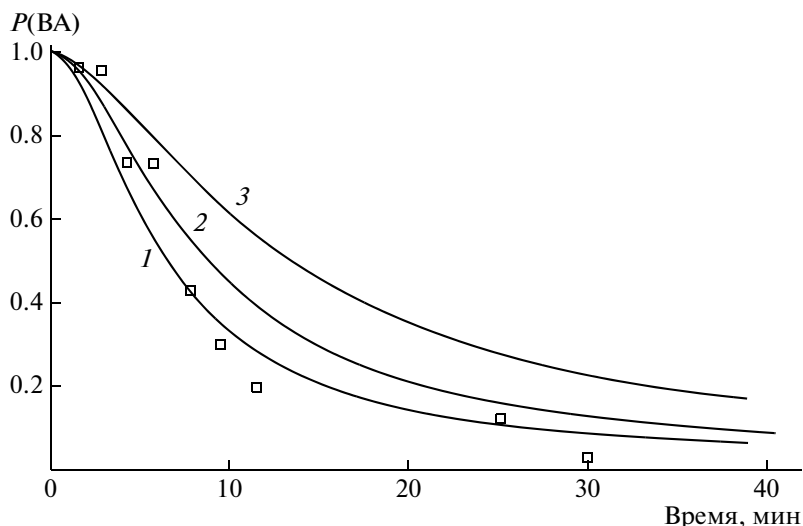


Рис. 3. Кинетика щелочного гидролиза ПВА в смеси ацетон–вода при 30°C. $[ПВА]_0 = [NaOH]_0 = 0.058$ моль/л. Точки – данные ЯМР, кривые – расчет доли звеньев ВА в сополимере для модели эффекта соседа при $k_0 : k_1 : k_2 = 1 : 90 : 180$ (1), $1 : 50 : 100$ (2) и $1 : 20 : 40$ (3).

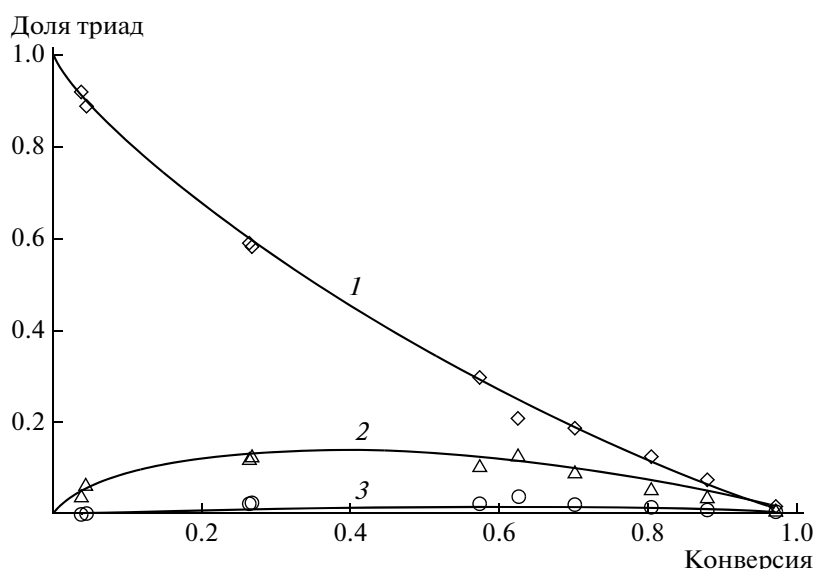


Рис. 4. Зависимость долей ВА-центрированных триад \overline{BABABA} (1), $\overline{BABABC^*}$ (2) и $\overline{BCBABBC}$ (3) от конверсии по данным ЯМР (точки) и согласно расчетам по модели эффекта соседа при $k_0 : k_1 : k_2 = 1 : 20 : 40$ (кривые).

тод Рунге–Кутта четвертого порядка, для построения графиков – библиотека ZedGraph.dll [20].

Программа выдает зависимости долей ВА-центрированных триад ψ_0, ψ_1, ψ_2 от времени или конверсии. Просуммировав эти доли, можно построить кинетическую кривую (рис. 3). Видно, что зависимости состава сополимера $P(VA)$ от времени при соотношении констант $k_0 : k_1 : k_2 = 1 : 50 : 100, 1 : 90 : 180$ и $1 : 20 : 40$ и $k_0[NaOH]_0 = 2.81 \times 10^{-4} \text{ с}^{-1}$ заметно отклоняются от экспериментальных данных. Можно лишь приближенно

оценить весьма значительное ускорение реакции: в терминах эффекта соседних звеньев отношения k_1/k_0 и k_2/k_0 составляют порядка 10^2 , как и в работе [10].

Изменение триадного состава цепей, напротив, хорошо описывается одним соотношением констант в очень широком диапазоне конверсии 3.7 – 97% (рис. 4). С помощью программы оптимизации варьировали параметр $p = k_1/k_0$ в пределах 10–30 при фиксированном $q = k_2/k_0 = 2p$ и нашли, что наименьшее значение суммы квадратов

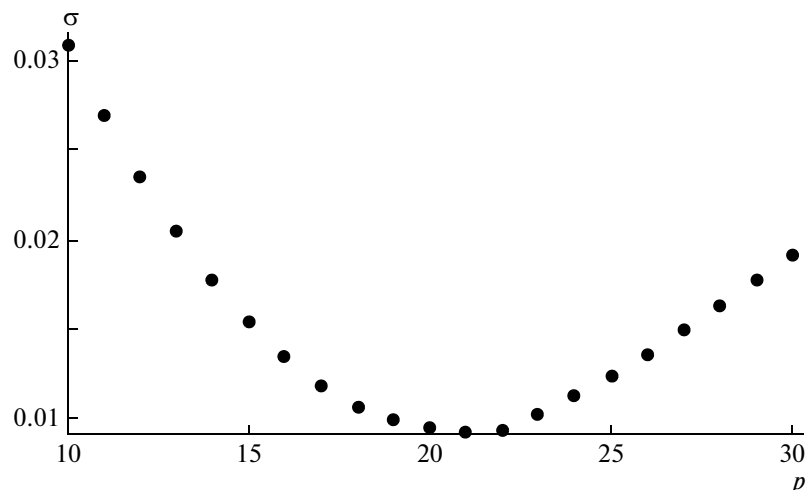


Рис. 5. Влияние варьирования параметра $p = k_1/k_0$ на сумму квадратов отклонений σ расчетных величин доли ВА-центрированных триад от экспериментальных данных. Минимальное значение $\sigma = 0.0092$ достигается при $p = 21$, $q = 42$.

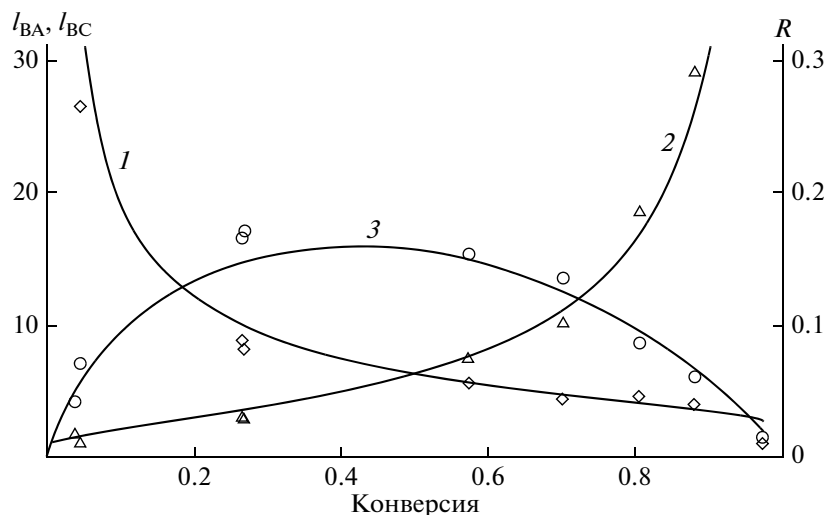


Рис. 6. Зависимости средней длины блоков l_{BA} (1), l_{BC} (2) и вероятности границы между блоками R (3) от конверсии по данным ЯМР (точки) и согласно расчетам для модели эффекта соседа при $k_0 : k_1 : k_2 = 1 : 20 : 40$ (кривые).

отклонений расчетных величин $\sigma \sim 10^{-2}$ достигается при $p = 21$, $q = 42$ (рис. 5).

Вероятность границы R между блоками ВА и ВС и средняя длина этих блоков l_{BA} , l_{BC} в приближении бесконечной цепи могут быть рассчитаны исходя из долей триад:

$$R = \psi_1 + 2\psi_2$$

$$l_{BA} = \frac{\psi_0 + \psi_1 + \psi_2}{\psi_1/2 + \psi_2}, \quad l_{BC} = \frac{1 - \psi_0 - \psi_1 - \psi_2}{\psi_1/2 + \psi_2}$$

Как видно на рис. 6, результаты расчетов этих параметров строения цепи с использованием модели эффекта соседа при $k_0 : k_1 : k_2 = 1 : 20 : 40$ также хорошо согласуются с расчетами непосред-

ственно по данным ЯМР, представленным в таблице.

Полученные результаты подтверждают нашу гипотезу о том, что влияние конформационных факторов на реакционную способность звеньев ВА не зависит от природы их соседних звеньев, так что соотношения констант скорости не изменяются с конверсией. Иными словами, строение цепи мультиблок-сополимеров ВА–ВС, формируемой в ходе гидролиза ПВА, подчиняется статистике, характерной для полимераналогичной реакции с эффектом соседа, являющейся марковским процессом с локально взаимодействующими компонентами [21]. Для таких сополимеров можно рассчитывать распределение по длине

блоков с помощью соответствующих уравнений [17] или компьютерного моделирования методом Монте-Карло [5, 17].

Отметим также, что основной вклад в ускорение гидролиза вносит эффект соседа ($k_1 : k_0 = 20$), но в несколько раз повышает скорость реакции и конформационный эффект, обусловленный взаимодействием макромолекул с растворителем (рис. 3). В результате общая кинетика гидролиза ПВА не описывается в рамках модели эффекта соседа.

Данные о статистике цепей мультиблок-сополимеров могут быть использованы для установления связи с их свойствами. В частности, предполагается провести сравнительное исследование кристалличности и механических свойств сополимеров ВА–ВС блочного строения, синтезированных в настоящей работе, и полностью случайных сополимеров ВА–ВС, полученных путем ацетилирования ПВС.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. von der Heydt A., Müller M., Zippelius A. // Phys. Rev E. 2011. V. 83. № 5. P. 051131.
2. Steinmüller B., Müller M., Hambrecht K.R., Smith G.D., Bedrov D. // Macromolecules. 2012. V. 45. № 2. P. 1107.
3. Eitouni H.B., Rappl T.J., Gomez E.D., Balsara N.P., Qi S., Chakraborty A.K., Fréchet J.M.J., Pople J.A. // Macromolecules. 2004. V. 37. № 23. P. 8487.
4. Гаврилов А.А., Кудрявцев Я.В., Халатур П.Г., Чертович А.В. // Высокомолек. соед. А. 2011. V. 53. № 9. P. 1582.
5. Litmanovich A.D., Podbelskiy V.V., Kudryavtsev Y.V. // Macromol. Theory Simul. 2010. V. 19. № 5. P. 269.
6. Litmanovich A.D., Kudryavtsev Y.V., Kriksin Y.A., Kononenko O.A. // Macromol. Theory Simul. 2003. V. 12. № 1. P.11.
7. Ahmed I., Pritchard J.G. // Polymer. 1979. V. 20. № 12. P. 1492.
8. Joshi D.P., Pritchard J.G. // Polymer. 1978. V. 19. № 4. P. 427.
9. Tubbs R.K. // J. Polym. Sci. A-1. 1966. V. 4. № 3. P. 623.
10. Sakurada I. // Pure Appl. Chem. 1968. V. 16. № 2–3. P. 263.
11. Arranz F., Ashraf-Tahir M. // Rev. Plast. Mod. 1969. V. 20. № 160. P. 781.
12. Keller J.B. // J. Chem. Phys. 1962. V. 37. № 11. P. 2584.
13. Moritani T., Fujiwara Y. // Macromolecules. 1977. V. 10. № 3. P. 532.
14. Turska E., Jantas R. // J. Polym. Sci., Polym. Symp. 1974. V. 47. P. 359.
15. van der Velden G., Beulen J. // Macromolecules. 1982. V. 15. № 4. P. 1071.
16. Yudin I.K., Nikolaenko G.L., Kosov V.I., Agayan V.A., Anisimov M.A., Sengers J.V. // Int. J. Thermophys. 1997. V. 18. № 5. P. 1237.
17. Платэ Н.А., Литманович А.Д., Ноа О.В. Макромолекулярные реакции. М.: Химия, 1977.
18. Fujii K., Ukida J., Matsumoto M. // J. Polym. Sci. B. 1963. V. 1. № 12. P. 687.
19. Kudryavtsev Y.V., Litmanovich A.D., Platé N.A. // Macromolecules. 1998. V. 31. № 14. P. 4642.
20. <http://zedgraph.org/>
21. Мутюшин Л.Г. // Пробл. передачи информ. 1973. Т. 9. № 2. С. 81.