

# ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Том (A) IX

№ 12

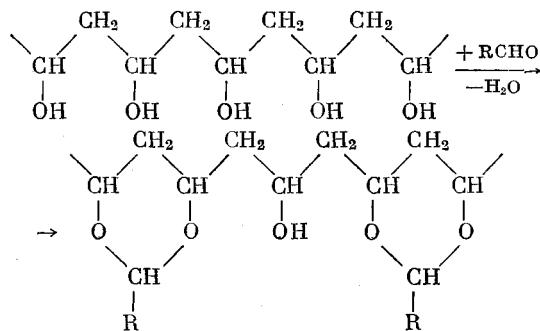
1967

УДК 678.01:54

## ВЛИЯНИЕ ОБРАЗОВАНИЯ УЕДИНЕННЫХ ГРУПП НА КИНЕТИКУ ПОПАРНОГО ЗАМЕЩЕНИЯ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ ГРУПП ЛИНЕЙНЫХ ПОЛИМЕРОВ

*И. Н. Влодавец*

Реакции, приводящие к замещению функциональных групп линейных полимеров, широко используются для синтеза новых высокомолекулярных соединений. Замещению нередко подвергаются практически одновременно две смежные функциональные группы полимера. Примером является реакция ацетилирования поливинилового спирта [1]:



Флори [2] обратил внимание на то, что при подобных практически необратимых процессах некоторая доля функциональных групп в ходе реакции становится уединенными и не участвует в реакции замещения. Согласно расчетам Флори, в том случае, когда функциональные группы в цепи правильно чередуются по типу «голова к хвосту», доля общего числа функциональных групп, остающаяся незамещенной по окончании реакции, равна  $\beta_\infty = e^{-2} = 0,1353$ , и наибольшая достижимая степень замещения не может превышать значения  $\alpha_\infty = 1 - e^{-2} = 0,8647$ .

Образование уединенных групп должно существенным образом сказываться на кинетике соответствующих процессов и должно учитываться при выборе оптимальных условий их проведения.

Проанализируем процесс образования уединенных групп в системе, состоящей вначале из  $N_m^0$  линейных молекул полимера, каждая из которых содержит  $m$  функциональных групп, способных к попарному замещению. Будем считать, что  $N_m^0$  — большое число ( $N_m^0 \gg 1$ ), и что вероятность замещения любой пары соседних функциональных групп не зависит от положения этих групп в цепи (их расстояния от конца цепи) и от общего числа групп, уже подвергшихся замещению.

При замещении цепи разбиваются на более короткие отрезки, и через некоторое время система оказывается состоящей из  $N_1$  уединенных групп,  $N_2$  отрезков (цепей) по 2 группы, ...,  $N_n$  цепей по  $n$  групп, ...,  $N_m$  цепей по  $m$  групп.

Замещение пары функциональных групп в цепи, состоящей из  $n$  групп, может быть осуществлено  $n - 1$  способом.  $N_n$  цепей по  $n$  группам могут быть

замещены  $N_n(n - 1)$  способом, а в системе, состоящей из  $\sum_{n=1}^{n=m} N_n$  цепей с числом групп от 1 до  $m$  число возможных способов замещения равно  $\sum_{n=1}^{n=m} N_n(n - 1)$ .

Вероятность того, что очередное замещение произойдет в цепи, состоящей из  $n$  групп, равна

$$N_n(n - 1) \left| \sum_{n=1}^{n=m} N_n(n - 1) \right.$$

Если в системе произойдет некоторое число замещений  $dP$ , достаточно большое, чтобы оправдывались статистические закономерности, но в то же время достаточно малое по сравнению с общим числом функциональных групп ( $1 \leq dP \leq N_m m$ ), то число цепей из  $n$  групп ( $N_n$ ) уменьшится; приращение этого числа выражается величиной

$$(dN_n)_1 = -N_n(n - 1) dP \left| \sum_{n=1}^{n=m} N_n(n - 1) \right.$$

Но число  $N_n$  может возрасти в результате замещения цепей, содержащих  $r$  функциональных групп ( $n + 2 \leq r \leq m$ ).

Вероятность того, что замещению подвергнется цепь из  $r$  групп, равна

$$N_r(r - 1) \left| \sum_{n=1}^{n=m} N_n(n - 1) \right.$$

Вероятность того, что это замещение приведет к образованию цепи из  $n$  групп, равна  $2 / (r - 1)$ ; замещение цепи из  $r$  групп может осуществляться  $r - 1$  способом; при осуществлении всех  $r - 1$  способов возникают 2 цепи из  $n$  групп ( $n \leq r - 2$ ).

Таким образом, вероятность образования цепи из  $n$  групп в результате замещения цепи из  $r$  групп равна

$$\frac{2}{r - 1} \cdot \frac{N_r(r - 1)}{\sum_{n=1}^{n=m} N_n(n - 1)} = \frac{2N_r}{\sum_{n=1}^{n=m} N_n(n - 1)}.$$

Возрастание  $N_n$  (числа цепей из  $n$  групп) в результате  $dP$  замещений в системе равно

$$(dN_n)_2 = 2 \sum_{r=n+2}^{r=m} N_r dP \left| \sum_{n=1}^{n=m} N_n(n - 1) \right.$$

Общее приращение числа цепей  $N_n$  в результате  $dP$  замещений равно  $dN_n = (dN_n)_1 + (dN_n)_2$ , т. е.,

$$dN_n = \frac{2 \sum_{r=n+2}^{r=m} N_r dP}{\sum_{n=1}^{n=m} N_n(n - 1)} - \frac{N_n(n - 1) dP}{\sum_{n=1}^{n=m} N_n(n - 1)}. \quad (1)$$

Совокупность таких выражений для всех  $dN_n$  со значениями от  $n = 1$  до  $n = m$  образует систему дифференциальных уравнений. Используя одно из них

$$dN_m = - \frac{N_m(m-1)dP}{\sum_{n=1}^m N_n(n-1)}, \quad (2)$$

и деля на него почленно все остальные, можно избавиться от переменной  $P$  и привести эту систему к следующему виду:

$$\frac{dN_{m-2}}{dN_m} = \frac{(m-3)N_{m-2} - 2N_m}{(m-1)N_m}$$

.....

$$\frac{dN_n}{dN_m} = \frac{(n-1)N_n - 2 \sum_{r=n+2}^{r=m} N_r}{(m-1)N_m} \quad (1 \leq n \leq m-2) \quad (3)$$

.....

$$\frac{dN_1}{dN_m} = \frac{-2 \sum_{r=3}^{r=m} N_r}{(m-1)N_m}$$

Вводя переменную  $\gamma = (N_m / N_m^0)^{1/(m-1)}$ , можно найти решение системы (3), удовлетворяющее начальным условиям  $N_m = N_m^0$ ,  $N_n = 0$  ( $1 \leq n \leq m-1$ ) в виде следующих функций от  $\gamma$ :

$$N_m = N_m^0 \sum_{s=0}^{s=m-n} f(s) F(m-n-s) \gamma^{n+s-1}, \quad (4)$$

где

$$f(s) = \frac{2^{s-2}(s-1)(s-4)}{s!}, \quad (5)$$

$$F(u) = \sum_{k=0}^{h=u} \frac{(-2)^k (u-k+1)}{k!} \quad (6)$$

( $k \geq 0, s \geq 0, u \geq 0$  — целые числа).

К моменту времени, характеризующемуся определенным значением переменной  $\gamma$ , уединенные функциональные группы составят следующую долю общего начального числа функциональных групп:

$$\beta = \frac{N_1}{m N_m} = \frac{1}{m} \sum_{s=0}^{s=m-1} f(s) F(m-s-1) v_s^s \quad (7)$$

а степень замещения  $\alpha$  (доля общего начального числа функциональных групп, подвергшаяся замещению) может быть определена из следующего выражения для доли начального числа группы, оставшейся незамещенной к данному моменту:

$$1 - \alpha = \frac{\sum_{n=1}^{n=m} n N_n}{m N_m^0} = \frac{1}{m} \sum_{n=1}^{n=m} \left\{ n \sum_{s=0}^{s=m-n} f(s) F(m-n-s) Y^{n+s-1} \right\}. \quad (8)$$

Это выражение может быть записано также следующим образом:

$$1 - \alpha = \frac{1}{m} \sum_{s=0}^{s=m-1} F(m-s-1) \varphi(s) \gamma^s, \quad (9)$$

где

$$\varphi(s) = \sum_{i=0}^{i=s} (s+1-i) f(i). \quad (10)$$

Задаваясь различными значениями переменной  $\gamma$ , которая в ходе реакции убывает от 1 до 0, можно вычислить соответствующие им значения  $\alpha$  и  $\beta$  и, таким образом, установить зависимость между ними, которая может быть использована для введения соответствующих поправок в кинетические уравнения.

Эти результаты могут быть применены к коротким цепным молекулам, содержащим небольшое число функциональных групп  $m$ . Вычисления необходимо проводить по формулам (7) и (9), пользуясь точными значениями  $F(u)$ , приведенными в таблице.

Значения  $f(s)$ ,  $\varphi(s)$  и  $F(u)$

$(u)$	$f(s)$	$\varphi(s)$	$F(u)$	$s(u)$	$f(s)$	$\varphi(s)$	$F(u)$
0	1,00000000	1,00000000	1,00000000	8	0,04444444	0,00634920	1,48888889
1	0,00000000	2,00000000	0,00000000	9	0,01410935	0,00141093	1,62398589
2	-1,00000000	2,00000000	1,00000000	10	0,00380952	0,00028218	1,75936507
3	-0,66666667	1,33333333	0,66666667	11	0,00089787	0,00005130	1,89469296
4	0,00000000	0,66666667	1,00000000	12	0,00018812	0,00000854	2,03002939
5	0,26666667	0,26666667	1,06666667	13	0,00003552	0,00000130	2,16536516
6	0,22222222	0,03888889	1,22222222	14	0,00000610	0,00000016	2,30070112
7	0,11428571	0,02539682	1,35238095	15	0,00000096	0,00000002	2,43603705

При достаточно больших значениях  $u$  (практически при  $u > 15$ ) с большой точностью выполняется соотношение

$$F(u) = (u+3)e^{-2}, \quad (11)$$

и вычисления можно проводить по следующим приближенным формулам:

$$1 - \alpha \approx e^{-2} \sum_{s=0}^{s=m-1} \varphi(s) \left[ 1 - \frac{(s-2)}{m} \right] \gamma^s, \quad (12)$$

$$\beta \approx e^{-2} \sum_{s=0}^{s=m-1} f(s) \left[ 1 - \frac{(s-2)}{m} \right] \gamma^s. \quad (13)$$

Наконец, для макромолекул высокополимеров (большие значения  $m$ ) в формулах (12) и (13) можно пренебречь при малых значениях  $s$  величиной  $(s-2)/m$ , а при больших значениях  $s$  — величинами  $f(s)$  и  $\varphi(s)$ . Поэтому достаточно точными оказываются соотношения:

$$1 - \alpha = e^{-2} \sum_{s=0}^{s=m-1} \varphi(s) \gamma^s, \quad (14)$$

$$\beta = e^{-2} \sum_{s=0}^{s=m-1} f(s) \gamma^s. \quad (15)$$

Воспользовавшись следующими преобразованиями:

$$\sum_{s=0}^{s=m-1} \gamma^s \varphi(s) = \sum_{s=0}^{s=m-1} \left\{ \gamma^s \sum_{i=0}^{i=s} (s+1-i)f(i) \right\} = \frac{1}{(1-\gamma)^2} \sum_{s=0}^{s=m-1} \gamma^s f(s) \quad (16)$$

и

$$\sum_{s=0}^{s=m-1} \gamma^s f(s) = \sum_{s=0}^{s=m-1} \frac{\gamma^{2s-2}(s-1)(s-4)}{s!} = (1-\gamma)^2 e^{2\gamma}, \quad (17)$$

справедливыми при больших значениях  $m$ , можно выразить  $\alpha$  и  $\beta$  в виде элементарных функций от  $\gamma$ :

$$\beta = (1-\gamma)^2 e^{2(1-\gamma)}, \quad (18)$$

$$1 - \alpha = e^{2(1-\gamma)}. \quad (19)$$

Отсюда вытекает следующее соотношение между  $\alpha$  и  $\beta$ , справедливое для макромолекул с большим коэффициентом полимеризации:

$$\beta = \frac{1-\alpha}{4} \ln^2(1-\alpha). \quad (20)$$

Графически эта зависимость представлена на рисунке. Легко убедиться, что условие полного завершения реакции ( $\alpha_\infty + \beta_\infty = 1$ ) при подстановке в уравнение (20) приводит к предельным значениям  $\alpha_\infty = 1 - e^{-2} = 0,864665$  и  $\beta_\infty = e^{-2} = 0,135335$ , найденным Флори [2].

При выводе предполагалось, что коэффициент полимеризации у всех исходных макромолекул одинаков. Если система содержит молекулы, значительно различающиеся по начальной длине цепи  $m$ , аналогичные вычисления должны быть проведены для каждого сорта молекул отдельно, и полученные значения  $\alpha(\gamma)$  и  $\beta(\gamma)$  суммированы с учетом статистического веса каждой фракции. Для полимеров, не содержащих фракций с очень низким молекулярным весом, уравнение (20) должно сохранять справедливость.

Найденная зависимость позволяет учесть влияние образования уединенных групп на кинетику реакций попарного замещения функциональных групп при любых механизмах и любых кинетических особенностях конкретных реакций.

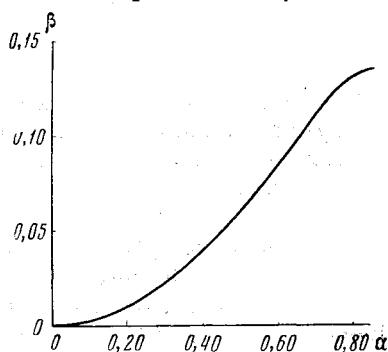
Скорость таких реакций можно выразить уравнениями, отображающими зависимость скорости возрастания степени замещения  $da/dt$  от концентрации реакционноспособных функциональных групп  $c_p$  и от концентраций остальных веществ, участвующих в реакции  $c_i$ :

$$\frac{da}{dt} = \Phi(c_i, c_p). \quad (21)$$

Действующая концентрация реакционноспособных функциональных групп  $c_p$  обычно (без учета образования уединенных групп) принимается равной  $c_p = c_p^0(1-\alpha)$ , где  $c_p^0$  — начальная концентрация функциональных групп.

Учет образования уединенных групп приводит к выражению:

$$c_p = c_p^0(1-\alpha-\beta) = c_p^0(1-\alpha) \left[ 1 - \frac{1}{4} \ln^2(1-\alpha) \right]. \quad (22)$$



Зависимость доли функциональных групп  $\beta$ , уединяющихся в процессе попарного замещения, от общей степени замещения  $\alpha$

Концентрации остальных веществ, участвующих в реакции ( $c_i$ ), являются функциями только действительной степени замещения  $\alpha$  и не зависят от величины  $\beta$ .

Решение кинетических уравнений вида

$$\frac{d\alpha}{dt} = \Phi \left\{ c_i(\alpha), c_p^0(1-\alpha) \left[ 1 - \frac{1}{4} \ln^2(1-\alpha) \right] \right\} \quad (23)$$

дает возможность найти степень замещения  $\alpha$  и долю групп, сделавшихся уединенными,  $\beta$  как явные функции времени. В некоторых случаях эти решения элементарны; чаще, однако, приходится прибегать к вычислению некоторых специальных функций.

### Выводы

1. При рассмотрении кинетики попарного замещения функциональных групп линейных полимеров необходимо учитывать, что действующая концентрация функциональных групп убывает не только в результате возрастания степени замещения  $\alpha$ , но и в результате возрастания доли  $\beta$  функциональных групп, делающихся уединенными.

2. Анализ процесса образования уединенных групп показывает, что, если вероятность замещения пары соседних функциональных групп не зависит от положения этих групп в цепи и от общего числа групп, уже подвергшихся замещению, то, при наличии достаточно большого числа функциональных групп в молекуле линейного полимера, зависимость  $\beta$  от  $\alpha$  выражается соотношением

$$\beta = \frac{1-\alpha}{4} \ln^2(1-\alpha).$$

3. В случае коротких цепных молекул с небольшим числом функциональных групп величины  $\alpha$  и  $\beta$  могут быть выражены полиномами, представляющими собой сумму степенных функций вспомогательной переменной  $\gamma$ , меняющейся в процессе реакции от 1 до 0. Значения величин, необходимых для вычисления коэффициентов этих полиномов, табулированы.

Институт физической химии  
АН СССР

Поступила в редакцию  
11 I 1967

### ЛИТЕРАТУРА

1. Г. Н. Кормановская, И. Н. Владавец, Изв. АН СССР, серия химич., 1964, 1748.
2. P. J. Flory, J. Amer. Chem. Soc., 61, 1518, 1939.

## EFFECT OF RISING OF LONELY GROUPS ON KINETICS OF PAIR SUBSTITUTION OF FUNCTIONAL GROUPS OF LINEAR POLYMERS

I. N. Vladavets

### Summary

At treatment of kinetics of pair substitution of functional groups of linear polymers one has to take into account concentration of the groups decrease not only due to growth of substitution degree ( $\alpha$ ) but as result of growth of lonely groups share ( $\beta$ ). The calculated dependence of  $\beta$  on  $\alpha$  is expressed by  $\beta = \frac{1-\alpha}{4} \ln^2(1-\alpha)$ . In similar way the dependences accounting for limited number of functional groups in linear chains have been found.