

ЛИТЕРАТУРА

1. P. J. Flory, J. Amer. Chem. Soc., 63, 3083, 1941.
2. М. Гордон, Труды Международной конференции по каучуку и резине, «Химия», 1971, стр. 23.
3. W. H. Stockmayer, Advancing Fronts in Chemistry, N. Y., 1945, ch. 6.
4. F. P. Price, J. H. Gibbs, B. H. Zimm, J. Phys. Chem., 62, 972, 977, 979, 1958.
5. R. W. Kilb, J. Phys. Chem., 62, 969, 1958.
6. R. A. H. Strecker, D. M. French, J. Appl. Polymer Sci., 12, 1697, 1968.
7. R. A. Андрианов, В. Н. Емельянов, Высокомолек. соед., А9, 1005, 1967; А13, 1230, 1971.
8. Н. П. Апухтина, Л. В. Мозжухина, Ю. Л. Морозов, Производство и применение уретановых эластомеров, ЦНИИТЭНефтехим, 1969.
9. Е. В. Салтанова, И. М. Тункель, А. С. Лыкин, Л. П. Семенова, Каучук и резина, 1974, № 6, 10.
10. В. И. Валуев, Р. А. Шляхтер, Высокомолек. соед., Б12, 251, 1970.

УДК 541(64+127):542.954

КИНЕТИКА ПОЛИКОНДЕНСАЦИОННЫХ ПРОЦЕССОВ

В. И. Иржак

Наиболее распространенным параметром при описании поликонденсационных процессов является глубина превращения α , имеющая смысл вероятности того, что данная функциональная группа прореагировала. Это связано с тем, что статистический подход оказался самым эффективным [1, 2]. Действительно, детальное описание кинетики поликонденсационного процесса в достаточно сложном случае требует решения очень сложных дифференциальных уравнений для производящих функций [3]. Кроме того, кинетический метод может быть применен только для описания системы до точки гелеобразования.

Однако временная характеристика процесса все же более удобна в том случае, когда известен детальный его механизм, определены величины констант скоростей отдельных реакций, поскольку установление глубины превращения по каждому из компонентов представляет собой часто весьма сложную экспериментальную задачу.

Вместе с тем кинетическое описание процесса поликонденсации упрощается, если воспользоваться, с одной стороны, результатами статистической теории [2], а с другой — учесть те допущения, которые были сделаны при выводе основных результатов статистической теории.

Поскольку одним из основных параметров поликонденсационного процесса является глубина превращения по функциональным группам, то разумно ввести время в уравнения именно через глубины превращения и использовать уравнения, полученные статистическим методом.

Например, при трифункциональной конденсации точка гелеобразования α_{kp} и выход золь-фракции S' описываются уравнениями [1, 2]

$$\alpha_{kp} = \frac{1}{f-1} = \frac{1}{2}; \quad S = \left(\frac{1-\alpha}{\alpha}\right)^3,$$

где f — функциональность.

Кроме того, кинетику расхода функциональных групп N можно описать уравнением реакции второго порядка

$$\frac{dN}{dt} = -kN^2$$

или в терминах глубины превращения:

$$\alpha = 1 - \frac{N}{N_0}; \quad \frac{d\alpha}{dt} = kN_0(1-\alpha)^2; \quad \alpha = \frac{kN_0 t}{kN_0 t + 1}.$$

Таким образом, критическое время равно

$$t_{kp} = \frac{1}{kN_0}; \quad S = \frac{1}{(kN_0 t)^3}$$

В более сложном случае сополиконденсации мономеров с однотипными функциональными группами и разной функциональности уравнение для точки гелеобразования имеет вид [2]

$$\sum \alpha_{ij}(i-1)h_{i0} = 1,$$

где h_{i0} — мольная доля функциональных групп, относящихся к мономеру i -ой функциональности, α_{ij} — вероятность взаимодействия функциональных групп, принадлежащих i -ому и j -ому мономерам.

Если вероятность того, что данная функциональная группа прореагировала, отождествляется с глубиной превращения по данной группе, то

$$\alpha_{ij} \sim \alpha_i \cdot \alpha_j$$

или с учетом условия [2]

$$\sum_j \alpha_j h_{j0} = \alpha; \quad \alpha_{ij} = \frac{\alpha_i \alpha_j}{\alpha}$$

Таким образом, уравнение для точки гелеобразования принимает вид

$$\frac{\sum \alpha_i^2(i-1)h_{i0}}{\sum \alpha_i h_{i0}} = 1$$

Кинетическая система уравнений расходования функциональных групп

$$\frac{dN_i}{dt} = - N_i \sum_j k_{ij} N_j$$

или в терминах мольных долей

$$\frac{dh_i}{dt} \cdot \frac{1}{\sum_j N_{j0}} = - h_i \sum_j k_{ij} h_j$$

Сделанное при выводе статистических уравнений [2] допущение

$$\alpha_{ij} = \alpha_{ji} = \beta_i \beta_j$$

означает, что

$$k_{ij} = k_{ji} = \gamma_i \cdot \gamma_j$$

Отсюда

$$\frac{dh_i}{dt} \cdot \frac{1}{\sum_j N_{j0}} = - \gamma_i h_i \sum_j \gamma_j h_j$$

$$\frac{dh_i}{dh_j} = \frac{\gamma_i h_i}{\gamma_j h_j}; \quad (1 - \alpha_i)^{1/\gamma_i} = (1 - \alpha_j)^{1/\gamma_j}$$

Таким образом, кинетическое уравнение для глубины превращения принимает вид

$$\frac{da_i}{dt} \cdot \frac{1}{\sum_j N_{j0}} = \gamma_i (1 - a_i) \sum_j \gamma_j b_{j0} (1 - a_i)^{\gamma_j/\gamma_i}$$

Очевидно, что решение этого уравнения аналитически в общем виде невозможно, но для частных случаев — вполне вероятно. Можно также воспользоваться численным методом, поскольку, как было оговорено, величины кинетических констант известны. Если же все константы одинаковы, то, как легко видеть, уравнение сводится к тривиальному случаю уравнения реакции второго порядка

$$\frac{da_i}{dt} \cdot \frac{1}{\sum_j N_{j0}} = k (1 - a_i)^2,$$

а величина α_i — к α .

Рассмотрим теперь сополиконденсацию мономеров А и В произвольной функциональности с разноименными функциональными группами а и б. Условие гелеообразования для этого случая [2]

$$\sum a_{a_i b_j}^2 (i-1) a_{i0} (j-1) b_{j0} = 1,$$

где $\alpha_{a_i b_j}$ — вероятность взаимодействия функциональной группы типа а, относящейся к i -функциональному мономеру, с функциональной группой типа б, относящейся к j -функциональному мономеру.

Как и в предыдущем случае,

$$a_{a_i b_j} = a_{a_i} a_{b_j}; \quad k_{a_i b_j} = \gamma_{a_i} \gamma_{b_j}$$

Кинетическая система уравнений расходования функциональных групп

$$\begin{aligned} \frac{da_i}{dt} \cdot \frac{1}{\sum_j A_{j0}} &= - \gamma_{a_i} a_i \sum_j \gamma_{b_j} b_j \\ \frac{db_i}{dt} \cdot \frac{1}{\sum_j B_{j0}} &= - \gamma_{b_i} b_i \sum_j \gamma_{a_j} a_j \end{aligned}$$

(a_{i0}, a_i, b_{i0}, b_i — мольные доли соответствующих функциональных групп, начальные и в данный момент времени).

Отсюда следует

$$\begin{aligned} \frac{da_i}{da_j} &= \frac{\gamma_{a_i} a_i}{\gamma_{a_j} a_j}; \quad \frac{db_i}{db_j} = \frac{\gamma_{b_i} b_i}{\gamma_{b_j} b_j} \\ (1 - a_{a_i})^{1/\gamma_{a_i}} &= (1 - a_{a_j})^{1/\gamma_{a_j}}; \quad (1 - a_{b_i})^{1/\gamma_{b_i}} = (1 - a_{b_j})^{1/\gamma_{b_j}} \end{aligned}$$

И окончательно

$$\begin{aligned} \frac{d \ln (1 - a_{a_i})}{dt} &= - \gamma_{a_i} \sum_j A_{j0} \sum_j \gamma_{b_j} b_{j0} (1 - a_{b_i})^{\gamma_{b_j}/\gamma_{b_i}} \\ \frac{d \ln (1 - a_{b_i})}{dt} &= - \gamma_{b_i} \sum_j B_{j0} \sum_j \gamma_{a_j} a_{j0} (1 - a_{a_i})^{\gamma_{a_j}/\gamma_{a_i}} \end{aligned}$$

Очевидно, что и в этом случае система уравнений поддается решению или в некоторых частных случаях, или численным способом.

Но в любом случае через приведенные уравнения время вводится простым способом в полученные статистическим способом зависимости характеристик поликонденсационной системы от глубины превращения.

Институт химической физики
АН СССР

Поступила в редакцию
2 XI 1973

ЛИТЕРАТУРА

1. P. J. Flory, Principles of Polymer Chemistry, N. Y., 1953.
2. В. И. Иржак, Высокомолек. соед., A17, № 3, 1975.
3. Л. М. Письмен, С. И. Кучанов, Высокомолек. соед., A13, 791, 1971.

УДК 541.64:621.3.011.5

ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА РАСТВОРОВ ПОЛИ-S-КАРБОБЕНЗОКСИМЕТИЛ-L-ЦИСТЕИНА

В. И. Фролов

В дополнение к ранее исследованным свойствам растворов поли-S-карбобензоксиметил-L-цистеина (ПКБМЦ) [1—4] в данной работе изучена диэлектрическая проницаемость растворов указанного синтетического полипептида.

Образцы ПКБМЦ различной степени полимеризации синтезированы Митиным и Калихевичем [3, 4]. ПКБМЦ растворяли в дихлоруксусной кислоте (ДХУК), а затем добавляли 1,2-дихлорэтан (ДХЭ), доводя его содержание до необходимого (~95,5 или 84% соответственно). Весовая доля w_2 ПКБМЦ в растворе не превышала 0,01. В этих условиях величины удельного статического диэлектрического инкремента $\Delta\epsilon'_0/w_2 = (\epsilon'_0 - \epsilon_\infty')/w_2$ практически не зависели от w_2 . Критическую частоту дисперсии f_{kp} определяли как частоту, при которой диэлектрический инкремент $\Delta\epsilon' = \epsilon' - \epsilon_\infty'$ равен половине своего статического значения (т. е. $\Delta\epsilon' = (\epsilon'_0 - \epsilon_\infty')/2$). При используемых w_2 величины f_{kp} практически не отличались от полученных экстраполяции к бесконечному разбавлению. Измерения выполняли при 20° в термостатируемой ячейке цилиндрического типа, которую с помощью 75-омного разъема подключали непосредственно к измерительному мосту. Паразитный эффект при электродной поляризации, существенный при частотах ниже 30—40 кГц, и влияние последовательной индуктивности вводов ячейки при частотах выше 1—2 МГц учитывали с помощью метода [5].

Для всех исследованных растворов измеренная при переменном токе проводимость G велика и слабо зависит от частоты, т. е. в данном случае она определяется в основном величиной сквозной омической проводимости G_0 , а релаксационный вклад сравнительно мал. Сквозная удельная проводимость растворов достигала $5 \cdot 10^{-6} \text{ ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$.

В используемом диапазоне частот растворы ПКБМЦ как в β -, так и в клубкообразной форме обнаруживают единственную область диэлектрической дисперсии, которая характеризуется зависимостью величин $\Delta\epsilon'_0/w_2$ и f_{kp} от M .

Из сравнения кривых 1 и 2 (рис. 1) следует, что при образовании внутримолекулярной β -структурь величина $\Delta\epsilon'_0/w_2$ убывает, а f_{kp} возрастает. Последнее не может быть объяснено уменьшением вязкости растворителя η_0 (различие составляет ~10%, $\eta_0 = 1,38$ и $1,25 \text{ cP}$ соответственно). Аналогичная картина имеет место для двух других образцов.

Из рис. 2 следует убывание f_{kp} и возрастание $\Delta\epsilon'_0/w_2$ растворов при увеличении молекулярного веса синтетических полипептидов (СП). На рис. 3 приведены теоретические зависимости f_{kp} от M (в двойном логарифмическом масштабе) для модели сплюснутого эллипсоида вращения. Результаты суммированы в таблице, в которой также приведены соответствующие