

## «ЭФФЕКТ СОСЕДА» В ОБРАТИМЫХ И НЕОБРАТИМЫХ РЕАКЦИЯХ МАКРОМОЛЕКУЛ

*Э. Ф. Вайнштейн, А. л. А. л. Берлин, С. Г. Энтелис*

Под «эффектом соседа» в полимераналогичных реакциях обычно понимается изменение реакционной способности (константы скорости) реагирующей группы после превращения соседних групп. Подробно этот вопрос обсуждается в работах [1, 2].

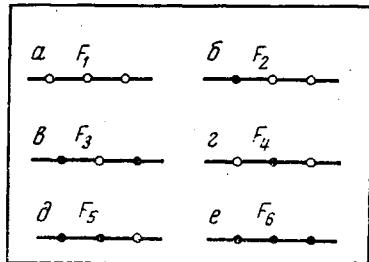


Рис. 1

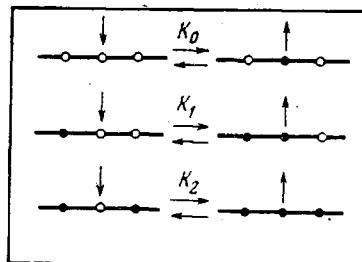


Рис. 2

Рис. 1. Свободные энергии центрального звена триады; буквенные обозначения соответствуют типам звеньев; черные точки — прореагировавшие; светлые — непрореагировавшие звенья

Рис. 2. Описанная в литературе схема процесса для равновесных реакций; стрелки — направление реакции

По-видимому, в более общем виде следует рассматривать влияние соседних групп на состояние (свободную энергию  $E$ ) и реакционную способность группы. Наиболее простым случаем, рассмотрением которого мы и

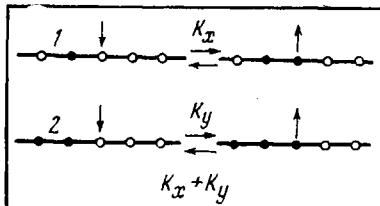


Рис. 3. Схема реакции с одним прореагировавшим соседом

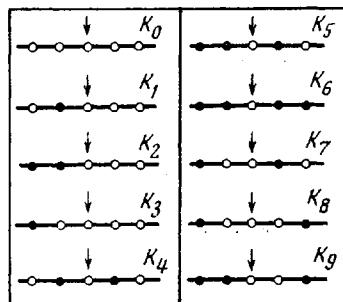


Рис. 4. Различные константы равновесия (скорости) для общего случая ближайшего «эффекта соседа»

ограничимся, является влияние двух (справа и слева) ближайших соседей. Будем при этом считать, что влияние соседа справа и слева идентично (что в общем виде, да и во многих конкретных случаях заведомо неверно).

Рассмотрим свободные энергии центрального звена триад (рис. 1), предполагая, что в звене присутствует один реакционный центр. Тогда при любых значениях свободных энергий нельзя ограничиться введением трех констант равновесия (рис. 2), так как, например, в результате реак-

ций, приведенных на рис. 3, меняется не только состояние центрального реагирующего звена, но и состояние соседних звеньев.

В частности, в реакции 1 (рис. 3) из одного звена типа  $r$  (рис. 1) получается два звена типа  $g$ , а в реакции 2 (рис. 3) из одного звена типа  $a$  получается одно звено типа  $e$  (рис. 1). Поэтому и соответствующие константы равновесия  $K_x$  и  $K_y$  могут не совпадать. Продемонстрированный выше пример показывает необходимость при введении констант равновесия рассматривать пентады, хотя при этом учитывается влияние только двух ближайших соседних звеньев (т. е. триады) на состояние (свободную энергию) центрального звена в триаде (рис. 1). В этом случае необходимо рассматривать 10 констант равновесия (рис. 4), из которых лишь четыре являются независимыми: например  $K_0$ ,  $K_1$ ,  $K_2$  и  $K_3$ , а остальные могут быть выражены через них следующим образом:

$$K_4 = K_1 K_2 / K_3; \quad K_5 = K_2^2 / K_3; \quad K_6 = K_2^3 / K_3 K_1.$$

$$K_7 = K_1 K_3 / K_0; \quad K_8 = K_3^2 / K_0; \quad K_9 = K_3 K_2 / K_0.$$

Соотношения между константами могут быть получены из выражений их через свободные энергии  $F_1$  —  $F_6$ .

- $RT \ln K_0 = 3F_1 - F_4 - 2F_2$
- $RT \ln K_1 = F_4 + F_1 - 2F_5$
- $RT \ln K_2 = F_1 - F_6$
- $RT \ln K_3 = 2F_1 - F_3 - F_4$
- $RT \ln K_4 = F_3 + 2F_4 - 2F_5 - F_6$
- $RT \ln K_5 = F_3 + F_4 - 2F_6$
- $RT \ln K_6 = 2F_5 + F_3 - F_6$
- $RT \ln K_7 = F_4 + 2F_2 - 2F_5 - F_3$
- $RT \ln K_8 = 2F_2 + F_1 - F_4 - 2F_3$
- $RT \ln K_9 = 2F_2 - F_3 - F_6$ .

Аналогичные выводы могут быть сделаны относительно констант скоростей полимераналогичных реакций, если предполагать влияние ближайшего соседа на исходное и переходное состояния.

Целесообразно рассмотреть, какому частному случаю «эффекта соседа» соответствует обсуждаемая в настоящее время в литературе кинетическая схема (рис. 2), т. е. где границы применимости этого варианта. Обычно вводятся три константы скорости (константы равновесия)  $k_0$ ,  $k_1$  и  $k_4$  (в наших обозначениях) и предполагается, что  $k_3 = k_8 = k_0$ ;  $k_7 = k_9 = k_2 = k_1$ ;  $k_4 = k_5 = k_6$ .

Легко показать, что эти соотношения выполняются при следующих предположениях о величинах свободной энергии:  $F_3 + F_1 = 2F_2$  и  $F_4 + F_6 = 2F_5$ , т. е. при аддитивном характере влияния двух соседних групп как на исходное, так и на конечное (переходное) состояния.

Кроме того, константы  $k_0$ ,  $k_1$  и  $k_4$  не являются независимыми, а между ними в этом случае должно выполняться соотношение  $k_4 k_0 = k_1^2$  (или в общепринятых обозначениях  $k_2 k_0 = k_1^2$  [1]).

Таким образом, существует внутренняя проверка справедливости применяемой модели. Если же такое соотношение между экспериментально найденными константами равновесия не выполняется, то следовательно, нельзя пользоваться такой моделью, хотя, возможно, остаются действующими рамки «ближайшего соседа» в таком общем виде, как это было сформулировано выше.

Для подтверждения этого вывода при рассмотрении химических реакций, по-видимому, необходим дальнейший теоретический анализ и новые экспериментальные данные.

В литературе встречаются как случаи выполнения соотношения, так и нарушения его [1, 2]. По-видимому, аддитивности влияния соседних

групп следует ожидать для индукционных и электростатических взаимодействий, а отклонения от аддитивности — для стерических и анхимерных эффектов.

В заключение отметим некоторые распространенные или возможные другие частные случаи «эффекта ближайшего соседа».

1. Наиболее простой случай — отсутствие влияния соседа ( $F_1 = F_2 = F_3, F_4 = F_5 = F_6$ ). Реакция описывается одной константой равновесия так же, как и реакция низкомолекулярных соединений.

2. Отсутствие влияния на исходное состояние и произвольное влияние на конечное (переходное) ( $F_1 = F_2 = F_3, F_4 = F_5 \neq F_6$ ) или наоборот. Реакция описывается тремя независимыми константами скорости  $k_0, k_1$  и  $k_2$  и следующими соотношениями остальных констант:  $k_0 = k_3 = k_8, k_4 = k_1k_2/k_0; k_5 = k_2^2/k_0; k_6 = k_2^3/k_0k_1; k_1 = k_7, k_9 = k_2$ .

3. Отсутствие влияния на исходное состояние и аддитивное на конечное (переходное) ( $F_1 = F_2 = F_3, R_4 + F_6 = 2F_5$ ) или наоборот. Реакция описывается двумя независимыми константами  $k_0$  и  $k_1$  и следующим соотношением констант:  $k_3 = k_8 = k_0; k_2 = k_7 = k_9 = k_1; k_4 = k_5 = k_6 = k_1^2/k_2$ , т. е. этот случай аналогичен рассмотренному ранее более общему случаю аддитивности влияний на исходное и конечное состояния.

4. Идентичное и аддитивное влияние на исходное и конечное состояния соседних групп,  $F_1 + F_3 = 2F_2, F_4 + F_6 = 2F_5$  и  $F_2 - F_1 = F_5 - F_4$ . Такое приближение широко используется в литературе, а кинетика процесса описывается двумя константами, причем  $k_0 = k_3 = k_8$  и  $k_1 = k_2 = k_4 = k_5 = k_6 = k_7 = k_9$ .

Институт химической  
физики АН СССР

Поступила в редакцию  
10 II 1975

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Н. А. Плато, А. Д. Литманович, Высокомолек. соед., A14, 11, 2503, 1972.
2. А. Д. Литманович, Диссертация, 1973.

УДК 541(64 + 127) : 536.6

#### ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИКИ ОТВЕРЖДЕНИЯ ЭПОКСИДНЫХ СМОЛ С ПОМОЩЬЮ ИЗОТЕРМИЧЕСКОЙ КАЛОРИМЕТРИИ

Г. В. Сафонов, Т. И. Самсонова

Исследование отверждения эпоксидных смол при низких температурах показало [1—3], что в этих условиях происходит неполная конверсия эпоксидных групп. Было показано [3], что такое превращение эпоксидных групп можно объяснить образованием водородных связей между аминогруппами и гидроксилами, образующимися в процессе реакции, в результате чего образуется сетка физических связей, фиксирующая структуру, наряду с химическими связями. Повышение температуры и применение больших, чем стехиометрические, количеств аминных отвердителей увеличивают степень превращения эпоксидных групп и при этом экстремально изменяется степень физического взаимодействия в сетке полимера [4].

Цель настоящей работы — изучение кинетических особенностей процесса отверждения при низких температурах различных типов промышленных эпоксидных смол, отличающихся строением молекулярной цепи и наличием различных функциональных групп.