

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Том (A) XXI

1979

№ 3

УДК 541.64:542.954

ПРИМЕНЕНИЕ ПРИНЦИПА ДЕТАЛЬНОГО РАВНОВЕСИЯ К ПОЛИКОНДЕНСАЦИОННЫМ ПРОЦЕССАМ ПРИ НАЛИЧИИ ЭФФЕКТА ЗАМЕЩЕНИЯ

Брун Е. Б., Кучанов С. И.

На основании термодинамического принципа детального равновесия предложен общий подход к расчету равновесных гомогенных поликонденсационных процессов. Этот подход позволяет количественно описать поликонденсационные системы при наличии эффекта замещения. Общие положения детально проиллюстрированы на примере расчета равновесной гетерополиконденсации. Подробно рассмотрен случай эффекта замещения первого порядка. Показано, что последний не влияет в равновесии на вид молекулярно-массового распределения получающегося полимера, которое остается наиболее вероятным распределением Флори, хотя возможна ситуация, когда для получения высокомолекулярного продукта не требуется стехиометрических соотношений мономеров и полной конверсии функциональных групп.

Применимость развитой к настоящему времени количественной теории поликонденсационных процессов, основные положения которой изложены еще в монографии [1], ограничена в основном системами, в которых выполняется принцип Флори о независимости реакционной способности любой функциональной группы от ее местоположения в молекуле и степени полимеризации последней. Однако накопившийся к настоящему времени экспериментальный материал показывает [2–6], что этот принцип выполняется далеко не всегда. Одной из причин, ведущих к его нарушению, является эффект замещения, когда образующиеся внутримолекулярные связи влияют на активность соседних с ними функциональных групп [4–6]. В качестве примеров можно привести большинство мономеров ароматического ряда, для которых этот эффект является существенным [2]. Эффект замещения приводит к тому, что константы равновесия реакций между функциональными группами (мы будем называть эти реакции элементарными) оказываются зависимыми от состояния соседних с ними групп [4]. Такое влияние также назовем эффектом замещения, хотя необходимо отметить, что при равновесии этот эффект, как и сам принцип Флори, имеет термодинамическую, а не кинетическую природу.

В работах [7, 8] с помощью термодинамического принципа детального равновесия впервые был проведен расчет ММР продуктов линейной поликонденсации, для которых выполняется принцип Флори. Нарушение этого принципа ведет к необходимости применения разных подходов к количественному описанию поликонденсационных процессов в зависимости от того, в равновесных или неравновесных условиях они проводятся. В данной работе показано, как использование принципа детального равновесия позволяет рассчитывать процессы равновесной поликонденсации с учетом эффекта замещения. Отметим, что в соответствии с общепринятым в химической термодинамике определением под равновесным мы по-

нимаем процесс, образованный последовательностью равновесных состояний системы [9]. В случае поликонденсации, например, равновесных условий можно достичь, если удалять низкомолекулярный продукт из зоны реакции достаточно медленно. Поэтому все полученные ниже выводы относятся только к равновесным (максимально достижимым) концентрациям.

Общие принципы описания. При обратимой поликонденсации в макромолекулах присутствуют функциональные группы двух типов: концевые и внутримолекулярные связи (внутренние функциональные группы). Они могут вступать в различные элементарные реакции конденсации, деструкции и циклизации, а также реакции межцепного обмена (обменные). Наше рассмотрение будет относиться к процессам, в которых отсутствуют только внутримолекулярные реакции циклизации.

В полимерной системе, находящейся в равновесии, концентрации всех компонентов не меняются со временем, при этом между ними протекает огромное количество реакций. Согласно принципу детального равновесия, скорости любых (прямой и обратной) реакций равны при произвольном взаимном превращении одной пары молекул в другую. Константа равновесия K такой молекулярной реакции будет определяться разностью ΔF свободных энергий продуктов и исходных реагентов

$$K = \exp\{-\Delta F/RT\} \quad (1)$$

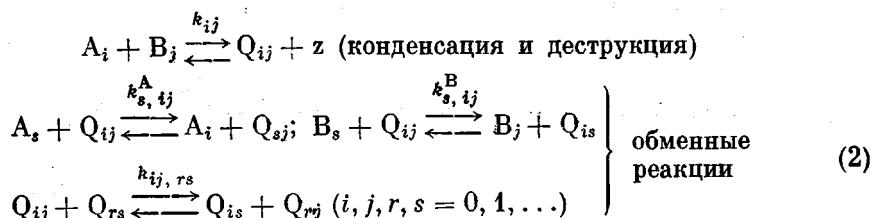
Помимо одностадийного взаимного превращения каких-либо исходных соединений в продукты и наоборот при равновесной поликонденсации существует еще неограниченное число других многостадийных путей этих (прямого и обратного) превращений. Каждый такой путь состоит из нескольких промежуточных стадий, причем, согласно принципу детального равновесия, любая из них является равновесной реакцией. Так как полное превращение свободной энергии по какому-либо пути складывается из соответствующих превращений на каждой его стадии, то оно не зависит от выбора пути превращений и равняется всегда ΔF . Применение формулы (1) на каждой стадии произвольного пути приводит к тому, что произведение констант равновесия всех его стадий также всегда одинаково и равно K . Назовем это непосредственное следствие из принципа детального равновесия основным свойством равновесных реакций. Отметим, что константы скоростей прямых и обратных реакций в некоторых из одностадийных превращений могут быть исчезающе малы из-за кинетических факторов. Однако это никак не сказывается на величине константы равновесия соответствующей реакции, которая определяется только термодинамическими параметрами системы. Несмотря на то что кинетически такие реакции обычно неосуществимы, их рассмотрение в некоторых случаях удобно для расчета равновесного распределения продуктов поликонденсации.

Специфической особенностью процессов с участием макромолекул является возможность при их описании рассматривать протекающие реакции не только как молекулярные, но и как элементарные, т. е. реакции между функциональными группами. Следует отметить, что основное свойство равновесных реакций выполняется не только для констант K , но и для констант равновесия k этих элементарных реакций. Рассмотрение равновесия для таких реакций также приводит для значений k к формуле (1), но в которой вместо ΔF стоит изменение ΔF^* свободной энергии внутренних и концевых групп при рассматриваемой элементарной реакции. Заметим, что при таком определении в уравнении закона действующих масс соответствующей равновесной элементарной реакции константу k необходимо умножать на стехиометрический коэффициент χ . Например, при конденсации двух одинаковых концевых групп $\chi=1/2$, а разных — $\chi=1$. Легко видеть, что между константами равновесия молекулярных и соответствующих элементарных реакций существует связь

$K = k \times G$, где G – отношение чисел всех прямых и обратных элементарных реакций, ведущих к данному молекулярному превращению.

Пользуясь основным свойством равновесных реакций, можно легко показать, что константы равновесия всех обменных реакций при поликонденсации однозначно выражаются через константы равновесия реакций конденсации и деструкции. Следовательно, обменные реакции могут приводить к перераспределению макромолекул по молекулярным массам, составу и строению только в отсутствие равновесия. Кроме того, оказывается, что константы равновесия любых реакций поликонденсации могут быть выражены только через константы тех бимолекулярных реакций, в которых хотя бы одним из компонентов является функциональная группа мономера. Последнее обстоятельство позволяет выявить среди всех параметров необходимое число независимых, которые полностью характеризуют равновесную систему. Определение такого набора независимых констант и выражение через них констант равновесия всех элементарных реакций, протекающих в системе, является одной из двух основных задач теории равновесной поликонденсации. Вторая задача состоит в вычислении ММР и других статистических характеристик полимера через независимые термодинамические параметры. Для этого необходимо воспользоваться решениями уравнений закона действующих масс для соответствующих элементарных и молекулярных равновесных реакций. Следует отметить, что такой подход к расчету равновесной поликонденсации является весьма общим и позволяет количественно описать продукты как линейной, так и разветвленной поликонденсации и сополиконденсации, в том числе и в системах, не подчиняющихся принципу Флори.

Расчет ММР продуктов равновесной гетерополиконденсации. Покажем, например, как приведенные выше положения позволяют в общем виде рассчитать процесс равновесной гетерополиконденсации, когда исходная смесь состоит из двух бифункциональных мономеров M_A и M_B с мольными долями α_A и α_B , причем функциональные группы А и В каждого из них одинаковы и при данных условиях не способны взаимодействовать с себе подобными. Все соответствующие результаты для процесса гомополиконденсации мономера типа АВ с двумя различными функциональными группами можно получить отсюда как частный случай, соответствующий стехиометрическому составу исходной мономерной смеси при гетерополиконденсации. Будем считать, что свободная энергия любой функциональной группы зависит как от степени полимеризации содержащей ее макромолекулы, так и от места, занимаемого ею в этой молекуле. Поэтому обозначим $A_i (B_i)$ концевую группу типа А(В), находящуюся на конце молекулы с i связями, т. е. в $(i+1)$ -мере, Q_{ij} – внутреннюю функциональную группу в $(i+j+2)$ -мере, с одной стороны от которой в молекуле имеется еще i связей, а с другой – j , причем отрезок макромолекулы с i связями содержит примыкающее к выбранной внутренней функциональной группе звено мономера M_A . Схема элементарных реакций с соответствующими константами равновесия имеет вид



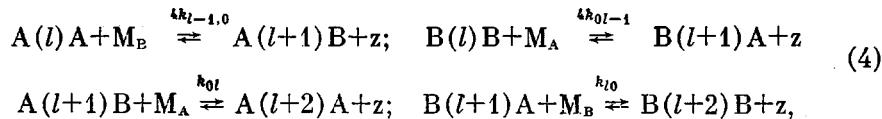
Здесь z – низкомолекулярный побочный продукт (далее этой же буквой будет обозначаться и его равновесная концентрация, отнесенная к полному числу всех мономерных звеньев в единице объема. Аналогичная нормировка будет выбрана и для концентраций всех других компонентов в системе). Следует отметить, что возможны и реакции конденсации без

выделения низкомолекулярного продукта. Все последующие результаты останутся справедливыми и для таких процессов, если положить в соответствующих формулах $z=1$. Из схемы (2) видно, что обменные реакции могут быть двух типов. Реакции первого типа представляют собой взаимодействие концевой группы с внутренней, в результате чего связь разрывается и образуются новая связь и новая концевая группа. Обменная реакция второго типа происходит вследствие взаимодействия двух внутренних функциональных групп с образованием новой пары связей. В процессе равновесной поликонденсации гликоля и дикарбоновой кислоты с образованием полизфира обменными реакциями первого типа будут ацидоловый и алкоголовый, а второго типа — перезертификация.

Используя основное свойство равновесных реакций, можно выразить константы равновесия всех обменных реакций из схемы (2) через константы k_{ij} . Для этого необходимо каждую из этих реакций представить в виде последовательности нескольких реакций конденсации и деструкции. Например, первую из них можно рассматривать как деструкцию внутримолекулярной связи Q_{ij} с последующей конденсацией образованной свободной группы A_s с группой A_s . Это приводит к соотношениям

$$k_{s,ij}^A = \frac{k_{sj}}{k_{ij}}; \quad k_{s,ij}^B = \frac{k_{is}}{k_{ij}}; \quad k_{ij,rs} = \frac{k_{is}k_{r+s+1,j}}{k_{ij}k_{r+j+1,s}} \quad (3)$$

Константы k_{ij} также не являются независимыми. Прежде чем выявить все существующие между ними связи и тем самым определить полный набор независимых термодинамических параметров системы, удобно провести расчет равновесного ММР полимера. Для этого обозначим $A(l)A$ l -мер с обеими концевыми группами A , $c_{AA}(l)$ — концентрацию таких молекул. Соответствующим образом обозначим молекулы с другими парами концевых групп и рассмотрим всевозможные бимолекулярные реакции конденсации и деструкции с участием мономеров



где индекс l пробегает все нечетные значения, начиная с единицы. Комбинаторный множитель G для реакций в верхней строке равен четырем, а в нижней — единице. Стехиометрический коэффициент χ везде равен единице. Решение уравнений закона действующих масс для реакций из схемы (4) приводит к искомому ММР полимера

$$\begin{aligned} c_{AA}(2n+1) &= \lambda_{AA}(2n)c_{AA}(1)v^n; & c_{BB}(2n+1) &= \lambda_{BB}(2n)c_{BB}(1)v^n \\ c_{AB}(2n) &= \lambda_{AB}(2n-1)zv^n; & v &= 4c_{AA}(1)c_{BB}(1)z^{-2} \end{aligned} \quad (5)$$

$$\lambda_{AA}(2n) = \prod_{i=0}^{n-1} (k_{2i,0}k_{0,2i+1}); \quad \lambda_{BB}(2n) = \prod_{i=0}^{n-1} (k_{0,2i}k_{2i+1,0})$$

$$\lambda_{AB}(2n-1) = \frac{1}{k_{0,2n-1}} \prod_{i=0}^{n-1} (k_{2i,0}k_{0,2i+1}) = \frac{1}{k_{2n-1,0}} \prod_{i=0}^{n-1} (k_{0,2i}k_{2i+1,0}),$$

где $n=1, 2, \dots$. Концентрации мономеров $c_{AA}(1)$ и $c_{BB}(1)$, которые являются параметрами распределения (5), можно определить после подстановки формул (5) в условия нормировки

$$\sum_{n=0}^{\infty} [(n+1)c_{AA}(2n+1) + nc_{AB}(2n) + nc_{BB}(2n+1)] = \alpha_A$$

$$\sum_{n=0}^{\infty} [nc_{AA}(2n+1) + nc_{AB}(2n) + (n+1)c_{BB}(2n+1)] = \alpha_B \quad (6)$$

Таким образом, через параметры λ , определенные выражениями (5), могут быть вычислены любые статистические характеристики системы. Они и образуют набор независимых параметров, полностью задающих термодинамическое состояние рассматриваемой равновесной системы. В частности, используя основное свойство равновесных реакций, через них можно выразить константы равновесия k_{ij} реакций конденсации и деструкции из схемы (2), а следовательно, и всех остальных элементарных реакций из этой схемы

$$k_{ij} = \frac{\lambda_{X_i X_{j+1}}(i+j+1)}{\lambda_{X_i A}(i) \lambda_{X_{j+1} B}(j)} ; \quad X_i = \begin{cases} A, & i - \text{четное} \\ B, & i - \text{нечетное}, \end{cases} \quad (7)$$

где необходимо определить дополнительно $\lambda_{AA}(0) = \lambda_{BB}(0) = 1$. Параметры λ также являются константами равновесия, но не бимолекулярных, а условно рассматриваемых полимолекулярных элементарных реакций конденсации и деструкции, в ходе которых из мономеров образуются полимерные молекулы, а те, в свою очередь, распадаются на исходные мономеры. Например, $\lambda_{AA}(2n)$ является константой равновесия элементарной реакции взаимодействия $4n$ концевых групп, ведущего к образованию $2n$ связей молекулы $A(2n+1)A$, что соответствует полимолекулярной реакции



Согласно формуле (1), константы λ определяются свободными энергиями образования всех связей в соответствующих молекулах

$$\begin{aligned} \lambda_{AA}(2n) &= \exp\{-\Delta F_{AA}^*(2n)/RT\}; \quad \lambda_{BB}(2n) = \exp\{-\Delta F_{BB}^*(2n)/RT\}, \\ \lambda_{AB}(2n-1) &= \exp\{-\Delta F_{AB}^*(2n-1)/RT\}, \quad (n=1, 2, \dots) \end{aligned} \quad (9)$$

Поэтому ММР полимера может быть получено заданием изменений свободных энергий компонентов в реакциях типа (8). Такому рассмотрению полностью эквивалентен применяемый нами метод описания системы с помощью соответствующего набора независимых констант равновесия.

Эффект замещения первого порядка. Развитая выше общая схема позволяет рассчитывать конкретные равновесные поликонденсационные системы. Практически эффект замещения распространяется обычно лишь на небольшое число соседних групп. Это означает, что рассматриваемую систему можно описать с помощью сравнительно небольшого числа независимых констант равновесия элементарных реакций. Часто можно считать, что произвольная функциональная группа влияет только на своих ближайших соседей. Расчетную схему, отвечающую соответствующему выбору констант, назовем моделью эффекта замещения первого порядка. Из определения следует, что между константами равновесия из схемы (2) в этой модели должны иметь место соотношения

$$k_{ij} = k_{11}; \quad k_{i0} = k_{10}; \quad k_{0j} = k_{01} \quad (i, j = 2, 3, \dots) \quad (10)$$

Кроме того, из формул (7) при выполнении равенств (10) следует связь $k_{00}k_{11} = k_{01}k_{10}$. Таким образом, в рассматриваемой модели имеются всего три независимые константы равновесия элементарных реакций, в качестве которых удобно выбрать

$$\lambda_1 = \lambda_{AB}(1) = k_{00}; \quad \lambda_2 = \lambda_{AA}(2) = k_{00}k_{01}; \quad \lambda_3 = \lambda_{BB}(2) = k_{00}k_{10}.$$

Тогда все остальные будут выражаться через них следующим образом:

$$\begin{aligned}\lambda_{AA}(2n)/\lambda_2 &= \lambda_{AB}(2n-1)/\lambda_1 = \lambda_{BB}(2n)/\lambda_3 = \delta^{n-1}, \\ \delta &= \lambda_2 \lambda_3 / \lambda_1^2 = k_{01} k_{10}\end{aligned}\quad (11)$$

Подстановка выражений (11) в формулы (5) и (6) приводит к ММР полимера в модели эффекта замещения первого порядка

$$\begin{aligned}c_{AA}(2n+1) &= \lambda_2 v c_{AA}(1) (v\delta)^{n-1}; \quad c_{BB}(2n+1) = \lambda_3 v c_{BB}(1) (v\delta)^{n-1} \\ c_{AB}(2n) &= \lambda_1 v z (v\delta)^{n-1}; \quad v = 4c_{AA}(1) c_{BB}(1) z^{-2} \\ c_{AA}(1) &= \frac{\alpha_A(1-\delta v)^3 + v(1-\delta v)[\lambda_3 \alpha_A(2-\delta v) - \lambda_3 \alpha_B - z \lambda_1] - \lambda_1 \lambda_3 z v^2}{(1-\delta v)^3 + v(\lambda_2 + \lambda_3)(1-\delta v)(2-\delta v) + \lambda_2 \lambda_3 v^2(3-\delta v)},\end{aligned}\quad (12)$$

а $c_{BB}(1)$ получается из $c_{AA}(1)$ переменой местами α_A и α_B , а также λ_2 и λ_3 .

Из равенств (12) видно, что для определения параметров ММР необходимо решить замкнутое уравнение относительно v . Необходимость в его точном решении возникает только в случае, когда продуктами поликонденсации являются олигомерные соединения. Для расчета полимерных продуктов можно воспользоваться асимптотическим решением этого уравнения, тем меньше отличающимся от точного, чем более высокомолекулярный полимер образуется в системе. Как легко заметить из вида распределений (12), для того чтобы при больших значениях n концентрации макромолекул были не слишком малы, величина $v\delta$ должна мало отличаться от единицы. Поэтому при приближенном решении уравнения можно воспользоваться разложением по малому параметру $\epsilon = 1 - v\delta$. Анализ показывает, что если только эффект замещения у обоих мономеров не слишком сильно увеличивает константу равновесия элементарной реакции между функциональными группами, то необходимыми условиями для достижения большой молекулярной массы полимера являются близость исходного состава мономеров к эквимольному, а также выполнение неравенства $z \ll k_{01} k_{10} / k_{00} = k_{11}$. При этом формулы для ММР полимера, полученные в работах [8, 9] для продуктов поликонденсации мономеров с независимыми группами, переносятся без изменения и на рассматриваемый случай, только роль константы равновесия в них теперь должна играть величина k_{11} . В частности, остается прежней зависимость средней степени поликонденсации от двух ограничивающих рост макромолекул факторов, а коэффициент полидисперсности образующегося полимера стремится к двум. В то же время если наличие эффекта замещения у функциональных групп обоих мономеров приводит к значительному увеличению константы равновесия, то возможна ситуация, при которой наряду с высокомолекулярными продуктами в системе будет присутствовать значительное количество мономеров. На теоретическую возможность такой ситуации, когда ММР продуктов поликонденсации получается сходным с ММР макромолекул, образующихся при радикальной полимеризации, было впервые указано в работе [10]. В этом особом случае для получения высокомолекулярного продукта не требуется стехиометрических соотношений мономеров и полной конверсии функциональных групп. Тем не менее и здесь ММР полимерной фракции остается таким же, как и в отсутствие эффекта замещения. Как показывает исследование формул (12), описанная выше ситуация будет иметь место при одновременном выполнении неравенств $k_{00} \ll k_{01} + k_{10}$, $k_{00} \leq z \leq k_{01}$ (или k_{10}). При очень малых концентрациях низкомолекулярного продукта $z \ll k_{00}$ количество мономеров в системе ничтожно мало, как и бывает в обычных поликонденсационных процессах. Если $z \sim k_{01}$ (или k_{10}), то весовые доли мономеров и полимера становятся сравнимы, а при $z \gg k_{01} + k_{10}$ высокомолекулярный продукт практически не образуется.

Условия (11), связывающие константы равновесия в модели эффекта замещения первого порядка, эквивалентны следующим соотношениям между изменениями свободных энергий функциональных групп компонентов в системе, которые получаются с помощью формул (9)

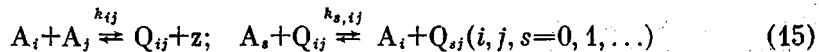
$$\begin{aligned}\Delta F_{AA}^*(2n) &= \Delta F_{AA}^*(2) + 2(n-1)\Delta F^*; \quad \Delta F_{BB}^*(2n) = \Delta F_{BB}^*(2) + 2(n-1)\Delta F^* \\ \Delta F_{AB}^*(2n-1) &= \Delta F_{AB}^*(1) + 2(n-1)\Delta F^*; \quad (n=1, 2, \dots) \\ 2\Delta F^* &= \Delta F_{AA}^*(2) + \Delta F_{BB}^*(2) - 2\Delta F_{AB}^*(1) = -RT \ln \delta\end{aligned}\quad (13)$$

Таким образом, условия (13) могут рассматриваться как термодинамическое определение модели при равновесной гетерополиконденсации. Отметим, что ММР полимера в случае независимых функциональных групп [7, 8] (модель эффекта замещения нулевого порядка) также легко получается из общей схемы. В этом случае есть единственная независимая константа равновесия $k=k_{ij}=\lambda_{AB}(1)$, поэтому в формулах (12) следует положить $\lambda_1=k$, $\lambda_2=\lambda_3=\delta=k^2$. Термодинамическим определением такой модели является полная аддитивность изменений свободных энергий [11]

$$\begin{aligned}\Delta F_{AA}^*(2n) &= \Delta F_{BB}^*(2n) = 2n\Delta F^*; \quad \Delta F_{AB}^*(2n-1) = (2n-1)\Delta F^*; \\ \Delta F^* &= -RT \ln k\end{aligned}\quad (14)$$

Для описания процесса поликонденсации в некоторых системах, возможно, недостаточно ограничиться учетом влияния на произвольную группу только ближайших соседних с ней групп. При этом необходим учет влияния второго, третьего по порядку и т. д. соседей, что отвечает моделям эффекта замещения, соответственно второго, третьего и т. д. порядков. Построение с их помощью изложенной общей схемы не представляет труда и проводится совершенно аналогично рассмотренной выше модели первого порядка. Отметим, что при эффекте замещения ρ -го порядка полный набор независимых констант равновесия в процессе гетерополиконденсации содержит $3\rho/2+1$ параметров для четного и $3(\rho+1)/2$ — для нечетного ρ .

Возможные приложения теории. К сожалению, нам не удалось найти в литературе экспериментальный материал, который бы позволил определить значение ρ и соответствующие константы равновесия для конкретных процессов гомо- или гетерополиконденсации. Однако в процессах синтеза неорганических полимеров исследованы равновесные системы, в которых экспериментально обнаружены эффекты замещения различных порядков. Ниже будет показано, как такие системы могут быть описаны на основе теории равновесной поликонденсации бифункционального мономера с одинаковыми группами. Схема элементарных реакций такого процесса имеет вид



Обменные реакции второго типа останутся теми же, что и в уравнении (2). Все полученные выше результаты при небольшой их модификации могут быть перенесены и на такой процесс. Для этого достаточно у концентраций молекул и констант равновесия всех элементарных реакций опустить индексы А и В, а в уравнениях закона действующих масс для этих реакций учесть стехиометрический коэффициент $\chi=1/2$. В результате для ММР полимера получим

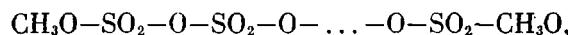
$$c(l) = \lambda(l-1)c(1)v^{l-1}; \quad \lambda(l) = \prod_{i=0}^{l-1} k_{0i}; \quad \lambda(0) = 1; \quad v = 2c(1)/z, \quad (16)$$

Экспериментальные данные для трех равновесных неорганических полимерных систем

Си- стема, №	Система	T, °C	<i>l</i>	K_l^*	Раствори- тель	ρ	Лите- ратура
1	Диметилполисульфаты из $(\text{CH}_3\text{O})_2\text{SO}_2^+\text{SO}_3^-$	72	2	$0,020 \pm 0,003$	Нет	3	[13]
			3	$0,153 \pm 0,01$			
			4	$0,70 \pm 0,06$			
			5	$0,91 \pm 0,12$			
2	То же	24	2	$0,027 \pm 0,011$	Нет	4	[13]
			3	$0,141 \pm 0,026$			
			4	$0,48 \pm 0,18$			
			5	$0,6 \pm 0,2$			
			6	$1,0 \pm 0,3$			
3	Натриевые фосфатные стекла из $\text{Na}_2\text{O} + \text{P}_2\text{O}_5$	Комнат- ная	2	0,00	Вода	3	[14]
			3	$0,28 \pm 0,01$			
			4	$0,69 \pm 0,01$			
			5	$0,96 \pm 0,02$			
			6	$1,02 \pm 0,04$			

где $c(l)$ находится из условия нормировки. Заметим, что распределение (16) можно получить также статистическим методом [12]. Однако при этом вопрос о выборе параметров распределения и границы применимости полученных результатов остается открытым. В модели эффекта замещения ρ -го порядка рассматриваемый процесс целиком задается независимыми параметрами $\lambda(1), \lambda(2), \dots, \lambda(\rho+1)$.

Макромолекулы часто образуются благодаря так называемым мостиковым атомам (обычно кислорода или серы), связывающим между собой различные лиганды. Например, при растворении серного ангидрида SO_3 в $(\text{CH}_3\text{O})_2\text{SO}_2$ образуются линейные макромолекулы диметилполисульфата [13]



причем степень полимеризации такой молекулы определяется числом входящих в нее структурных единиц — сульфогрупп. В ходе синтеза таких полимеров интенсивно происходят обменные реакции, равновесные продукты которых изучались в работах [13, 14]. С помощью ЯМР- и ИК-спектроскопии измеряли концентрации $c(l)$ l -меров при разной средней молекулярной массе полимера. Для обработки экспериментальных данных авторы [13, 14] использовали кинетическую схему, согласно которой при взаимодействии двух l -меров образуются $(l-1)$ -мер и $(l+1)$ -мер. В таблице представлены константы равновесия $K_l^*=c(l-1)c(l+1)/[c(l)]^2$ таких реакций для трех систем. Видно, что K_l^* увеличиваются с ростом l и стремятся к единице, достигая ее при $l \sim 5,6$.

Рассматриваемые неорганические полимеры можно условно представить в виде продуктов некоторого процесса равновесной поликонденсации мономера с двумя одинаковыми группами. Так, в вышеупомянутом примере группы $-\text{SO}_2-$ можно считать мономерными звенями, мостиковые атомы $-\text{O}-$ — внутримолекулярными связями, а CH_3O — концевыми группами. Тогда с помощью формул (16) и (3) получим

$$K_l^* = \lambda(l-2)\lambda(l)/[\lambda(l-1)]^2 = k_{0l-1}/k_{0l-2} = k_{l-1, l-2} \quad (l=2, 3, \dots) \quad (17)$$

Следовательно, K_l^* совпадают с константами равновесия обменных реакций из схемы (15), а независимость их значений от средней молекулярной массы полимера [13, 14] свидетельствует об адекватности выбранной модели. Если процесс равновесной поликонденсации описывается моделью эффекта замещения порядка ρ , то $k_{0, \rho} = k_{0, \rho+1} = k_{0, \rho+2} = \dots$. Из формулы

(17) следует, что в такой модели константы K_l^* должны быть равны единице, начиная с $l=\rho+2$. Как видно из таблицы, при вычислении ММР в системах 1, 3 может быть использована модель эффекта замещения третьего порядка, в системе 2 — четвертого порядка.

Представляется интересным провести такие же исследования органических полимеров с целью определения для них величины ρ и значений соответствующих констант равновесия. Развитая выше теория позволяет легко обработать экспериментальные данные методом, аналогичным приведенному для неорганических полимеров.

В заключение благодарим В. В. Коршака за интерес к работе и ценные замечания при обсуждении ее результатов.

Поступила в редакцию
19 VI 1978

ЛИТЕРАТУРА

1. P. J. Flory, *Principles of Polymer Chemistry*, N. Y., 1953.
2. Л. Б. Соколов, Поликонденсационный метод синтеза полимеров, «Химия», 1966.
3. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, Равновесная поликонденсация, «Наука», 1968.
4. G. Challa, *Makromolek. Chem.*, 38, 105, 123, 138, 1960.
5. В. А. Васнёв, Докторская диссертация, Москва, ИНЭОС АН СССР, 1975.
6. Л. В. Курицын, Докторская диссертация, Иваново, ИХТИ, 1975.
7. G. V. Schulz, *Z. phys. Chem.*, A182, 127, 1938.
8. A. B. Meggy, *J. Appl. Chem.*, 4, 154, 1954.
9. И. Пригоzin, Р. Дефей, Химическая термодинамика, «Наука», 1966, стр. 55.
10. Л. Б. Соколов, В. З. Никонов, М. И. Федотова, Высокомолек. соед., B13, 459, 1971.
11. В. А. Розенберг, В. И. Иржак, Н. С. Ениколопян, Межцепной обмен в полимерах, «Химия», 1975.
12. V. S. Nanda, S. C. Jain, *J. Polymer Sci.*, 8, A-1, 1971.
13. J. R. Van Wazer, D. Grant, C. H. Dungan, *J. Amer. Chem. Soc.*, 87, 3333, 1965.
14. D. M. Matula, J. R. Van Wazer, *J. Chem. Phys.*, 46, 3123, 1967.

THE PRINCIPLE OF DETAILED EQUILIBRIUM AS APPLIED TO POLYCONDENSATION PROCESSES IN THE PRESENCE OF SUBSTITUTION EFFECT

Brun E. B., Kuchanov S. I.

Summary

A general approach to the calculation of equilibrium homogeneous polycondensation processes is presented on the basis of the thermodynamic principle of detailed equilibrium. This approach permits to quantitatively describe polycondensation systems using as an example the calculation of equilibrium heteropolycondensation. The effect of the substitution of the first order is thoroughly considered. It is shown that the latter does not affect in equilibrium on a form of mass-molecular distribution of the polymer obtained, which is the most probable Flory distribution, although a situation is possible, when to obtain high-molecular product, the stoichiometric monomer ratios and the complete conversion of functional groups are not needed.
