

УДК 541.64:536.7

**ТЕРМОДИНАМИЧЕСКАЯ ТЕОРИЯ ХИМИЧЕСКОГО РАВНОВЕСИЯ  
В ЛИНЕЙНОЙ ПОЛИКОНДЕНСАЦИИ**

**Голубев В. М., Никонов В. З.**

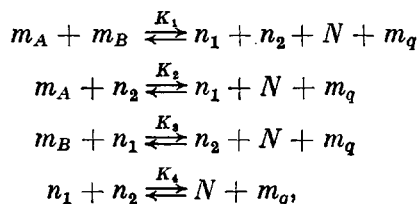
На основе концепции квазираствора и принципа конгруэнтности Бренстеда получены фундаментальные уравнения для энергии Гиббса полидисперсного полимера, в которых звенья цепных молекул и концевые группы их выступают в роли независимых компонентов системы, включая общий случай наличия в ней любых других веществ. Из анализа величин химических потенциалов звеньев и концевых групп сделан вывод об эквивалентности принципа конгруэнтности и принципа Флори о неразличимости этих компонентов в одной и той же или разных макромолекулах. Рассмотрено применение полученных уравнений для описания химического равновесия при поликонденсации бифункциональных мономеров. При необходимости исследуемую систему легко привести в соответствие с принципом Флори, если отнести различающиеся по реакционной способности низшие гомологи к числу посторонних веществ — сомономеров. Математический аппарат теории остается при этом без изменений.

Применение методов классической термодинамики к исследованию химического равновесия при синтезе полимеров сталкивается с принципиальными трудностями, вызванными присутствием в реакционной смеси очень большого числа практически неидентифицируемых полимергомологов. При описании поликонденсации широкое распространение получил подход, в котором рассматривают активные функциональные группы цепных молекул как своего рода самостоятельные частицы и записывают соответствующие реакции с их участием. Такую трактовку можно проследить повсеместно, начиная с первой работы Меншуткина [1]. Известный принцип Флори о независимости реакционной способности таких групп от положения в цепи и длины последней [2] позволяет резко сократить число необходимых для описания равновесия реакций.

Однако подобные квазичастицы отсутствуют в фундаментальных уравнениях термодинамики в качестве независимых компонентов системы. Это обстоятельство препятствует развитию теории химического равновесия в полимерах в плане традиционной идеологии химической термодинамики, в частности, не позволяет осуществить мотивированный переход к описанию реальных систем путем замены концентраций компонентов на их активности в уравнении для константы равновесия. Остаются до сих пор неопределенными и собственно термодинамические условия справедливости принципа Флори [3]. В работе [4] была обсуждена возможность расширения теории с целью создать более надежную термодинамическую основу для указанного подхода. Ниже представлены результаты этого исследования.

Определение неограниченной последовательности линейных гомологов как открытой термодинамической системы, включая общий случай присутствия в ней других веществ любой природы, позволяет вывести строгие фундаментальные уравнения, в которых повторяющиеся звенья и концевые группы цепных молекул действительно выступают в роли независимых компонентов [5]. Используя эти представления, можно дать, например, следующую формальную схему обратимых элементарных реакций в линейной поликонденсации бифункциональных мономеров  $m_A$

и  $m_B$  с образованием звеньев  $N$  и продукта конденсации  $m_q$



где  $n_1$  и  $n_2$  обозначают два типа функциональных групп на концах цепных молекул,  $K_i$  — константа равновесия  $i$ -й реакции.

Эта схема отличается от общепринятой [6], которой отвечает последняя реакция. Данная система сводится к эквивалентному ей уравнению для суммы реакций

$$m_A + m_B \rightleftharpoons 2N + 2m_q \quad (1)$$

Из закона действующих масс [7] следует, что

$$K_p = K_1 K_4 = K_2 K_3 = \frac{[N]^2 [m_q]^2}{[m_A] [m_B]} \quad (2)$$

и имеют место соотношения между концентрациями соответствующих компонентов квазираствора

$$[m_A] = \frac{K_4}{K_2} [n_1]^2, \quad [m_B] = \frac{K_4}{K_3} [n_2]^2 \quad (3)$$

Если допустить, что  $K_1 = K_2 = K_3 = K_4$ , уравнение (2) не отличается от известного выражения [6]

$$K_p^{1/2} = \frac{[N] [m_q]}{[n_1] [n_2]}, \quad (4)$$

полученного при тех же предположениях. Уже этот анализ из простых кинетических соображений дает обнадеживающие результаты. Задача состоит в том, чтобы концепцию квазираствора распространить на произвольные смеси гомологов.

С помощью принципа конгруэнтности Бренстеда [8, 9] ее удастся решить однозначно за счет введения второй, опорной системы — конгруэнтного индивидуального гомолога с ММ, равной среднечисленной ММ полидисперсного полимера [10]. Характерно, что те же результаты достигаются, если исходить из равенства сумм по состояниям этих систем в классическом пределе при интегрировании по всему фазовому пространству [11]. Тогда при расчете величины свободной энергии статистические интегралы нужно поделить на число перестановок неразличимых цепных молекул в каждой из систем. Важно, что мы сопоставляем полные термодинамические функции смеси и конгруэнтного гомолога, а не конфигурационные составляющие этих функций, как это принято при обосновании принципа конгруэнтности в статистической теории [12] или из принципа соответственных состояний [13]. Эта особенность обусловлена выбором опорной системы, которая по совокупности степеней свободы идентична исследуемой системе.

Попытаемся обобщить эти представления, распространив их на более сложную систему, и рассмотрим смесь линейных гомологов из трех гомоморфных рядов. Пусть при одинаковой природе скелетной цепи в наборе гомологов из первого гомоморфного ряда на обоих концах молекулы находятся функциональные группы типа 1, в наборе из второго ряда — типа 2, а в наборе из третьего ряда на одном конце цепи расположена группа типа 1, на другом — типа 2. Количество молекул в каждом из наборов равно

$$\mathcal{N}_1 = \sum_i \mathcal{N}_i, \quad \mathcal{N}_2 = \sum_j \mathcal{N}_j, \quad \mathcal{N}_3 = \sum_k \mathcal{N}_k, \quad (5)$$

где  $\mathcal{N}_i$ ,  $\mathcal{N}_j$  и  $\mathcal{N}_k$  — количество молекул с числом повторяющихся звеньев  $i$ ,  $j$  и  $k$  соответственно в первом, втором и третьем наборах.

Предположим теперь, что энтальпия и объем исходной смеси равны таковым для конгруэнтной смеси, содержащей только два гомолога, по одному из первых двух гомоморфных рядов, с одной и той же длиной молекул, равной средней длине  $z$  молекул исходной смеси,

$$z = \frac{1}{\mathcal{N}} \left( \sum_i i \mathcal{N}_i + \sum_j j \mathcal{N}_j + \sum_k k \mathcal{N}_k \right), \quad \mathcal{N} = \mathcal{N}_1 + \mathcal{N}_2 + \mathcal{N}_3 \quad (6)$$

В конгруэнтной смеси количества молекул каждого из гомологов составляют

$$\mathcal{N}_1' = \mathcal{N}_1 + \frac{1}{2} \mathcal{N}_3, \quad \mathcal{N}_2' = \mathcal{N}_2 + \frac{1}{2} \mathcal{N}_3 \quad (7)$$

Равенства (6) и (7) обеспечивают сохранение общего количества цепных молекул, звеньев и концевых групп при переходе от исходной к конгруэнтной смеси. Полагаем также, что сделанное предположение справедливо и при наличии в обеих системах одинаковых количеств посторонних веществ. Как уже отмечалось, при таких условиях это предположение равносильно утверждению о равенстве статистических интегралов рассматриваемых систем. С учетом формул (5) и (7) имеем уравнение

$$G = G_0 + RT \left( \sum_i \mathcal{N}_i \ln \mathcal{N}_i + \sum_j \mathcal{N}_j \ln \mathcal{N}_j + \sum_k \mathcal{N}_k \ln \mathcal{N}_k - \mathcal{N}_1' \ln \mathcal{N}_1' - \mathcal{N}_2' \ln \mathcal{N}_2' \right), \quad (8)$$

где  $G$  и  $G_0$  — энергии Гиббса исходной и конгруэнтной смесей. Введем длину молекул в конгруэнтной смеси в качестве параметра состояния и при  $z \gg 1$  по известному рецепту [5] с использованием очевидных равенств

$$N = z\mathcal{N}, \quad n_1 = 2\mathcal{N}_1', \quad n_2 = 2\mathcal{N}_2' \quad (9)$$

получим уравнение

$$dG_0 = -S_0 dT + V_0 dP + \mu_N dN + \mu_1 dn_1 + \mu_2 dn_2 + \sum_s \mu_s dm_s, \quad (10)$$

где  $S_0$  — энтропия,  $V_0$  — объем,  $P$  — давление,  $\mu_s$  и  $m_s$  — химический потенциал и число молекул  $s$ -го постороннего вещества, производные

$$\mu_N = \left( \frac{\partial G_0}{\partial N} \right)_{T, P, n_1, n_2, m_s}, \quad \mu_1 = \left( \frac{\partial G_0}{\partial n_1} \right)_{T, P, N, n_2, m_s},$$

$$\mu_2 = \left( \frac{\partial G_0}{\partial n_2} \right)_{T, P, N, n_1, m_s} \quad (11)$$

определим как химические потенциалы звеньев и концевых групп.

Продифференцируем уравнение (8) с учетом связей (9) и после подстановки уравнения (10) получим для исходной смеси

$$dG = -S dT + V_0 dP + \mu_N dN + \left( \mu_1 - \frac{RT}{2} \ln \mathcal{N}_1' \right) dn_1 + \left( \mu_2 - \frac{RT}{2} \ln \mathcal{N}_2' \right) dn_2 +$$

$$+ RT \left[ \sum_i (\ln \mathcal{N}_i) d\mathcal{N}_i + \sum_j (\ln \mathcal{N}_j) d\mathcal{N}_j + \sum_k (\ln \mathcal{N}_k) d\mathcal{N}_k \right] + \sum_s \mu_s dm_s, \quad (12)$$

где  $S = -(\partial G / \partial T)_{P, \mathcal{N}_i, \mathcal{N}_j, \mathcal{N}_k}$ .

В уравнении (12) среди переменных  $\mathcal{N}_i$  и  $\mathcal{N}_j$  имеется по одной (любой) зависимой величине  $\mathcal{N}_p$  и  $\mathcal{N}_q$  в силу следующих из формул (5), (7)

и (9) равенств

$$n_1 = 2 \sum_i \mathcal{N}_i + \sum_k \mathcal{N}_k, \quad n_2 = 2 \sum_j \mathcal{N}_j + \sum_k \mathcal{N}_k \quad (13)$$

Исключив с их помощью переменные  $\mathcal{N}_p$  и  $\mathcal{N}_q$ , найдем из уравнения (12) искомое фундаментальное уравнение квазираствора для исходной смеси

$$\begin{aligned} dG = & -S dT + V_0 dP + \mu_N dN + \mu_1' dn_1 + \mu_2' dn_2 + \\ & + RT \left[ \sum_{i \neq p} \ln(\mathcal{N}_i / \mathcal{N}_p) d\mathcal{N}_i + \sum_{j \neq q} \ln(\mathcal{N}_j / \mathcal{N}_q) d\mathcal{N}_j + \right. \\ & \left. + \sum_k \left( \ln \mathcal{N}_k - \frac{1}{2} \ln \mathcal{N}_p \mathcal{N}_q \right) d\mathcal{N}_k \right] + \sum_s \mu_s dm_s \end{aligned} \quad (14)$$

$$\mu_1' = \mu_1 + \frac{RT}{2} \ln(\mathcal{N}_p / \mathcal{N}_1'), \quad \mu_2' = \mu_2 + \frac{RT}{2} \ln(\mathcal{N}_q / \mathcal{N}_2') \quad (15)$$

Чтобы обнажить смысл некоторых частных производных в этих уравнениях, запишем для этой же смеси строгое уравнение квазираствора [5]

$$\begin{aligned} dG = & -S dT + V dP + \sum_i (\mu_N^i dN_i + \mu_1^i dn_i) + \sum_j (\mu_N^j dN_j + \mu_2^j dn_j) + \\ & + \sum_k (\mu_N^k dN_k + \mu_3^k dn_k) + \sum_s \mu_s dm_s \end{aligned} \quad (16)$$

Химические потенциалы молекул каждого из гомологов выражаются через химические потенциалы принадлежащих им звеньев и концевых групп

$$\mu_i = i\mu_N^i + 2\mu_1^i, \quad \mu_j = j\mu_N^j + 2\mu_2^j, \quad \mu_k = k\mu_N^k + 2\mu_3^k, \quad (17)$$

где  $\mu_3^k$  — усредненный химический потенциал разнотипных концевых групп [5], относящихся к третьему ряду.

Определим условия, при которых уравнение (16) переходит в уравнение (14). Так как  $N = \sum_i N_i + \sum_j N_j + \sum_k N_k$ , должно быть

$$\mu_N^i = \mu_N^j = \mu_N^k = \mu_N \quad (18)$$

для всех  $i, j$  и  $k$ . Если затем из формул (13) найти величины  $n_p = 2\mathcal{N}_p$  и  $n_q = 2\mathcal{N}_q$  и подставить их дифференциалы в уравнение (16), то сравнение его с уравнениями (14) и (15) дает еще ряд условий

$$\mu_1^p = \mu_1', \quad \mu_2^q = \mu_2', \quad \mu_3^k = \frac{1}{2} \left[ \mu_1 + \mu_2 + \frac{RT}{2} \ln(\mathcal{N}_k^2 / \mathcal{N}_1' \mathcal{N}_2') \right] \quad (19)$$

$$2(\mu_1^i - \mu_1^p) = RT \ln(\mathcal{N}_i / \mathcal{N}_p),$$

$$2(\mu_3^k - \mu_1^p - \mu_2^q) = RT \ln[\mathcal{N}_k / (\mathcal{N}_p \mathcal{N}_q)^{1/2}] \quad (20)$$

Равенства (18) являются аналитическим выражением принципа Флори о тождественности взаимодействий, реакционной способности и т. п. звеньев независимо от того, принадлежат ли они одной и той же или разным макромолекулам. В отличие от  $\mu_N$ ,  $\mu_1$  и  $\mu_2$  величины  $\mu_1'$  и  $\mu_2'$ , как видно из формул (15) и (19), зависят не только от  $z$ , но и от ММР. Но при заданных  $p, q$  и составе химический потенциал концевой группы в уравнении (14) также неразличим в разных цепях. Можно утверждать, таким образом, что в концепции квазираствора принцип Флори и принцип конгруэнтности эквивалентны. Из формул (20) следует, что частная производная по числу молекул не равна химическому потенциалу этих молекул по аналогии с тем, как это имеет место для производной по мольной доле [7]. Ввиду произвола в выборе  $p$  и  $q$  из формул (15),

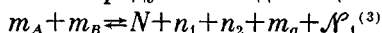
(17)–(19) имеем соотношения

$$\begin{aligned}\mu_i &= i\mu_N + 2\mu_1 + RT \ln(\mathcal{N}_i/\mathcal{N}_1'), & \mu_j &= j\mu_N + 2\mu_2 + RT \ln(\mathcal{N}_j/\mathcal{N}_2') \\ \mu_k &= k\mu_N + \mu_1 + \mu_2 + \frac{RT}{2} \ln(\mathcal{N}_k^2/\mathcal{N}_1'\mathcal{N}_2'),\end{aligned}\quad (21)$$

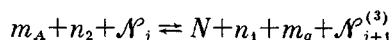
которые позволяют определить химический потенциал звена из разности химических потенциалов любой пары гомологов в каждом наборе.

Обратим внимание еще на один принципиальный аспект. В практических приложениях уравнения (14) к системам, содержащим очень короткие цепи, принятые допущения (уравнение (8)) могут оказаться слишком грубыми [14]. Однако существует универсальный способ уточнить данную теорию путем последовательного включения первых низших гомологов в разряд посторонних веществ, уменьшая соответственно количество цепей, звеньев и концевых групп в исходной и конгруэнтной смесях. Ясно, что приведенные выше соотношения остаются при этом без изменений.

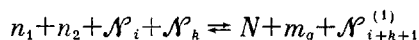
Вернемся к рассмотренной ранее обратимой реакции поликонденсации. Основываясь на уравнении (14), в этой системе можно выделить три вида элементарных реакций. Первая — образование из 2 молей мономеров 1 моля димера  $\mathcal{N}_1^{(3)}$ , содержащего по 1 молю звеньев и концевых групп обоих типов, и 1 моля продукта конденсации



Второй вид включает реакцию мономера  $m_A$  с концевой группой типа 2 молекулы длиной  $j$  из второго гомоморфного ряда с образованием молекулы длиной  $j+1$  из третьего ряда, концевой группы типа 1 и снова звена и продукта конденсации



и т. д. для реакций  $m_B$  с  $\mathcal{N}_i$ ,  $m_A$  и  $m_B$  с  $\mathcal{N}_k$  — всего четыре уравнения для цепей с любыми значениями четных  $i$  и  $j$  и нечетных  $k$ . К третьему виду относятся также четыре реакции между концевыми группами различных макромолекул, например реакция между гомологами из первого и третьего рядов



с образованием молекулы с числом звеньев  $i+k+1$ , принадлежащей к первому ряду.

Используя дополнительные уравнения для вариации переменных, фигурирующих в этих реакциях, из уравнения (14) методом Гиббса [7, 15] можно найти все соотношения для химических потенциалов компонентов квазираствора в условиях равновесия. При этом, строго следуя данному методу [15], вместо химического потенциала макромолекул необходимо использовать величины, заданные равенствами (20). Кроме того, связи (13) отвечают уравнениям вариации переменных, вытекающим из стехиометрических уравнений реакции между цепями. Поэтому наличие зависимых переменных  $\mathcal{N}_p$  и  $\mathcal{N}_q$  не вносит каких-либо осложнений в анализ химического равновесия. Можно поступить еще проще и использовать для вывода необходимых соотношений уравнение (12), принимая за частную производную по числу цепей логарифм этого числа, а вместо  $\mu_1'$  и  $\mu_2'$  — коэффициенты при  $dn_1$  и  $dn_2$  в данном уравнении.

Заметим также, что, строго говоря, здесь рассматривается химический процесс, где оба мономера и, следовательно, молекулы гомологов из первого и второго рядов симметричны. В результате из правой части уравнения (8) необходимо вычесть  $\mathcal{N}_3 \ln 2$  и соответственно в уравнениях (12) и (14) вместо  $\ln \mathcal{N}_k$  нужно использовать  $\ln(\mathcal{N}_k/2)$ .

Введем определения доли гомологов  $x$  и доли наборов  $y$  в смеси

$$x_i = \frac{\mathcal{N}_i}{\mathcal{N}}, \quad x_j = \frac{\mathcal{N}_j}{\mathcal{N}}, \quad x_k = \frac{\mathcal{N}_k}{\mathcal{N}}; \quad y_1 = \frac{\mathcal{N}_1}{\mathcal{N}}, \quad y_2 = \frac{\mathcal{N}_2}{\mathcal{N}}, \quad y_3 = \frac{\mathcal{N}_3}{\mathcal{N}} \quad (22)$$

и запишем все девять уравнений химического равновесия для указанных видов элементарных реакций

$$\mu_N + \mu_1 + \mu_2 + \mu_q - \mu_A - \mu_B + RT \left[ \ln(x_i^{(3)}/2) - \frac{1}{2} \ln(y_1' y_2') \right] = 0 \quad (23)$$

$$\mu_N + \mu_1 + \mu_q - \mu_2 - \mu_B + RT \left[ \ln(x_{j+1}^{(2)}/2x_j) + \frac{1}{2} \ln(y_2'/y_1') \right] = 0 \quad (24)$$

$$\mu_N + \mu_2 + \mu_q - \mu_1 - \mu_A + RT \left[ \ln(x_{i+1}^{(3)}/2x_i) + \frac{1}{2} \ln(y_1'/y_2') \right] = 0 \quad (25)$$

$$\mu_N + \mu_1 + \mu_q - \mu_2 - \mu_A + RT \left[ \ln(2x_{k+1}^{(1)}/x_k) + \frac{1}{2} \ln(y_2'/y_1') \right] = 0 \quad (26)$$

$$\mu_N + \mu_2 + \mu_q - \mu_1 - \mu_B + RT \left[ \ln(2x_{k+1}^{(2)}/x_k) + \frac{1}{2} \ln(y_1'/y_2') \right] = 0 \quad (27)$$

$$\mu_N + \mu_q - \mu_1 - \mu_2 + RT \left[ \ln(x_{i+j+1}^{(3)}/2x_i x_j) + \frac{1}{2} \ln(y_1' y_2') \right] = 0 \quad (28)$$

$$\mu_N + \mu_q - \mu_1 - \mu_2 + RT \left[ \ln(2x_{i+k+1}^{(1)}/x_i x_k) + \frac{1}{2} \ln(y_1' y_2') \right] = 0 \quad (29)$$

$$\mu_N + \mu_q - \mu_1 - \mu_2 + RT \left[ \ln(2x_{j+k+1}^{(2)}/x_j x_k) + \frac{1}{2} \ln(y_1' y_2') \right] = 0 \quad (30)$$

$$\mu_N + \mu_q - \mu_1 - \mu_2 + RT \left[ \ln(2x_{r+k+1}^{(3)}/x_r^{(3)} x_k) + \frac{1}{2} \ln(y_1' y_2') \right] = 0, \quad (31)$$

где  $\mu_A$ ,  $\mu_B$  и  $\mu_q$  — химические потенциалы мономеров и продукта конденсации,  $y_1' = y_1 + \frac{1}{2} y_3$ ,  $y_2' = y_2 + \frac{1}{2} y_3$ , верхние индексы при необходимости обозначают номер гомологического ряда.

По определению (11) величины  $\mu_N$ ,  $\mu_1$  и  $\mu_2$  не зависят от распределения молекул по длине в каждом из наборов при заданных величинах  $z$ ,  $y_1'$ ,  $y_2'$ . Тогда из уравнений (29)–(31) следует, что в равновесии при постоянных  $T$  и  $P$  должна выполняться цепочка равенств

$$\ln x_{i+k+1}^{(1)} - \ln(x_i x_k) = \ln x_{j+k+1}^{(2)} - \ln(x_j x_k) = \ln x_{r+k+1}^{(3)} - \ln(x_r x_k) = C \quad (32)$$

( $C$  — постоянная при любых  $i$ ,  $j$  и  $k$ ). Трансцендентным уравнениям (32) удовлетворяет равенство концентраций всех реагирующих цепей. Но это вряд ли реализуется на практике, поэтому остановимся на другом решении

$$\ln x_i = -\alpha_1 - \beta i, \quad \ln x_j = -\alpha_2 - \beta j, \quad \ln x_k = -\alpha_3 - \beta k, \quad (33)$$

где  $\alpha_1$ ,  $\alpha_2$ ,  $\alpha_3$  и  $\beta$  — положительные постоянные, причем ясно, что последняя одинакова для всех наборов. Ниже понадобится соотношение

$$\alpha_1 + \alpha_2 - 2\alpha_3 = 2 \ln 2 \quad (34)$$

которое следует из формул (28), (32) и (33). Подставим распределения (33) в уравнения (23)–(31) и просуммируем, умножив первое из них на 4. С учетом формулы (34) имеем уравнение

$$2\mu_N + 2\mu_q - \mu_A - \mu_B - 2RT\beta = 0, \quad (35)$$

описывающее равновесие рассматриваемого процесса поликонденсации и отличающееся от уравнения (1) по существу лишь дополнительным членом, связанным с ММР полимера.

Перейдем к анализу уравнения (35) и определим величину  $\mu_N$  из формул (21). Если выразить обычным образом химические потенциалы макромолекул через коэффициенты активности  $\gamma_m$  и  $\gamma_n$  и концентрации, имеем

$$\mu_N = \frac{1}{m-n} [\mu_m^0 - \mu_n^0 + RT \ln(\gamma_m/\gamma_n)], \quad (36)$$

где  $\mu_m^0$  и  $\mu_n^0$  — стандартные значения химических потенциалов чистых гомологов с длиной молекул  $m$  и  $n$ . Определим величину  $\beta$  по формулам (33) для той же пары гомологов  $m$  и  $n$ . Используя эти  $\beta$  и  $\mu_N$ , из уравнения (35) получим следующее выражение для константы равновесия:

$$K = \exp \left[ \frac{1}{RT} (\mu_A^0 + \mu_B^0 - 2\mu_q^0) \right] = \frac{a_q^2}{a_A a_B} \left( \frac{a_m}{a_n} \right)^{\frac{2}{m-n}} \exp \frac{2(\mu_m^0 - \mu_n^0)}{RT(m-n)}, \quad (37)$$

где  $a$  с соответствующим индексом обозначает активность данного компонента. Однако экспериментальное определение активности малолетучих полимергомологов, а также разности  $\mu_m^0 - \mu_n^0$  затруднено, и для практических приложений строгое выражение (37) желательно упростить.

Это удастся сделать, если принять, что реакционная смесь содержит бесконечную последовательность гомологов. Выберем соседние гомологи ( $m$  и  $m+2$ ) и устремим  $m$  в формуле (36) к бесконечности. В этом пределе  $\gamma_m$  и  $\gamma_{m+2}$  одинаковы [10] и, согласно определению [5, 16],

$$\lim_{m \rightarrow \infty} (\mu_{m+2}^0 - \mu_m^0) / 2 = \left( \frac{\partial \mu^0}{\partial z} \right)_{T,P} = \mu_N^0,$$

где  $\mu_N^0$  — химический потенциал звена в полимере с бесконечной ММ. Величину  $\beta$  найдем из формул (6), (22), (33) и условий нормировки

$$\sum_2^{\infty} x_i = y_1, \quad \sum_2^{\infty} x_j = y_2, \quad \sum_1^{\infty} x_k = y_3, \quad y_1 + y_2 + y_3 = 1, \quad (38)$$

где суммирование  $i$  и  $j$  ведется по четным, а  $k$  — по нечетным числам

$$\beta = \frac{1}{2} \ln \left[ (z + y_3) / (z + y_3 - 2) \right] \quad (39)$$

Из формул (33), (34) и (38) следует также, что

$$\beta = \frac{1}{2} \ln (y_3^2 / 4y_1y_2) \quad (40)$$

Кроме того, из равенств (13) и (22) имеем

$$\frac{n_1 - n_2}{n_1 + n_2} = y_1 - y_2 \quad (41)$$

Формулы (38) — (41) позволяют рассчитать состав полимера по типам гомологов, если известны  $z$  и концентрация концевых групп в цепях.

Подстановка  $\mu_N = \mu_N^0$  и формулы (39) в уравнение (35) дает

$$K = \exp \left[ \frac{1}{RT} (\mu_A^0 + \mu_B^0 - 2\mu_q^0 - 2\mu_N^0) \right] = \frac{a_q^2 (z + y_3 - 2)}{a_A a_B (z + y_3)} \quad (42)$$

Уравнения (37) и (42) описывают более общий случай равновесия в поликонденсационных процессах, чем выражение (4). Последнее нивелирует различия в реакциях между мономерами и концевыми группами, а неидеальность системы можно учесть лишь условно введением коэффициента активности для побочного продукта.

Можно показать, что распределение (33) того же типа, что и распределения (без мономеров), полученные вероятностными статистическими методами на основе принципа Флори [6, 17]. Если числа  $i$ ,  $j$  или  $k$  образуют натуральный ряд, то распределение (33) совпадает с наиболее вероятным. Этот случай реализуется при исследовании по изложенной схеме равновесной поликонденсации одного бифункционального мономера и описывается уравнением

$$\mu_N + \mu_q - \mu_A - RT\beta = 0,$$

в которое переходит и уравнение (35) при  $\mu_A = \mu_B$ .

При необходимости уточнить описание процесса нужно отнести цепь единичной длины (димер) к сомономеру  $m_c$ . Тогда вместо реакции  $m_a$  с  $m_b$ , описываемой уравнением (23), потребуется ввести новую серию из четырех реакций  $m_a$ ,  $m_b$  и  $m_c$  между собой и еще три реакции  $m_c$  с остальными цепями. Если затем с помощью уравнений (12) и (33) записать для новых реакций уравнения для химических потенциалов, добавить сумму уравнений (24)–(31) и из полученной системы исключить величины  $\mu_1$ ,  $\mu_2$  и  $\mu_c$  (химический потенциал димера), снова придем к уравнению (35). Тот же результат получим при одновременном исключении из полимерных цепей димера и следующей за ним пары гомологов с числом звеньев 2 и т. д. С каждым шагом число уравнений быстро нарастает, и здесь нет возможности представить полные доказательства универсальности этой теории.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Меншуткин Н. А. Очерк развития химических воззрений. Санкт-Петербург, 1888. 380 с.
2. Flory P. J. Principles of Polymer Chemistry. N. Y., 1953. P. 102.
3. Розенберг Б. А., Иржак В. И., Ениколопан Н. С. Межцепной обмен в полимерах. М., 1975. С. 26.
4. Голубев В. М., Никонов В. З. // Тез. докл. III Всесоюз. конф. по химии и физикохимии олигомеров. Черноголовка, 1986. С. 157.
5. Голубев В. М., Русанов А. И. // Высокомолек. соед. А. 1986. Т. 28. № 7. С. 1554.
6. Кучанов С. И. Методы кинетических расчетов в химии полимеров. М., 1978. 368 с.
7. Мюнстер А. Химическая термодинамика. М., 1971. 296 с.
8. Brønsted J. N., Koejoed J. // Chem. Abstrs. 1947. V. 41. № 15. 4696d.
9. Koejoed J. // Disc. Faraday Soc. 1953. V. 15. P. 207.
10. Голубев В. М. // Высокомолек. соед. Б. 1986. Т. 28. № 10. С. 769.
11. Голубев В. М. // Высокомолек. соед. Б. 1981. Т. 23. № 1. С. 39.
12. Longuet-Higgins H. C. // Disc. Faraday Soc. 1953. V. 15. P. 73.
13. Hijmans J., Holleman Th. // Advances Chem. Phys. 1969. V. 16. P. 223.
14. Голубев В. М. // Высокомолек. соед. Б. 1983. Т. 25. № 3. С. 207; Высокомолек. соед. А. 1985. Т. 27. № 11. С. 2380.
15. Гиббс Дж. В. Термодинамика. Статистическая механика. М., 1982. С. 72.
16. Голубев В. М., Русанов А. И. // Докл. АН СССР. 1984. Т. 275. № 3. С. 250.
17. Flory P. J. // J. Amer. Chem. Soc. 1936. V. 58. № 9. P. 1877.

Научно-производственное  
объединение «Полимерсинтез»

Поступила в редакцию  
2.VI.1987

#### THERMODYNAMIC THEORY OF CHEMICAL EQUILIBRIUM IN LINEAR POLYCONDENSATION

Golubev V. M., Nikonov V. Z.

#### Summary

Basing on the quasolution concept and Brønsted congruency principle the fundamental equations have been derived for the Gibbs energy of the polymolecular polymer with chain units and end groups considered as independent components of a system including the general case of presence of any other substances. From analysis of chemical potentials values of units and end groups the equivalence of the congruency principle and Flory principle about the indistinguish of these components in the same or different macromolecules is concluded. The application of derived equations to description of the chemical equilibrium in polycondensation of bifunctional monomers is discussed. The system under study can be easily put in coincidence with the Flory principle by means of consideration of lower homologues of different reactivity as strange substances – comonomers. A body of mathematics of the theory is the same for this case.