

УДК 541.64

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Г. М. ГАМБАРОВ, Э. Ф. ВАЙНШТЕЙН, С. Г. ЭНТЕЛИС

ЗАВИСИМОСТЬ КОНСТАНТЫ РАВНОВЕСИЯ ОТ МЕСТА РАСПОЛОЖЕНИЯ РЕАГИРУЮЩЕЙ ГРУППЫ В ПОЛИМЕРЕ

(Представлено академиком В. И. Кондратьевым 10 II 1975)

Известно, что в некоторых химических процессах с участием полимеров и низкомолекулярных соединений наблюдается отклонение протекания реакции от закона случая (¹, ²). Причины такого отклонения пока неясны. В данной работе сделана попытка оценить зависимость константы равновесия от расположения реакционноспособной группы в цепи полимера на основе термодинамических представлений.

При адсорбции низкомолекулярного соединения на полимере в месте протекания реакции изменяются локальная жесткость и «взаимодействие» полимер — растворитель. Согласно модели гибкой нити Ландау — Лифшица, под локальной жесткостью « a » понимается сопротивление изгибу локального участка цепи (³). Влияние растворителя моделируется силой, приложенной к этому участку цепи и равной $\vec{f}(\vec{\rho}) = p\vec{\rho}$, где p — константа, являющаяся характеристикой взаимодействия растворителя с полимером и локальных свойств макромолекулы (⁴).

В общем случае убыль свободной энергии в результате химического процесса будет происходить как за счет «собственно» реакции, так и вследствие изменения линейных размеров цепи, обусловленного изменением гибкости и силы взаимодействия полимер — растворитель

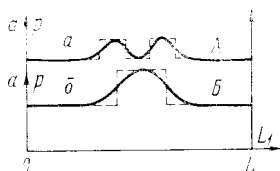


Рис. 1. Функция распределения жесткости вдоль длины нити (цепи)

$$\Delta F = \Delta F_x + A_r.$$

Если предполагать, что ΔF_x не зависит от длины цепи и места посадки, то изменение ΔF будет объясняться зависимостью $\bar{R}^2$ от места посадки низкомолекулярного агента.

Очевидно, что чем меньше растяжение цепи при реакции в некотором месте L_1 , тем меньше энергия растяжения A_r , и, следовательно, тем больше вероятность посадки низкомолекулярного соединения в данное место. Аналогично, чем больше сокращение линейных размеров цепи, тем больше вероятность реакции в данном месте цепи (на данном полимерном звене).

Зная изменение a и p , найдем средний квадрат расстояния между концами цепи, состоящей из i звеньев при посадке одной молекулы низкомолекулярного соединения $[\bar{R}^2(i, 1)]$. Для облегчения расчета $\bar{R}^2$ вместо реальной функции $a(l')$, изображенной на рис. 1A сплошной линией, взято $a(l')$, соответствующее пунктирной линии,

$$a(l') = \begin{cases} a & 0 \leq l' \leq L_1 - r, \\ a' & L_1 - r \leq l' \leq L_1 + r, \\ a & L_1 + r \leq l' \leq l, \end{cases}$$

где l — координата вдоль длины цепи, l' — текущая координата, r — длина прореагировавшего участка, a и a' — жесткость исходного и прореагировавшего участков цепи. Аналогично

$$p(l') = \begin{cases} p & 0 \leq l' \leq L_1 - r, \\ p' & L_1 - r \leq l' \leq L_1 + r, \\ p & L_1 + r \leq l' \leq L, \end{cases}$$

где L — длина цепи.

Расчет $\bar{R}^2(i, 1)$ проводился на ЭВМ, аналогично расчету $\bar{R}_p^2$ для жесткой цепи.

Вероятность адсорбции на данное место L_1 , рассчитанная с учетом изменения линейных размеров цепи, показана на рис. 2. Из рис. 2 видно, что если $a' > a$, $p' > p$, то мономер с большей вероятностью адсорбируется в конец цепи, если $a' < a$, $p' < p$, то мономер стремится занять середину цепи. В случае $a' > a$, $p' < p$ и $a' < a$, $p' > p$ вероятность адсорбции зависит от величины a , a' , p , p' .

При $p = 0$ вероятность адсорбции в середине возрастает с уменьшением жесткости прореагировавшего участка, а на конец цепи — с увеличением его жесткости. Таким образом, на строение получаемых продуктов сильное влияние оказывает не только изменение жесткости цепи, но и растворитель, в котором протекает реакция.

При посадке второго мономера на процесс влияет взаимодействие между прореагировавшими участками цепи, которое может приводить к увеличению или уменьшению жесткости, а это, в свою очередь, изменяет место реакции, при котором расстояние между концами минимально.

Если эти тенденции противоположны, то комплексообразующие мономеры могут садиться или рядом или на каком-то расстоянии друг от друга. Обычно минимальное расстояние, при котором взаимодействие не проявляется, равно длине одного звена.

Очевидно, существует такое a' , при котором обе тенденции посадки равны. Найти a' можно, приравняв средние квадраты расстояния между концами цепи, вычисленные в первом случае для a и p , изображенных на рис. 1А, и во втором случае для a и p , изображенных на рис. 1Б.

Для расчета среднего квадрата расстояния между концами цепи, состоящей из i звеньев, при адсорбции m мономеров $\bar{R}^2(i, m)$ необходимо знать функцию распределения прореагировавших звеньев по длине полимера. Так как при различном распределении прореагировавших и непрореагировавших звеньев цепи $\bar{R}^2(i, m)$ будет различным, то наиболее вероятное распределение будет при $\bar{R}^2(i, m)$ минимальном. Следовательно, в полимерах необходимо учитывать распределение «по месту», которое может оказаться доминирующим и значительно исказить другие типы распределений, изучаемые в полимерах. Следует заметить, что если после установления химического равновесия будут протекать реакции полимер-аналогичных превращений, то это приведет к значительному отклонению протекания процесса от «закона случая».

Вышеизложенное должно привести к зависимости наблюдаемой константы равновесия (при малых абсолютных значениях ее) от степени превращения и (или) может привести к изменению распределения продуктов реакции, например, отклонению м.в.р. от «закона случая» при деструкции полимеров.

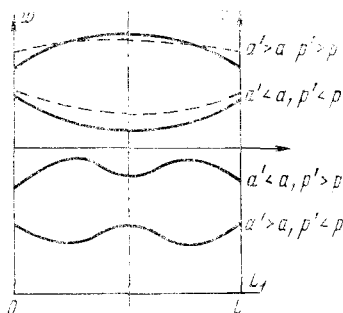


Рис. 2. Вероятность адсорбции в зависимости от места расположения реагирующего звена

Поскольку $\bar{R}^2(i, m)$ монотонная функция m , ее можно аппроксимировать кривой, проведенной по трем известным точкам $\bar{R}^2(i, 0)$, $\bar{R}^2(i, i)$ и $\bar{R}^2(i, 1)$. Зная зависимость $\bar{R}^2(i, m)$ от m , можно рассчитать зависимость константы равновесия от степени превращения.

Институт химической физики
Академии наук СССР
Москва

Поступило
26 XII 1975

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ Г. Моравец, Макромолекулы в растворе, М., «Наука», 1967. ² Н. А. Платэ, Симпозиум по кинетике и механизму образования и превращения макромолекул, Доклады, Ереван, 1966. ³ Л. Д. Ландау, Е. М. Лифшиц, Статистическая физика, М., «Наука», 1964. ⁴ Г. М. Гамбаров, Э. Ф. Вайнштейн, С. Г. Энгелс, ДАН, т. 218, № 2, 375 (1974).