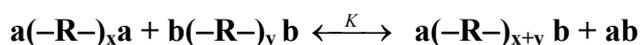


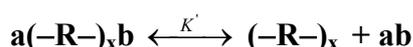
III. ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ ПОЛИКОНДЕНСАЦИИ

При поликонденсации, наряду с линейными макромолекулами, в качестве побочных продуктов образуются циклические низкомолекулярные соединения. В термодинамике поликонденсации рассматривают два типа равновесий:

1) между линейными продуктами конденсации и низкомолекулярным веществом, выделяющимся в результате реакции, характеризуемое константой равновесия K :



2) между линейными и циклическими продуктами поликонденсации, соотношение между которыми определяется константой равновесия K' :



Величина K' зависит от разности термодинамических потенциалов линейных и циклических продуктов:

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ = -RT \ln K'$$

где ΔG° , ΔH° и ΔS° — разности стандартных величин термодинамического потенциала, энтальпии и энтропии поликонденсации в расчете на осново-моль.

Для образования каждого из возможных циклических продуктов характерна своя константа равновесия K' , величина которой в первом приближении обратно пропорциональна концентрации мономера. Циклизация — мономолекулярная реакция, а линейная поликонденсация — бимолекулярна. Поэтому *при разбавлении системы относительное содержание циклических соединений возрастает*, и при достаточно малых концентрациях основным продуктом поликонденсации должны быть циклы (правило разбавления Циглера). Напротив, *увеличение концентрации мономера благоприятствует образованию линейного продукта*.

Как известно, наименьшей напряженностью (т.е. ΔH° раскрытия цикла максимальна) обладают 5-ти и 6-ти членные циклы, а также циклы с числом атомов более 20. Для большинства систем ΔS° отрицательна и возрастает с увеличением числа атомов в цикле. Поэтому при повышении температуры поликонденсации выход циклических продуктов, как правило, возрастает. Наибольшей термодинамической устойчивостью (ΔG° раскрытия максимальна и положительна) обладают 5-ти и 6-ти членные циклы. ΔG° раскрытия других циклов отрицательна, поэтому в качестве главного продукта поликонденсации прочих бифункциональных соединений получается линейный полимер.

Для соединений с числом атомов более 20 вероятность циклизации определяется отношением вероятностей соударений концевых функциональных групп одной и той же макромолекулы и соударений концевых групп, принадлежащих разным макромолекулам.

Вероятность образования больших циклов очень мала и убывает с увеличением размера цикла.

Обратимся теперь к равновесию между исходными низкомолекулярными веществами и продуктами линейной поликонденсации. В зависимости от абсолютного значения константы равновесия K различают *обратимую (равновесную) и необратимую (неравновесную) поликонденсацию*. Если в условиях реакции степень превращения и молекулярная масса получаемых полимеров определяется равновесными концентрациями реагентов и продуктов реакции, то такая поликонденсация называется равновесной или обратимой. Обычно это характерно для процессов с $K=10\div 100$. Например, при полиэтерификации пентаметиленгликоля и адипиновой кислоты $K=6$, а при полиамидировании ω -аминоундекановой кислоты $K=8.9$. Если же $K>10^3$, то степень превращения функциональных групп и молекулярная масса получаемого полимера определяются не термодинамическими, а кинетическими факторами, такую поликонденсацию называют неравновесной или необратимой. Так, при поликонденсации диаминов с дихлорангидридами ароматических дикарбоновых кислот $K\gg 10^{15}$.

В случае обратимой поликонденсации равновесие между продуктами конденсации и выделяющимися низкомолекулярными соединениями достигается уже при сравнительно небольших степенях превращения. Поэтому для получения полимера высокой молекулярной массы в этом случае из системы необходимо постоянно удалять образующийся низкомолекулярный продукт. Напротив, при необратимой поликонденсации реакции, обратные росту, практически не существенны.