Том (А) XI ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ 1969 № 8

УДК 678.01:(53+54)

УРАВНЕНИЯ ДЛЯ ФУНКЦИЙ КОМПОЗИЦИОННОГО РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ПРОДУКТОВ ПОЛИМЕРАНАЛОГИЧНЫХ ПРЕВРАЩЕНИЙ

О. В. Ноа, А. Я. Темкин

Композиционная неоднородность продуктов полимераналогичных превращений в большей мере определяет их свойства [1, 2]. Поэтому теоретический расчет функций композиционных распределений в зависимости от условий и времени протекания реакции необходим для предсказания свойств получаемых полимеров. Расчеты такого рода весьма сложны, если принять во внимание зависимость скорости реакции замещения некоторой функциональной группы от типа соседних с ней, а иногда и более удаленных, функциональных групп. Влияние соседних групп может быть весьма значительным — при изменении соседа константа скорости реакции замещения может измениться на 5—6 порядков [3, 4] *. Поскольку именно этот эффект, особенно в случае ускоряющего действия соседних прореагировавших групп, обусловливает значительную композиционную неоднородность продуктов, то нельзя пренебрегать им в расчетах композиционных распределений.

Цель настоящей работы — вывод уравнений, определяющих функции композиционного распределения продуктов полимераналогичных превращений в случае ускоряющего действия соседних прореагировавших групп. При этом мы ограничились рассмотрением реакций замещения функциональных групп полимеров, которые содержат группы лишь одного типа А, группами другого типа В. Каждую полимерную цепочку в некоторый момент времени t рассматриваем как состоящую из n сплошных блоков групп В, разделенных сплошными блоками непрореагировавших групп А. Суммарную длину (выраженную в числе мономерных звеньев) этих последних блоков мы называем свободной длиной данной цепочки. Разумеется, концы n блоков В могут быть распределены случайным образом по длине цепочки. Такие случайные распределения координат концов блоков В будут существовать для любых n. Число блоков n в цепочке не остается постоянным. Действительно, с течением времени положения концов блоков в цепочке изменяются, и некоторые блоки сливаются друг с другом, кроме того, возникают новые блоки в результате замещения группы А, окруженной группами того же типа А. В результате распределения концов блоков в цепочках с разным числом блоков n не будут независимы друг от друга, а будут удовлетворять системе связанных уравнений. Вывод этой системы уравнений и указание методов ее приближенного решения является задачей данной работы.

Основные ограничения и допущения. Перечислим основные ограничения, накладываемые на характер изучаемых процессов и упрощающие предположения, при которых решается поставленная задача.

* В качестве примера можно привести влияние соседних кислотных групп на скорость гидролиза сополимеров акриловых кислот n-нитрофенилметакрилата, метилметакрилата [4].

1. Рассматривается реакция, протекающая в гомогенных условиях при значительном избытке второго реагента, содержащего группы B, так что изменением его концентрации можно пренебречь.

2. Не учитывается влияние на скорость реакции таких факторов, как микротактичность, конформация макромолекул, наличие надмолекулярных структур.

3. Учитывается влияние на скорость замещения каждого звена лишь ближайших соседних групп, т. е. рассматриваются три возможных типа элементарного акта замещения: когда звено имеет 0, 1 и 2 прореагировавших соседа, которым соответствуют константы скорости k_0, k_1, k_2.

4. Чтобы не учитывать влияния концевых групп, рассматривается модель полимерной молекулы в виде замкнутого кольца. Это предположение облегчает вывод и решение уравнений, описывающих процесс полимераналогичного превращения, но для достаточно длинных линейных молекул останутся в силе все результаты, полученные для колец, так как влияние концевых групп убывает с увеличением длины цепи.

5. В рассматриваемой системе преобладают длинные молекулы, т. е. средний молекулярный вес значительно больше молекулярного веса мономерного звена. Это предположение необходимо как для использования модели одномерной сплошной среды (см. п. 7), так и с точки зрения возможности применения получаемых результатов к линейным молекулам (см. п. 4).

6. $k_1 \gg k_0$, т. е. рассматриваются случаи, когда соседняя прореагировавшая группа оказывает сильное ускоряющее действие. При выполнении этого условия будет преобладать реакция замещения групп, находящихся в центре триад BAA или AAB. Поэтому блок из звеньев B успеет значительно вырасти, прежде, чем произойдет замещение группы в центре триады AAA, т. е. зародится новый блок. Точнее это предположение можно сформулировать следующим образом: существует такая окрестность группы B, заместившей в момент времени $t = t_1$ группу A из центра триады AAA, содержащая $2\nu \gg 1$ групп типа A, что в этой окрестности можно пренебречь вероятностью еще одного акта замещения группы A из центра триады AAA за время $(t_2 - t_1)$ роста блока из групп B до границ этой окрестности.

Таким образом, даже при малых конверсиях блоки из звеньев B будут иметь значительную длину, но полное число блоков из групп B на начальной стадии реакции будет невелико.

7. Примем теперь любую произвольно выбранную точку кольца за нуль отсчета и будем двигаться вдоль кольца в направлении против часовой стрелки. Пройденное расстояние s, выраженное в числе мономерных звеньев, является, конечно, дискретной переменной. Однако, принимая во внимание п. п. 5 и 6, можно считать s непрерывной переменной без того, чтобы заметно исказить композиционное распределение.

8. Допущения 5—7 позволяют следующим образом упростить рассмотрение роста отдельных блоков. Примем, что, как только произошел акт зарождения (с константой скорости k_0), т. е. образовался блок из одной изолированной группы B, из точки зарождения в обе стороны начинает расти блок B, причем скорость движения каждого конца постоянна и равна k_1. Равномерный рост блоков продолжается до тех пор, пока расстояние между концами двух блоков не станет равным длине одного звена. Тогда происходит рекомбинация с константой скорости k_2. Делая такое допущение, мы пренебрегаем мелкомасштабными флуктуациями положений концов блоков в каждый момент времени. Такое пренебрежение вполне законно при выполнении условия 6, так как в этом случае указанные флуктуации значительно меньше средней длины блока.

Из всех сделанных выше допущений одним из наиболее существенных является допущение о пренебрежении зависимостью скорости реакции от конформации макромолекулы.

В дальнейшем было бы очень важно включить в рассмотрение и этот фактор. Дело в том, что изменение конформации молекул в результате замещения групп А группами В может существенно влиять на скорость самой этой реакции и благодаря уменьшению доступности части групп А для молекул реагентов В [5] и, что более интересно, в результате изменения термодинамики процесса.

Вывод уравнений. Рассмотрим статистический ансамбль цепей, в каждой из которых в начальный момент времени $t = 0$ имеются звенья одного типа А. В ходе реакции происходит замещение звеньев А на В. Так как наиболее удобной единицей длины является длина одного звена, то радиус ρ считаем выраженным в тех же единицах, т. е. $\rho = r / 2\pi$, где r — число звеньев в цепи.

Для упрощения задачи будем рассматривать монодисперсный образец, т. е. считать, что радиус ρ постоянен. При решении конкретных задач функция распределения колец по радиусам $f(\rho)$ может быть введена в конечные уравнения. Так как цепи замкнуты в кольца, удобно ввести для каждого кольца координаты: θ_i — координаты концов блоков, движущихся по часовой стрелке: ϑ_i — координаты концов, движущихся против часовой стрелки. Начало отсчета углов можно выбрать по нашему усмотрению.

Введем функцию $N_n(t) = N_n(t; \rho; \theta_1, \vartheta_1; \theta_2, \vartheta_2; \ldots, \theta_n, \vartheta_n)$, определяющую число цепей в ансамбле с n растущими блоками, радиусом ρ и данными координатами концов блоков, отнесенное к общему числу цепей в ансамбле (т. е. долю таких цепей); ρ входит в N_n в качестве параметра.

Отметим, что в каждой индивидуальной цепи число блоков может меняться от 0 до некоторого $n_{\text{макс}}$. Вообще говоря, $n_{\text{макс}} = \pi\rho$, но при $k_1 \gg k_0$ это значение никогда не может быть достигнуто.

Рассмотрим, как будет меняться $N_n(t)$ с течением времени. Число цепей с фиксированным числом блоков может изменяться в обе стороны за счет увеличения числа блоков благодаря зарождению новых блоков, происходящему с константой скорости k_0, и за счет уменьшения числа блоков при рекомбинации, происходящей с константой скорости k_2.

В самом общем виде уравнение, описывающее изменение $N_n(t)$, будет иметь вид:

$$\frac{dN_n(t)}{dt} = -\hat{A}[N_n] + F_{n+1}^{n_{\text{макс}}}[N_k] + F_0^{n-1}[N_k] \qquad (1)$$

Оператор $\hat{A}$ описывает убыль цепей с n блоками как за счет рекомбинации, так и за счет зарождения. Оператор $F_{n+1}^{n_{\text{макс}}}$ действует на функции N_k, где $n + 1 \leqslant k \leqslant n_{\text{макс}}$, и дает прибыль цепей с n блоками за счет рекомбинации. Оператор F_0^{n-1} действует на функции N_k, где $0 \leqslant k \leqslant n - 1$, и дает прибыль цепей с n блоками за счет зарождения.

Рассмотрим вначале, что представляет собой оператор $\hat{A}$. Во-первых, его можно представить в виде суммы: $\hat{A}[N_n] = \varphi_1^{(n)} N_n + \varphi_2^{(n)} N_n$, где $\varphi_1^{(n)} = \varphi_1^{(n)}(\rho; \theta_1, \vartheta_1; \ldots; \theta_n, \vartheta_n)$ — функция отражающая исчезновение колец с n блоками за счет рекомбинации, $\varphi_2^{(n)} = \varphi_2^{(n)}(\rho; \theta_1, \vartheta_1; \ldots; \theta_n, \vartheta_n)$ — функция, отражающая исчезновение колец с n-блоками за счет зарождения в этих кольцах новых блоков. Определим эти функции

$$\varphi_1^{(n)} = Bk_2 \sum_{i=1}^{n} \delta\left(\theta_{i+1} - \vartheta_i - \frac{1}{\rho}\right); \; n \geqslant 2 \, (\theta_{n+1} \equiv \theta_1) \qquad (2)$$

$$\varphi_2^{(n)} = Ck_0\left[2\pi\rho - \sum_{i=1} (\vartheta_i - \theta_i)\rho - 2n\right] \qquad (3)$$

Обе эти функции представляют собой произведение константы скорости на вероятность того, что в цепи с n блоками произойдет или рекомбина-

ция хотя бы двух блоков ($\varphi_1^{(n)}$), или зарождение хотя бы одного блока ($\varphi_2^{(n)}$). Поэтому B и C можно определить из условия нормировки.

Определим B:

$$B \int d\theta_1' \int d\vartheta_1' \int \ldots \int d\theta_n' \int d\vartheta_n' \, \delta\left(\theta_{i+1}' - \vartheta_i' - \frac{1}{\rho}\right) = 1 \qquad (4)$$

Для определения нижних пределов угловых переменных i-го блока предположим, что все блоки, начиная с 1-го и кончая i-м, имеют единичную длину, и расстояния между ними равны единице (одно звено). Для определения верхних пределов делаем то же предположение для блоков с порядковыми номерами: $i+1$, $i+2$, ..., n. Тогда пределы определятся неравенствами

$$\frac{2i-1}{\rho} \leqslant \vartheta_i \leqslant 2\pi - \frac{2n-2i+1}{\rho}; \quad \frac{2(i-1)}{\rho} \leqslant \theta_i \leqslant 2\pi - \frac{2(n-i+1)}{\rho} \qquad (5)$$

Подставляя эти пределы в уравнение (4), получим:

$$B\left(2\pi - \frac{2n}{\rho}\right)^{2n-2} \int\limits_{\frac{2i-1}{\rho}}^{2\pi - \frac{2n-2i+1}{\rho}} d\vartheta_i' \int\limits_{\frac{2i}{\rho}}^{2\pi - \frac{2(n-i)}{\rho}} d\theta_{i+1}' \, \delta\left(\theta_{i+1}' - \vartheta_i' - \frac{1}{\rho}\right) = 1 \qquad (6)$$

Отсюда

$$B = \left(2\pi - \frac{2n}{\rho}\right)^{-2(n-1)} \qquad (7)$$

$$\varphi_1^{(n)} = k_2\left(2\pi - \frac{2n}{\rho}\right)^{-2(n-1)} \sum_{i=1}^{n} \delta\left(\theta_{i+1} - \vartheta_i - \frac{1}{\rho}\right) \qquad (8)$$

Определим C:

$$C \int d(\vartheta_1' - \theta_1') \int \ldots \int d(\vartheta_n' - \theta_n') \left[2\pi\rho - \rho \sum_{i=1}^{n} (\vartheta_i' - \theta_i') - 2n\right] = 1 \qquad (9)$$

Применяя аналогичные рассуждения для определения пределов, получим:

$$\frac{1}{\rho} \leqslant \vartheta_i' - \theta_i' \leqslant 2\pi - \frac{2n-1}{\rho} \qquad (10)$$

Тогда

$$C \int\limits_{1/\rho}^{2\pi - \frac{2n-1}{\rho}} d(\vartheta_1' - \theta_1') \ldots \int\limits_{1/\rho}^{2\pi - \frac{2n-1}{\rho}} d(\vartheta_n' - \theta_n') \left[2\pi\rho - 2n - \rho \sum_{i=1}^{n} (\vartheta_1' - \theta_i')\right] = 1 \qquad (11)$$

$$C\left\{\left(2\pi - \frac{2n}{\rho}\right)^n 2\pi\rho - \rho n\left(2\pi - \frac{2n}{\rho}\right)^{n-1} \frac{1}{2}\left(2\pi - \frac{2n-2}{\rho}\right)\left(2\pi - \frac{2n}{\rho}\right) - \right.$$
$$\left. - 2n\left(2\pi - \frac{2n}{\rho}\right)^n\right\} = 1 \qquad (12)$$

$$C\left(2\pi - \frac{2n}{\rho}\right)^n [2\pi\rho - \pi\rho n + n(n-1) - 2n] = 1 \qquad (13)$$

$$C = \left(2\pi - \frac{2n}{\rho}\right)^{-n} [n(n-3) - \pi\rho(n-2)]^{-1} \tag{14}$$

$$\varphi_2^{(n)} = k_0\left(2\pi - \frac{2n}{\rho}\right)^{-n} [n(n-3) - \pi\rho(n-2)]^{-1}\left[2\pi\rho - 2n - \rho\sum_{i=1}^{n}(\theta_i - \theta_i)\right] \tag{15}$$

Определим функцию $\varphi_2^{(0)}$:

$$\varphi_2^{(0)} = C' k_0 2\pi\rho \tag{16}$$

C' определяется из условия нормировки

$$2\pi C'\rho = 1 \tag{17}$$

$$C' = \frac{1}{2\pi\rho} \tag{18}$$

$$\varphi_2^{(0)} = k_0 \tag{19}$$

Рассмотрим, как меняется во времени число N_0 цепей, в которых еще не произошел акт зарождения. Имеем:

$$\frac{dN_0(t)}{dt} = k_0 N_0(t) \tag{20}$$

$$N_0(t) = Ce^{-k_0 t} \tag{21}$$

$$N_0(0) = 1; \quad C = 1 \tag{22}$$

$$N_0(t) = e^{-k_0 t} \tag{23}$$

Итак, мы определили оператор A, описывающий убыль цепей с n блоками. Рассмотрим теперь, какой смысл имеют операторы F и $\bar{F}$, дающие прибыль цепей с n блоками. При этом рассмотрении можно учесть некоторую аналогию между операторами F и $\bar{F}$ и функциями φ_1 и φ_2.

Рассмотрим оператор $\bar{F}$, дающий приращение числа цепей с n блоками за счет зарождения новых блоков в цепях с числом блоков, меньшим n. Его построение должно быть аналогичным построению функции φ_2. Функцию φ_2 можно записать в следующем виде:

$$\varphi_2^{(n)} = k_0 m\left[2\pi - \sum_{i=1}(\vartheta_i - \theta_i) - \frac{2n}{\rho}\right], \tag{15a}$$

где

$$m = \rho\left(2\pi - \frac{2n}{\rho}\right)^{-n} [n(n-3) - \pi\rho(n-2)]^{-1} \tag{24}$$

$m\left[2\pi - \sum_{i=1}^{n}(\vartheta_i - \theta_i) - \frac{2n}{\rho}\right]$ представляет собой вероятность зарождения блока в любой точке цепи на свободной длине. Если мы будем рассматривать переход $N_{n-1}(t; \rho; \theta_1, \vartheta_1; \ldots; \theta_{n-1}, \vartheta_{n-1}) \to N_n(t; \rho; \theta_1, \vartheta_1; \ldots; \theta_{n-1}, \vartheta_{n-1}, \theta_n, \vartheta_n)$, то здесь в коэффициент перед N_{n-1} должна входить вероятность зарождения блока в данной вполне определенной точке, которая будет равна $\frac{m}{\rho}\delta\left(\vartheta_n - \theta_n - \frac{1}{\rho}\right)$. От φ_2 эта вероятность будет отличаться множителем, определяющим длину, на которой может произойти зарождение. В случае φ_2 — это вся свободная длина

$2\pi - \sum_{i=1}^{n} (\vartheta_i - \theta_i) - \frac{2n}{\rho}$, в случае F — это длина одного звена — $1/\rho$ (угловая). Это относится к случаю одного акта зарождения нового блока.

В общем случае, когда рассматривается переход $N_k \to N_n$, т. е. происходит зарождение $n - k$ блоков, вероятность их одновременного зарождения в определенных точках равна $\left(\frac{m}{\rho}\right)^{n-k} \prod_{i=k+1}^{n} \delta\left(\vartheta_i - \theta_i - \frac{1}{\rho}\right)$, т е.

$$F_0^{n-1}[N_k] = \sum_{k=0}^{n-1} k_0 \left(\frac{m}{\rho}\right)^{n-k} \prod_{i=k+1}^{n} \delta\left(\vartheta_i - \theta_i - \frac{1}{\rho}\right) N_k \tag{25}$$

Рассмотрим теперь оператор F, дающий приращение числа цепей с n блоками за счет рекомбинаций в цепях с числом блоков, большим n.

Для того чтобы осуществился переход $N_{n+1}(t; \rho; \theta_1, \vartheta_1; \ldots; \theta_n, \vartheta_n; \theta_{n+1}, \vartheta_{n+1}) \to N_n(t; \rho; \theta_1, \vartheta_1; \ldots; \theta_n, \vartheta_n)$, необходимо выполнение для некоторой пары блоков условия:

$$\theta_{i+1} = \vartheta_i + \frac{1}{\rho} \tag{26}$$

Так как необходимо получить цепь с n блоками и совершенно определенными значениями $2n$ координат, то соответствующие координаты из числа $2n + 2$ переменных, от которых зависит функция N_{n+1}, должны быть фиксированы. Две оставшиеся координаты удовлетворяют условию (26), т. е. может меняться только одна переменная. Другими словами, две координаты концов, разделенные единицей длины, могут принимать любые значения, оставаясь в пределах одного из n блоков, координаты концов которых фиксированы, что можно записать в виде:

$$F[N_{n+1}] = k_2 \sum_{i=1}^{n} \int_{\theta_i + 1/\rho}^{\vartheta_i - 1/\rho} d\vartheta'_{n+1} N_{n+1}\left(t; \rho; \theta_1, \vartheta_1; \ldots; \theta_n, \vartheta_n; \vartheta'_{n+1}, \vartheta'_{n+1} + \frac{1}{\rho}\right) \tag{27}$$

Если применить аналогичные рассуждения к переходу $N_{n+2} \to N_n$, когда происходят два акта рекомбинации, мы получим две свободные переменные и соответственно:

$$F[N_{n+2}] = k_2 \sum_{j=1}^{n}{}' \int_{\theta_i + 1/\rho}^{\vartheta_i - 1/\rho} d\vartheta'_{n+1} \int_{\theta_j + 1/\rho}^{\vartheta_j - 1/\rho} d\vartheta'_{n+2}$$

$$N_{n+2}\left(t; \rho; \theta_1, \vartheta_1; \ldots; \theta_n, \vartheta_n; \vartheta'_{n+1}, \vartheta'_{n+1} + \frac{1}{\rho}; \vartheta'_{n+2}, \vartheta'_{n+2} + \frac{1}{\rho}\right) \tag{28}$$

(штрих у суммы означает суммирование по $i \neq j$).

Для перехода $N_k \to N_n$ получим:

$$F[N_k] = k_2 \sum_{\underbrace{i, j \ldots = 1}_{k-n}}^{n} \underbrace{\int d\vartheta'_{n+1} \int \ldots \int}_{k-n} d\vartheta'_k N_k (t; \rho; \theta_1, \vartheta_1; \ldots;$$

$$\theta_n, \vartheta_n; \vartheta'_{n+1}, \vartheta'_{n+1} + \frac{1}{\rho}; \ldots; \vartheta'_k, \vartheta'_k + \frac{1}{\rho}\Big) \tag{29}$$

И, наконец, для оператора F в целом, получим:

$$F_{n+1}^{n_{\text{макс}}}[N_k] = k_2 \sum_{k=n+1}^{n_{\text{макс}}} \underbrace{\sum_{i,\ldots=1}^{n}{}'}_{k-n} \underbrace{\int d\vartheta'_{n+1} \int \ldots \int d\vartheta'_k}_{k-n} N_k\Big(t;\ \rho;\ \theta_1,\ \vartheta_1;\ \ldots$$

$$\ldots;\ \theta_n,\ \vartheta_n;\ \vartheta'_{n+1},\ \vartheta'_{n+1} + \frac{1}{\rho};\ \ldots;\ \vartheta_k',\ \vartheta_k' + \frac{1}{\rho}\Big) \qquad (30)$$

Теперь вернемся к уравнению (1). Операторы $\hat{A}$, $F_{n+1}^{n_{\text{макс}}}$ и $\bar{F}_0^{n-1}$ определены. Раскрывая полную производную по t, получим:

$$\frac{dN_n(t)}{at} = \frac{\partial N_n}{\partial t} + \sum_{i=1}^{n} \frac{\partial N_n}{\partial \theta_i} \frac{\partial \theta_i}{\partial t} + \sum_{i=1}^{n} \frac{\partial N_n}{\partial \vartheta_i} \frac{\partial \vartheta_i}{\partial t} \qquad (31)$$

Производные угловых переменных по времени представляют собой угловые скорости перемещения соответствующих концов блоков и будут определяться следующим образом:

$$\frac{\partial \vartheta_i}{\partial t} = \frac{k_1}{\rho}; \qquad \frac{\partial \theta_i}{\partial t} = -\frac{k_1}{\rho} \qquad (32)$$

т. е.

$$\frac{dN_n(t)}{dt} = \frac{\partial N_n}{\partial t} + \frac{k_i}{\rho}\Big(\sum_{i=1}^{n} \frac{\partial N_n}{\partial \vartheta_i} - \sum_{i=1}^{n} \frac{\partial N_n}{\partial \theta_i}\Big) \qquad (33)$$

Уравнение (1) можно переписать так:

$$\frac{\partial N_n}{\partial t} = \frac{k_1}{\rho}\Big(\sum_{i=1}^{n} \frac{\partial N_n}{\partial \theta_i} - \sum_{i=1}^{n} \frac{\partial N_n}{\partial \vartheta_i}\Big) - \hat{A}[N_n] +$$

$$+ F_{n+1}^{n_{\text{макс}}}[N_k] + \bar{F}_0^{n-1}[N_k] \qquad (34)$$

Введем оператор

$$\hat{D}_n = \frac{k_1}{\rho}\Big(\sum_{i=1}^{n} \frac{\partial}{\partial \theta_i} - \sum_{i=1}^{n} \frac{\partial}{\partial \vartheta_i}\Big) - (\varphi_1^{(n)} + \varphi_2^{(n)})$$

Тогда

$$\frac{\partial N_n}{\partial t} = \hat{D}_n[N_n] + F_{n+1}^{n_{\text{макс}}}[N_k] + \bar{F}_0^{n-1}[N_k] \qquad (35)$$

Определение наблюдаемых величин через N_n. Зная $N_n(t)$, можно получить различные функции и величины, которые достаточно полно характеризовали бы композиционное распределение.

Определим через N_n вероятность найти кольцо с n блоками и данными координатами их концов — $w_n(t;\ \rho;\ \theta_1, \vartheta_1;\ \ldots;\ \theta_n, \vartheta_n)$

$$w_n(t;\rho;\ \theta_1, \vartheta_1;\ldots;\ \theta_n, \vartheta_n) =$$

$$= \frac{N_n(t;\rho;\ \theta_1, \vartheta_1;\ldots;\ \theta_n, \vartheta_n)}{\sum_{k=1}^{n_{\text{макс}}} \int d\theta_1' \int d\vartheta_1' \ldots \int d\theta_k' \int d\vartheta_k' N_k(t;\rho;\ \theta_1', \vartheta_1';\ldots;\ \theta_k', \vartheta_k')} \qquad (36)$$

Если определить N_n как долю от общего числа цепей, то знаменатель в (36) равен единице, и $w_n = N_n$.

Пределы интегрирования по угловым переменным определяются также, как и при определении $\varphi_1^{(n)}$ — (5). Через w_n можно выразить функцию распределения блоков В по длинам — $\widetilde{W}(l)$ и функцию распределения по степеням превращения — $W(y)$, где l — длина блока (число звеньев в блоке) и y — конверсия

$$\widetilde{W}(l) = \sum_{n=1}^{\pi\rho} \sum_{k=1}^{n} \int d\theta_1' \int d\vartheta_1' \ldots \int d\theta_{k-1}' \int d\vartheta_{k-1}' \int d\theta_k' \times$$

$$\times \int d\theta_{k+1}' \int d\vartheta_{k+1}' \ldots \int d\theta_n' \int d\vartheta_n' \times$$

$$\times w_n\left(t; \rho; \theta_1', \vartheta_1'; \ldots; \theta_k', \theta_k' + \frac{l}{\rho}; \ldots; \theta_n', \vartheta_n'\right) \tag{3.7}$$

Пределы интегрирования в (37)

$$\frac{2i-1}{\rho} \leqslant \vartheta_i' \leqslant 2\pi - \frac{2(n-i)}{\rho} - l \quad \text{при } i < k$$

$$\frac{2(i+1)}{\rho} \leqslant \theta_i' \leqslant 2\pi - \frac{2n-2i+1}{\rho} - l \quad \text{при} \quad i \leqslant k$$

$$\left.\begin{aligned} \frac{2(i-1)}{\rho} + l \leqslant \vartheta_i' \leqslant 2\pi - \frac{2n-2i+1}{\rho} \\ \frac{2i-3}{\rho} + l \leqslant \theta_i' \leqslant 2\pi - \frac{2(n-i+1)}{\rho} \end{aligned}\right\} \quad \text{при} \quad i > k \tag{38}$$

При условии

$$l = \frac{2\pi\rho}{n} y \qquad W(y) = \widetilde{W}(l) \tag{39}$$

Зная w_n, можно определить и функцию распределения по числу блоков — $\overline{W}(n)$

$$\overline{W}(n) = \int d\theta_1' \int d\vartheta_1' \ldots \int d\theta_n' \int d\vartheta_n' w_n(t; \rho; \theta_1', \vartheta_1', \ldots; \theta_n', \vartheta_n') \tag{40}$$

Пределы интегрирования по угловым переменным определяются неравенствами (5).

Кроме функций распределения, зная w_n, можно определить такие характеристики системы, как среднюю длину ($l_В$) блока, состоящего из звеньев В, среднюю конверсию (y) и среднее число ($\bar{n}$) блоков для любого момента времени t:

$$\bar{l}_В = \rho \sum_{n=1}^{\pi\rho} \frac{1}{n} \int d(\vartheta_1' - \theta_1') \ldots \int d(\vartheta_n' - \theta_n') \times$$

$$\times \sum_{i=1}^{n} (\vartheta_i' - \theta_i') w_n(t; \rho; \theta_1', \vartheta_1'; \ldots; \theta_n', \vartheta_n') \tag{41}$$

$$\bar{y} = \frac{1}{2\pi} \sum_{n=1}^{\pi\rho} \int d(\vartheta_1' - \theta_1') \ldots \int d(\vartheta_n' - \theta_n') \times$$

$$\times \sum_{i=1}^{n} (\vartheta_i' - \theta_i') w_n(t; \rho; \theta_1', \vartheta_1'; \ldots; \theta_n', \vartheta_n') \tag{42}$$

В обоих случаях пределы интегрирования определяются по (10)

$$\bar{n} = \sum_{n=1}^{n\rho} n \int d\theta_1' \int d\vartheta_1' \int \ldots \int d\theta_n' \int d\vartheta_n' \, w_n(t; \rho; \theta_1', \vartheta_1'; \ldots; \theta_n', \vartheta_n') \quad (43)$$

Здесь пределы интегрирования определяются по (5).

Метод итераций. Для решения системы (35) можно применить метод итераций, выбрав в качестве нулевого приближения функции $N_n^{(0)}$, являющиеся решением следующей системы уравнений:

$$\begin{cases} \dfrac{\partial N_1^{(0)}}{\partial t} = \hat{D}_1[N_1^{(0)}] + F_0^0[N_0] \\ \dfrac{\partial N_2^{(0)}}{\partial t} = \hat{D}_2[N_2^{(0)}] + F_0^1[N_k^{(0)}] \\ \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \\ \dfrac{\partial N_n^{(0)}}{\partial t} = \hat{D}_n[N_n^{(0)}] + F_0^{n-1}[N_k^{(0)}] \\ \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \end{cases} \quad (44)$$

В этом приближении не учитывается увеличение числа цепей с n блоками за счет рекомбинации блоков в цепях с большим числом блоков.

Вероятно, нулевое приближение само по себе может удовлетворительно описать начальную стадию реакции. Система (44) проще, чем (35), не только из-за упрощения каждого из уравнений, но и потому, что в ней уравнение для $N_k^{(0)}$ не «зацеплено» с уравнениями для $N_{k>\bar{k}}^{(0)}$. Подставляя $N_k^{(0)}$ в члены, дающие прибыль за счет рекомбинации, вместо N_k получим систему уравнений первого приближения; подставляя в эти же члены (35) ее решение $N_k^{(1)}$, получим систему уравнений второго приближения и т. д. Уравнения i-го приближения будут иметь вид:

$$\begin{cases} \dfrac{\partial N_1^{(i)}}{\partial t} = \hat{D}_1[N_1^{(i)}] + F_2^{n_{\text{макс}}}[N_k^{(i-1)}] + F_0^0[N_0] \\ \dfrac{\partial N_2^{(i)}}{\partial t} = \hat{D}_2[N_2^{(i)}] + F_3^{n_{\text{макс}}}[N_k^{(i-1)}] + F_0^1[N_k^{(i)}] \\ \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \\ \dfrac{\partial N_n^{(i)}}{\partial t} = \hat{D}_n[N_n^{(i)}] + F_{n+1}^{n_{\text{макс}}}[N_k^{(i-1)}] + F_0^{n-1}[N_k^{(i)}] \\ \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \end{cases} \quad (45)$$

Эти уравнения также зацеплены только в одном направлении (последующие за предыдущие).

Решение системы (44) и отыскание последовательных приближений в принципе проще, чем решение системы (35). Однако увеличение числа независимых переменных при возрастании n сильно затрудняет численное решение уравнений (44) с большими значениями n. Возможно, что эту трудность удастся преодолеть, если с помощью функций Грина операторов $(\partial / \partial t - \hat{D}_n)$ свести все уравнения к интегральным. Тогда многократные квадратуры можно вычислять методом Монте — Карло. Другой возможный путь — отказ от непосредственного решения системы (35) (или (44) — (45)) и использование ее в качестве исходного пункта для получения менее точных, но проще разрешимых уравнений для функций, содержащих меньше информации о распределении, чем набор функций N_n.

В заключение авторы выражают глубокую благодарность Н. А. Платэ и А. Д. Литмановичу за интерес к работе и полезные обсуждения.

Выводы

1. Рассмотрена простая модель реакции замещения боковых функциональных групп макромолекул при условии, что ее скорость существенно зависит от того, прореагировали или нет одна или обе соседние функциональные группы.

2. Выведены уравнения (35), описывающие эволюцию со временем статистического распределения угловых координат концов блоков В и самого числа блоков в ансамбле макромолекул. Решение системы (35) сопряжено со значительными трудностями, однако не является практически невозможным, особенно, если использовать описанную выше итерационную процедуру. Кроме того, система (35) может служить основой для получения более простых, но менее точных уравнений.

Институт нефтехимического синтеза
им. А. В. Топчиева АН СССР

Поступила в редакцию
3 VII 1968

ЛИТЕРАТУРА

1. N. E. Nielsen, J. Amer. Chem. Soc., 75, 1435, 1953.
2. A. Renfrew, P. Morgan, Polythene, London, 1957.
3. Химические реакции полимеров, под ред. Е. Феттеса, изд-во «Мир», 1967.
4. T. Alfrey, W. G. Lloyd, J. Chem. Phys., 38, 318, 1963.
5. В. А. Каргин, Н. А. Платэ, ЖВХО им. Д. И. Менделеева, 9, 654, 1964.

EQUATIONS FOR COMPOSITION DISTRIBUTION IN PRODUCTS OF POLYMERANALOGOUS REACTIONS

O. V. Noa, A. Ya. Temkin

Summary

Equations discribing composition distribution in products of polymeranalogous reactions for the case of accelerating effects of the neighbouring groups on the substitution rate of a single functional group have been derived. Iterational method of approximate solvation of the equations have been proposed.