

УДК 541.64:542.952

РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ЗВЕНЬЕВ В ПРОДУКТАХ
ПОЛИМЕРАНОЛОГИЧНЫХ РЕАКЦИЙ

*О. В. Ноа, А. Л. Тоом, Н. Б. Васильев,
А. Д. Литманович, Н. А. Платэ*

Одной из важных задач общей теории полимераналогичных реакций является описание строения цепи образующихся продуктов как функций кинетических параметров процесса. Результаты такого описания можно использовать для установления механизма процесса по экспериментальным данным о распределении звеньев в продуктах или же для расчета строения цепи, если известны кинетические параметры реакции (последнее особенно существенно в тех случаях, когда строение цепи, определяющее физические и химические свойства полимеров, не удается установить экспериментально).

Полное описание процесса с учетом всех присущих ему специфических факторов является чрезвычайно сложной задачей. Поэтому построение общей теории целесообразно начать с рассмотрения простейшей модели, учитывающей только, так называемый, эффект соседних звеньев.

Пусть звенья А превращаются в звенья В по необратимой реакции первого порядка, и реакционноспособность группы А зависит только от природы ближайших соседей. Обозначим k_0 , k_1 и k_2 константы скорости реакции для звеньев А, имеющих 0, 1 и 2 соседних звеньев В соответственно.

Кинетика таких реакций исследована в ряде теоретических работ [1–6]. Методы, предложенные в этих работах, позволяют рассчитывать распределение по длинам последовательностей непрореагировавших звеньев. Очевидно, что задача полного описания строения цепи этим не исчерпывается, тем более, что необратимость реакции обусловливает существенное различие в распределении прореагировавших и непрореагировавших звеньев.

В настоящей работе предлагается точное решение задачи полного описания строения цепи продуктов полимераналогичных превращений, основанное на методе мультиплетов [7], а также несколько приближенных методов описания, точность которых оценивается путем сопоставления их результатов с результатами точного решения.

Точное решение. Полное описание распределения звеньев в цепи предполагает расчет вероятностей любых последовательностей n звеньев А и В. Согласно терминологии работ [7, 6], будем называть такие последовательности n_{AB} -туплетами.

Для вычисления вероятностей n_{AB} -туплетов достаточно найти вероятности всех n_{AX} -туплетов, построенных из звеньев А и X, где X обозначает место, которое может занимать как А, так и В.

Рассмотрение таких последовательностей удобно потому, что их вероятности во времени могут только уменьшаться, а вероятность любой последовательности из звеньев А и В легко выражается через вероятности туплетов, содержащих А и X, и чистых А-туплетов.

Покажем, в качестве примера, как выразить вероятность последовательности АВАВ

$$P\{ABAB\} = P\{ABA\} - P\{ABA_2\} = P\{AXA\} - P\{A_2\} - \\ - P\{AXA_2\} + P\{A_4\} \quad (1)$$

Вероятности чистых A-туплетов как функции времени выведены в работе [6]

$$P_n(t) = e^{-n k_0 t} \exp \{2(k_0 - k_1)[t - (1 - e^{-k_0 t}) / k_0]\}; \quad n \geq 2$$

$$\begin{aligned} P_1(t) &= e^{-k_1 t} [2(k_2 - k_1) e^{(k_1 - k_0)/k_0} \int e^{(k_2 - 2k_1)t} \exp\{[2(k_0 - k_1)/k_0]e^{-k_0 t}\} dt + \\ &+ (2k_1 - k_0 - k_2) e^{2(k_1 - k_0)/k_0} \int e^{(k_2 - k_0 - 2k_1)t} \exp\{[2(k_0 - k_1)/k_0]e^{-k_0 t}\} dt + C] \end{aligned}$$

Наша задача — получение вероятностей X-содержащих туплетов, как функций от времени. Простейшей такой вероятностью является $P\{\text{AXA}\}$. Рассмотрим, как она меняется.

$P\{\text{AXA}\}$ может уменьшаться только за счет того, что два фиксированных звена A могут превращаться в B с константами скорости k_0 , k_1 , k_2 в зависимости от природы соседей. Так как X может быть или A, или B, и с обеих сторон отрезка AXA могут стоять звенья A и B, $P\{\text{AXA}\}$ будет складываться из $2^3 = 8$ вероятностей различных 5-туплетов.

$$\begin{aligned} P\{\text{AXA}\} &= P\{A_5\} + P\{A_4B\} + P\{BA_4\} + P\{BA_3B\} + P\{A_2BA_2\} + \\ &+ P\{A_2BAB\} + P\{BABA_2\} + P\{BABAB\} \end{aligned} \quad (3)$$

$dP\{\text{AXA}\} / dt$ можно записать в следующем виде:

$$\begin{aligned} -dP\{\text{AXA}\} / dt &= 2k_0 P\{A_5\} + (k_0 + k_1)(P\{A_4B\} + P\{BA_4\}) + \\ &+ 2k_1(P\{BA_3B\} + P\{A_2BA_2\}) + (k_1 + k_2)(P\{A_2BAB\} + \\ &+ P\{BABA_2\}) + 2k_2 P\{BABAB\} \end{aligned} \quad (4)$$

Легко показать, что

$$P\{A_4B\} = P\{BA_4\} = P\{A_4\} - P\{A_5\} \quad (5)$$

$$\begin{aligned} P\{BA_3B\} &= P\{A_3\} - 2P\{A_4\} + P\{A_5\} \\ P\{A_2BA_2\} &= P\{A_2XA_2\} - P\{A_3\} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} P\{A_2BAB\} &= P\{BABA_2\} = (P\{\text{AXA}_2\} - P\{A_2XA_2\}) - (P\{A_4\} - P\{A_5\}) \\ P\{BABAB\} &= (P\{\text{AXA}\} - 2P\{\text{AXA}_2\} + P\{A_2XA_2\}) - \\ &- (P\{A_3\} - 2P\{A_4\} + P\{A_5\}) \end{aligned}$$

Принимая $k_0 t = \tau$, $k_1 / k_0 = k$ и $k_2 / k_0 = k'$ и учитывая соотношение (5), получим после преобразований

$$\begin{aligned} dP\{\text{AXA}\} / d\tau &= -2k' P\{\text{AXA}\} + 2(k' - k) P\{\text{AXA}_2\} + \\ &+ 2(k' - k) P\{A_3\} - 2(k' - 2k + 1) P\{A_4\} \end{aligned} \quad (4a)$$

Для решения уравнения (4a) необходимо определить $P\{\text{AXA}_2\}$.

Применяя то же рассмотрение, что и при выводе уравнения (4a), получим

$$\begin{aligned} dP\{\text{AXA}_2\} / d\tau &= -(2k + k') P\{\text{AXA}_2\} + (k - 1) P\{\text{AXA}_3\} + \\ &+ (k' - k) P\{A_2XA_2\} + (k' - 1) P\{A_4\} - (k' - 2k + 1) P\{A_5\} \end{aligned} \quad (6)$$

Для решения уравнения (6) надо определить $P\{\text{AXA}_3\}$ и $P\{A_2XA_2\}$

$$\begin{aligned} dP\{A_2XA_2\} / d\tau &= -4k P\{A_2XA_2\} + (k - 1) P\{A_2XA_3\} + \\ &+ (k - 1) P\{A_3XA_2\} + 2(k - 1) P\{A_5\} \end{aligned} \quad (7)$$

В работе [8] показано, что для вероятностей $P\{\text{AX}_k A_n\}$ и $P\{A_i X_k A_j\}$ верны следующие соотношения:

$$P\{\text{AX}_k A_{n+1}\} = P\{\text{AX}_k A_n\} e^{-\tau} \quad \text{при } n \geq 2 \quad (8)$$

$$P\{A_{i+1} X_k A_j\} = P\{A_i X_k A_{j+1}\} = P\{A_i X_k A_j\} e^{-\tau} \quad \text{при } i, j \geq 2 \quad (9)$$

Из соотношения (9) видно, что $P\{A_i X_k A_j\}$ при $i, j \geq 2$ не зависит от i и j в отдельности, а зависит только от суммы $i + j$. Будем обозначать такие

вероятности как

$$P\{AX_kA\}_{i+j} = P\{AX_kA\}_m \quad (m \geq 4)$$

Если учесть соотношение (8), то решение уравнения (7) представляется в виде

$$P\{AXA\}_4 = \exp \{2(k-1)(1-e^{-\tau}) - 4(k-1)\tau - 4\tau\} \frac{2(k-1)e^{(2k-3)\tau} - 1}{2k-3} \quad (10)$$

Используя уравнения (8) и (10), можно решить последовательно уравнения (6) и (4a).

Таким образом будут найдены вероятности всех туплетов, содержащих одно звено X, через которые можно определить вероятности всех туплетов, содержащих одно звено B, окруженное звеньями A.

Следующим шагом является нахождение вероятности $P\{AX_2A\}$, которая складывается из $2^4 = 16$ вероятностей 6-туплетов. Вообще вероятность n -туплета, содержащего $n-2$ звеньев X будет складываться из 2^n вероятностей $(n+2)$ -туплетов.

$dP\{AX_2A\} / d\tau$ записывается в виде

$$\begin{aligned} -dP\{AX_2A\} / d\tau &= 2P\{A_6\} + (k+1)(P\{A_5B\} + P\{BA_5\} + P\{A_3BA_2\} + \\ &+ P\{A_2BA_3\}) + 2k(P\{BA_4B\} + P\{A_2B_2A_2\} + P\{BA_2BA_2\} + P\{A_2BA_2B\}) + \\ &+ (k'+1)(P\{A_3BAB\} + P\{BABA_3\}) + 2k'P\{BAB_2AB\} + \\ &+ (k'+k)(P\{BA_2BAB\} + P\{BABA_2B\} + P\{BAB_2A_2\} + P\{A_2B_2AB\}) \end{aligned} \quad (11)$$

$P\{AX_2A\}$ складывается из

$P\{A_6\}$

$$P\{BA_5\} = P\{A_5B\} = P\{A_5\} - P\{A_6\}$$

$$P\{BA_4B\} = P\{A_4\} - 2P\{A_5\} + P\{A_6\}$$

$$P\{A_3BA_2\} = P\{A_2BA_3\} = P\{AXA\}_5 - P\{A_6\}$$

$$P\{A_2BA_2B\} = P\{BA_2BA_2\} = (P\{AXA\}_4 - P\{AXA\}_5) - (P\{A_5\} - P\{A_6\})$$

$$P\{A_3BAB\} = P\{BABA_3\} = (P\{AXA\}_3 - P\{AXA\}_5) - (P\{A_5\} - P\{A_6\})$$

$$P\{BA_2BAB\} = P\{BABA_2B\} = (P\{AXA\}_2 - P\{AXA\}_3) - P\{AXA\}_4 +$$

$$+ P\{AXA\}_5 - (P\{A_4\} - 2P\{A_5\} + P\{A_6\}) \quad (12)$$

$$P\{A_2B_2A_2\} = P\{AX_2A\}_4 - 2P\{AXA\}_5 + P\{A_6\}$$

$$P\{A_2B_2AB\} = P\{BAB_2A_2\} = (P\{AX_2A_2\} - P\{AX_2A\}_4) - (P\{AXA\}_3 +$$

$$+ P\{AXA\}_4 - 2P\{AXA\}_5) + (P\{A_4\} - P\{A_6\})$$

$$P\{BAB_2AB\} = (P\{AX_2A\} - 2P\{AX_2A_2\} + P\{AX_2A\}_4) - 2(P\{AXA\}_2 -$$

$$- P\{AXA\}_3 - P\{AXA\}_4 + P\{AXA\}_5) + (P\{A_4\} - 2P\{A_5\} + P\{A_6\})$$

Подставляя в уравнение (11) соотношения (12), получим

$$\begin{aligned} dP\{AX_2A\} / d\tau &= -2k'P\{AX_2A\} + 2(k'-k)P\{AX_2A_2\} + \\ &+ 2(k'-k)P\{AXA_2\} - 2(k'-2k+1)P\{AXA_3\} \end{aligned} \quad (11a)$$

И с помощью аналогичных рассуждений

$$\begin{aligned} dP\{AX_2A_2\} / d\tau &= -(2k+k')P\{AX_2A_2\} + (k-1)(P\{AX_2A_3\} + \\ &+ P\{AXA_3\}) + (k'-k)(P\{AX_2A\}_4 + P\{AXA\}_4) - (k'-2k+1)P\{AXA\}_5 \end{aligned} \quad (13)$$

и

$$dP\{AX_2A\}_4 / d\tau = -4kP\{AX_2A\}_4 + 2(k-1)(P\{AX_2A\}_5 + P\{AXA\}_5) \quad (14)$$

Решение уравнения (14) представляется в виде

$$\begin{aligned} P\{AX_2A\}_4 &= \exp \{2(k-1)(1-e^{-\tau}) - 4k\tau\} \left[\frac{2(k-1)^2}{(k-2)(2k-3)} e^{2(k-2)\tau} + \right. \\ &\left. + \frac{2(k-1)}{2k-3} e^{-\tau} - \frac{k}{k-2} \right] \end{aligned} \quad (15)$$

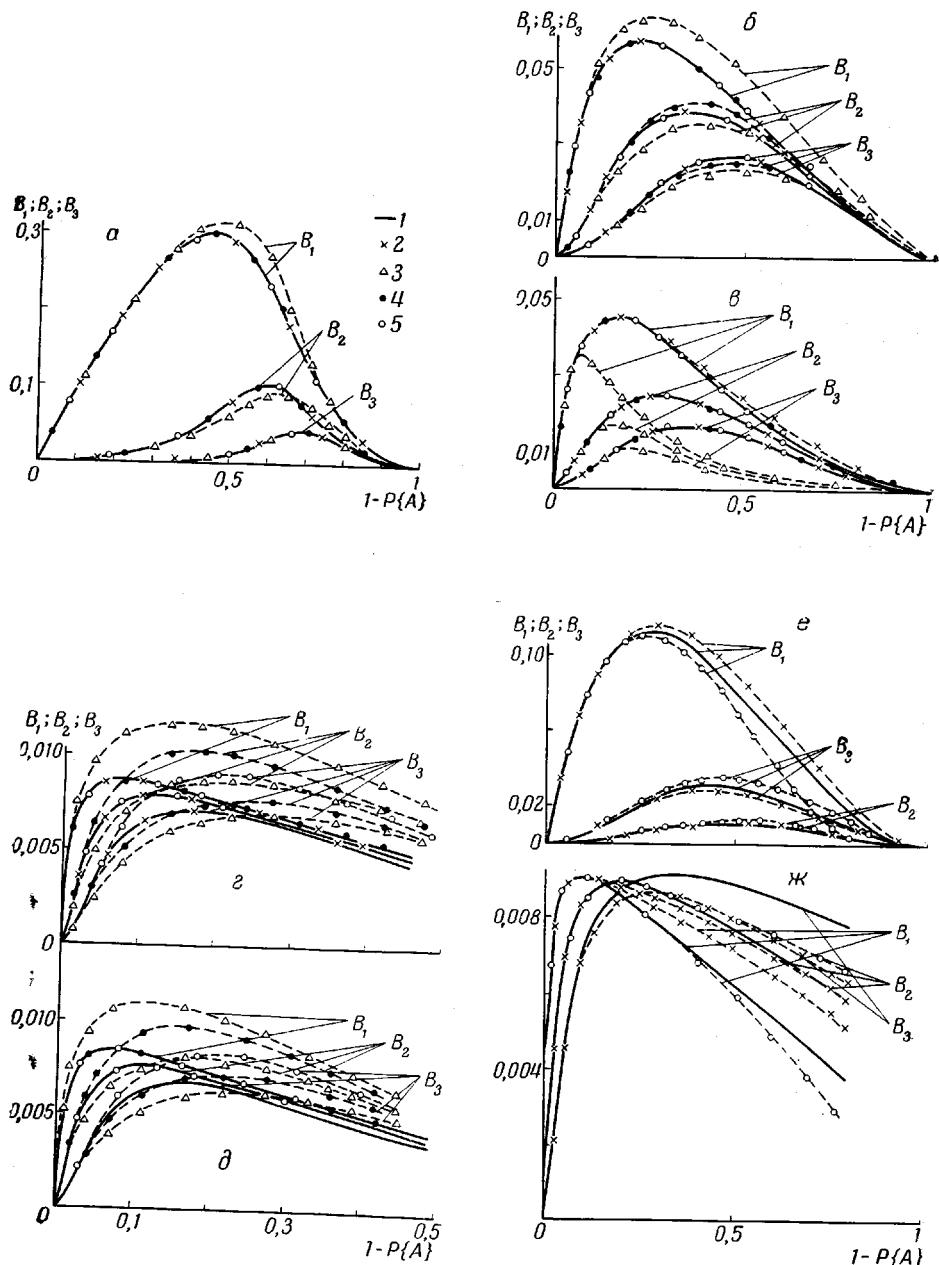


Рис. 1. Зависимость вероятностей B_1 , B_2 и B_3 от степени превращения $1 - P\{A\}$ при $k = 0.2$ (а, е); 5 (б, в), 50 (в, д, ж); $k' = 0.01$ (а), 5 (б), 100 (в, е), 50 (в), 99 (д), 0 (ж):
 1 — точное решение; 2 — В-приближение; 3 — одно-; 4 — дву- и 5 — тримарковские приближе-
 ния

Используя соотношение (15), можно решить уравнения (13) и (11а).

Далее можно вывести уравнения для $P\{AX_3A\}$, $P\{AX_3A_2\}$, $P\{AX_4A\}$ и т. д.

Для $P\{AX_mA\}$ при $m \geq 2$ можно написать уравнение в общем виде

$$\begin{aligned} dP\{AX_mA\} / d\tau = & -2k'P\{AX_mA\} + 2(k' - k)P\{AX_mA_2\} + \\ & + 2(k' - k)P\{AX_{m-1}A_2\} - 2(k' - 2k + 1)P\{AX_{m-1}A_3\} \end{aligned} \quad (16)$$

для $P\{AX_mA_n\}$

$$\begin{aligned} dP\{AX_mA_n\} / d\tau = & -[(n - 2) + 2k + k']P\{AX_mA_n\} + \\ & + (k - 1)(P\{AX_mA_{n+1}\} + P\{AX_{m-1}A_{n+1}\}) + (k' - k)(P\{AX_mA\}_{n+2} + \\ & + P\{AX_{m-1}A\}_{n+2}) - (k' - 2k + 1)P\{AX_{m-1}A\}_{n+3} \end{aligned} \quad (17)$$

для $P\{AX_mA\}_n$

$$\begin{aligned} dP\{AX_mA\}_n / d\tau = & -[n + 4(k - 1)]P\{AX_mA\}_n + \\ & + 2(k - 1)(P\{AX_mA\}_{n+1} + P\{AX_{m-1}A\}_{n+1}) \end{aligned} \quad (18)$$

Следующим шагом является вывод уравнений для вероятностей туплетов с чередующимися А и Х: $P\{AXAXA\}$, $P\{AXA_2XA\}$, $P\{AXAX_2A\}$, $P\{AX_2AX_2A\}$ и т. д. Схема остается той же, что и в рассматриваемых примерах.

Таким образом, в принципе, можно последовательно найти вероятности любых n_{AX} -туплетов, и следовательно, любых n_{AB} -туплетов, т. е. полностью описать строение цепи.

Из всех искомых вероятностей только вероятности типа $P\{AX_mA\}_n$ можно представить аналитически, нахождение остальных требует многочленного численного интегрирования на ЭВМ.

Исключение представляет лишь частный случай соотношения констант $k' = 2k - 1$ (т. е. k_0 , k_1 и k_2 составляют арифметическую прогрессию). В этом случае все вероятности определяются аналитически. Если в уравнения (4а) и (6) подставить $k' = 2k - 1$, то они превратятся в частные случаи уравнения (7), решение которого представляется в виде соотношения (10). Уравнения (11а) и (13) превратятся в частные случаи уравнения (14) и т. д.

Вообще, при $k' = 2k - 1$, как было строго доказано в [8], вероятности любых последовательностей, стоящих справа от звена А, не зависят от природы звеньев, стоящих слева от этого звена А. Поэтому задача полного описания распределения сводится в этом случае к нахождению вероятностей типа $P\{AX_mA\}_n$, так как все остальные выражаются через них и через $P\{A_n\}$. Так, например,

$$P\{AXAXA\} = P^2\{AXA\} / P\{A\} \quad (19)$$

$$P\{AXAX_2A\} = P\{AXA\}P\{AX_2A\} / P\{A\} \quad (20)$$

Таким образом, решение системы (18) позволяет полностью описать строение цепи, если константы k_0 , k_1 , k_2 составляют арифметическую прогрессию.

В общем же случае для полного описания цепи необходимо последовательно находить вероятности всевозможных комбинаций звеньев А и Х по описанной выше схеме, постепенно увеличивая длину рассматриваемых туплетов.

Мы провели расчеты, позволяющие вычислить вероятности всех последовательностей до максимальной длины — шесть звеньев. Результаты расчета приведены на рис. 1.

Так как эти расчеты очень громоздки и значительно усложняются с увеличением длины рассматриваемых последовательностей, представляется целесообразным искать приближенные методы описания распределения звеньев в цепи.

Марковские приближения. Одним из возможных приближенных методов могут быть марковские приближения разных порядков.

Вообще говоря, распределение звеньев в сополимерах, полученных в результате полимераналогичных превращений, не является конечно-марковским в отличие от строения цепи продуктов сополимеризации. Но совпадение некоторых параметров строения тех и других сополимеров позволяет предположить возможность применения марковских приближений для описания распределения звеньев в продуктах полимераналогичных реакций.

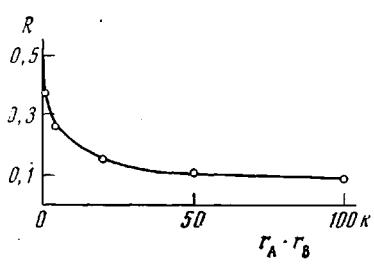


Рис. 2. Зависимость параметра блочности R от $r_A r_B$ (кривая) и $k = k_1 / k_0 = k_2 / k_0$ (точки) при $P\{A\} = 0,75$

Так, например, из решения Маккарри [6] следует, что

$$\frac{P\{A_{n+1}\}}{P\{A_n\}} = e^{-\tau} \quad \text{при } n \geq 2, \quad (21)$$

т. е. условная вероятность найти А справа от последовательности из n звеньев А не зависит от n при $n \geq 2$, что характерно для двумарковской цепи.

Более того, может быть строго доказано [8], что вероятности последовательностей, стоящих справа от двух звеньев А, не зависят от природы звеньев, стоящих слева от этих двух звеньев А. Если же последовательности разделены диадами типа ВВ, АВ и ВА, то такой независимости нет. Поэтому вопрос о том, насколько распределение звеньев обоих типов близко к двумарковскому, может быть решен лишь на основе сопоставления результатов двумарковского приближения и точного решения.

Вообще говоря, возможно применение и одномарковского приближения для описания строения цепи продуктов полимераналогичных реакций, что и было сделано в ряде работ [9–11].

В некоторых случаях такое приближение представляется обоснованным. Так, при соотношении констант $k' = 2k - 1$ равенство (21) верно и для $n = 1$, т. е. распределение непрореагировавших звеньев становится уже одномарковским (это можно доказать строго [8]).

Кроме того, как было отмечено в работах [10, 12, 13], одномарковское приближение позволяет довольно точно рассчитывать некоторые параметры строения цепи ($P\{AB\}$, вероятности триад, имеющих в центре А) для случая замедляющего влияния соседнего прореагированного звена ($k_2 < k_1 < k_0$) и для $k_1 = k_2$.

При равенстве двух констант ($k_1 = k_2$) обнаруживается еще одна аналогия в строении цепи продуктов полимераналогичных реакций и продуктов сополимеризации по концевой модели (марковская цепь первого порядка).

Из соотношений концевой модели можно вывести следующее уравнение для параметра блочности $R = 2P\{AB\}$:

$$R = \frac{4P\{A\}(1 - P\{A\})}{1 + [1 - 4P\{A\}(1 - P\{A\})(1 - r_A r_B)]^{1/2}}, \quad (22)$$

где r_A, r_B — относительные реакционности. По уравнению (22) при фиксированном составе сополимера $P\{A\}$ можно построить зависимость R от величины $r_A r_B$. Для цепей того же состава, полученных в полимераналогичной реакции, значение R при разных значениях k ($k = k_1 / k_0 = k_2 / k_0$) можно найти методом Монте-Карло [12, 13] или по уравнениям Маккарри. На рис. 2 сопоставлены значения R для сополимеризации (кривая) и полимераналогичной реакции (точки), рассчитанные при $P\{A\} = 0,75$ и одинаковых значениях $r_A r_B$ и k . Хорошее совпадение точек с кривой свидетельствует о том, что весьма существенный элемент распределения (R) в рассматриваемом случае полимераналогичной реакции ($k_1 / k_0 = k_2 / k_0$) таков

же, как для одномарковского процесса сополимеризации. Совпадение R сохраняется и при других $P\{A\}$, только вблизи $r_A r_B = k = 0$ появляются расхождения при $P\{A\} < 0,57$ ($0,57$ – предельное значение $P\{A\}$ в случае полимераналогичной реакции при $k = 0$). Следовательно, при полимераналогичном превращении можно реализовать весь диапазон блочности цепей, образующихся в сополимеризации по концевой модели.

Таким образом, можно предположить, что при определенных соотношениях констант возможно и одномарковское приближенное описание строения цепи.

Вообще, можно применять марковские приближения любых порядков, и чем выше порядок марковости тем, очевидно, ближе будут результаты приближений к точному решению. Представляется важным установить, какие параметры распределения каким приближением будут описываться достаточно хорошо.

Рассмотрим последовательно, как строятся одно-, дву- и тримарковские приближения. При этом мы считаем, что в каждый фиксированный момент времени полимерная цепь является марковской цепью n -ого порядка (т. е. состояние любого ее звена зависит лишь от состояния n звеньев, стоящих слева от него, и не зависит от состояния $(n+1)$ -го звена ($n = 1 - 3$), а переходы во времени от одного состояния цепи к другому происходят по закону полимераналогичной реакции с эффектом соседа).

В одномарковском приближении предполагается, что вероятности любых последовательностей выражаются через две независимые условные вероятности: P_{aa} – вероятность найти звено А справа от А, P_{ba} – вероятность найти звено А справа от В [14].

$$P_{aa} = \frac{P\{A_2\}}{P\{A\}}; \quad P_{ba} = \frac{P\{BA\}}{P\{B\}}$$

Рассмотрим, как меняются P_{aa} и P_{ba} со временем

$$\dot{P}_{aa} = \frac{\dot{P}\{A_2\}P\{A\} - \dot{P}\{A\}P\{A_2\}}{(P\{A\})^2} = \frac{\dot{P}\{A_2\} - \dot{P}\{A\}P_{aa}}{P\{A\}} \quad (23)$$

$$\dot{P}_{ba} = \frac{\dot{P}\{BA\}P\{B\} - \dot{P}\{B\}P\{BA\}}{(P\{B\})^2} = \frac{\dot{P}\{BA\} - \dot{P}\{B\}P_{ba}}{P\{B\}}$$

Подставляя в уравнение (23)

$$\begin{aligned} \dot{P}\{A\} &= -k_0 P\{A_3\} - 2k_1 P\{A_2B\} - k_2 P\{BAB\} \\ P\{A_2\} &= -2k_0 P\{A_3\} - 2k_1 P\{A_2B\} \\ \dot{P}\{B\} &= -\dot{P}\{A\} \\ \dot{P}\{BA\} &= \dot{P}\{A\} - \dot{P}\{A_2\} \end{aligned} \quad (24)$$

с учетом того, что $P\{A_3\}$, $P\{A_2B\}$ и $P\{BAB\}$ выражаются через P_{aa} и P_{ba} [14], получим

$$dP_{aa}/d\tau = P_{aa}[(k' - 2k) - P_{aa}(k' - 2k + 1)(2 - P_{aa})] \quad (25)$$

$$dP_{ba}/d\tau = P_{ba} \left\{ \frac{P_{aa}^2}{1 - P_{aa}} - k'(1 - P_{aa}) - P_{ba} \left[\frac{P_{aa}^2}{1 - P_{aa}} + 2kP_{aa} + k'(1 - P_{ba}) \right] \right\}$$

Решение системы дифференциальных уравнений (25) при начальных условиях $P_{aa} = 1$, $P_{ba} = 0$ при $\tau = 0$, дает полное описание строения цепи в одномарковском приближении.

В двумарковском приближении имеется четыре независимые условные вероятности, через которые выражаются все остальные: P_{aaa} – вероятность найти А справа от AA; P_{baa} – от BA; P_{aba} – от AB и P_{bba} – от BB.

Уравнения для них выглядят так

$$\begin{aligned}
 P_{aaa} &= e^{-\tau} \\
 dP_{baa}/d\tau &= P_{baa} \left[\frac{e^{-\tau}}{1-e^{-\tau}} (e^{-\tau} - P_{baa}) + k' (1 - P_{baa}) + (2k - 1) e^{-\tau} - 2k \right] \\
 dP_{aba}/d\tau &= \left[\frac{e^{-\tau}}{1-e^{-\tau}} P_{baa} (1 - P_{aba}) - P_{aba} [k' - (k' - 2k) P_{baa}] \right] \quad (26) \\
 dP_{bba}/d\tau &= \frac{P_{baa}}{1 - P_{aba}} [2(k' - k) P_{baa} (P_{bba} - P_{aba}) - 2k' (P_{bba} - P_{aba}) - \\
 &\quad - k' (1 - P_{bba})]
 \end{aligned}$$

Для описания строения цепи в тримарковском приближении необходимо решить систему из восьми дифференциальных уравнений

$$\begin{aligned}
 P_{aaaa} &= e^{-\tau} \\
 dP_{baaa}/d\tau &= P_{baaa} \left[(e^{-\tau} - P_{baaa}) \left(\frac{e^{-\tau}}{1-e^{-\tau}} + 2k - 1 \right) - 1 \right] \\
 dP_{aabaa}/d\tau &= \frac{e^{-\tau}}{1-e^{-\tau}} P_{baaa} - P_{aabaa} \left[\left(\frac{e^{-\tau}}{1-e^{-\tau}} + k \right) P_{baaa} - (k' - k) P_{aabaa} + k' \right] \\
 dP_{abaaa}/d\tau &= \frac{P_{baaa}}{1 - e^{-\tau}} \frac{1 + N/M}{1 + L/K} (e^{-\tau} - P_{abaaa}) + P_{abaaa} \times \\
 &\quad \times [(k' - k) (1 - P_{abaaa}) + (k - 1) P_{baaa} - k] \\
 dP_{babaa}/d\tau &= \frac{P_{baaa}}{1 - e^{-\tau}} K/L (1 - e^{-\tau}) (1 + P_{aabaa} - 2P_{babaa}) + \\
 &\quad + K/L (1 - P_{baaa}) k (P_{aabaa} - 2P_{babaa}) + P_{babaa} [P_{aabaa} (k' - k) - k'] \\
 dP_{bbaaa}/d\tau &= M/N P_{aabaa} k (P_{baaa} - P_{bbaaa}) + (P_{aabaa} - P_{bbaaa}) \times \\
 &\quad \times \left(\frac{1 + M/N}{1 + L/K} P_{aabaa} k + \frac{1 + M/N}{1 + K/L} k' P_{babaa} \right) + P_{bbaaa} [k' (1 - P_{bbaaa}) + \\
 &\quad + P_{babaa} (2k - 1) - 2k] \quad (27) \\
 dP_{abbaa}/d\tau &= M/N [k P_{aabaa} (1 - P_{abbaa}) - k' P_{abbaa} (1 - P_{aabaa})] + \\
 &\quad + \frac{1 + M/N}{1 + L/K} k (P_{aabaa} - P_{abbaa}) + P_{abbaa} [P_{aabaa} (k' - k) - k'] \\
 dP_{bbbba}/d\tau &= \frac{P_{bbaaa}}{1 - P_{aabaa}} \left(M/N (1 - P_{aabaa}) k' + (P_{aabaa} - P_{bbbba}) \times \right. \\
 &\quad \times \left\{ \frac{1 + M/N}{1 + L/K} (1 - P_{aabaa}) k + [k P_{bbaaa} + k' (1 - P_{babaa})] \right\} - \\
 &\quad \left. - \frac{1 + M/N}{1 + K/L} k' [(1 - P_{babaa}) (1 - P_{abbaa} + P_{bbbba}) + P_{bbbaa}] \right),
 \end{aligned}$$

где $K = P_{aabaa} P_{babaa} + (1 - P_{babaa}) P_{bbaaa}$; $L = (1 - P_{babaa}) (1 - P_{aabaa}) + P_{aabaa} (1 - P_{bbaaa})$; $M = P_{aabaa} P_{bbaaa} + (1 - P_{bbaaa}) P_{babaa}$; $N = (1 - P_{babaa}) (1 - P_{aabaa}) + P_{aabaa} (1 - P_{bbaaa})$.

Несколько хорошо одно-дву-, и тримарковские приближения описывают строение цепи продуктов полимераналогичных реакций, можно оценить, сопоставив их результаты с результатами точного решения. При этом начальные значения условных вероятностей определяются начальным условием точного решения, т. е. $P\{A\} = 1$ при $t = 0$.

B-приближение. Возможен еще один приближенный метод расчета распределения звеньев в продуктах полимераналогичных превращений, осно-

ванный на рассмотрении кинетики превращений последовательностей типа $\underbrace{AB \dots}_{j} BA$ — блоков из j прореагировавших звеньев. Мы будем называть этот метод «В-приближением».

Обозначим

$$\begin{aligned} P\{A_3\} &= N_0 \\ P\{A_2B\} + P\{BA_2\} &= N_1 \\ P\{BAB\} &= N_2 \end{aligned}$$

Изолированные звенья В (ABA) могут появляться из триад типа N_0 с константой скорости k_0 и исчезать за счет превращения А, стоящих рядом с В, с константой k_1 , если это звено А принадлежит к типу N_1 и k_2 — если к типу N_2 .

$$dP\{ABA\}/dt = k_0 N_0 - 2P\{ABA\} \frac{k_1 N_1/2 + k_2 N_2}{N_1/2 + N_2} \quad (28)$$

ABBA исчезают так же, как и ABA, и появляются из ABA

$$dP\{AB_2A\}/dt = 2P\{ABA\} \frac{k_1 N_1/2}{N_1/2 + N_2} - 2P\{AB_2A\} \frac{k_1 N_1/2 + k_2 N_2}{N_1/2 + N_2} \quad (29)$$

Для последовательностей типа $AB_j A$, где $j \geq 3$, в кинетическом уравнении появится еще один член, описывающий появление таких последовательностей за счет слияния более коротких блоков с константой скорости k_2 . Этот член можно записать в виде

$$k_2 N_2 \sum_{m=1}^{j-2} \frac{P\{AB_m A\}}{\sum_{i=1}^{\infty} P\{AB_i A\}} \frac{P\{AB_{j-m-1} A\}}{\sum_{i=1}^{\infty} P\{AB_i A\}}$$

Учитывая, что $\sum_{i=1}^{\infty} P\{AB_i A\} = P\{AB\} = N_1/2 + N_2$, перепишем его

$$\frac{k_2 N_2}{(N_1/2 + N_2)^2} \sum_{m=1}^{j-2} P\{AB_m A\} P\{AB_{j-m-1} A\}$$

Обозначим

$$\frac{N_1/2}{N_1/2 + N_2} = \gamma \quad \text{и} \quad \frac{N_2}{N_1/2 + N_2} = 1 - \gamma$$

и введем $k_0 t = \tau$, $k_1 / k_0 = k$, $k_2 / k_0 = k'$.

Тогда

$$dP\{AB_j A\}/d\tau = \delta_{j,1} N_0 + 2(1 - \delta_{j,1}) P\{AB_{j-1} A\} k\gamma -$$

$$- 2P\{AB_j A\} [k\gamma + k'(1 - \gamma)] + \frac{k'(1 - \gamma)^2}{N_2} \sum_{m=1}^{j-2} P\{AB_m A\} P\{AB_{j-m-1} A\}, \quad (30)$$

где

$$\delta_{j,1} = \begin{cases} 1 & \text{при } j = 1 \\ 0 & \text{при } j \neq 1 \end{cases}, \quad \text{а } N_0, N_2 \text{ и } \gamma \text{ — известные функции } \tau [6].$$

Полное описание строения цепи в В-приближении складывается из расчета вероятностей типа $P\{AB_j A\}$ по уравнениям (30) и $P\{A_n\}$ по точным уравнениям [6]. Вероятности последовательностей, содержащих А и В, получаются перемножением $P\{AB_j A\}$ и $P\{A_n\}$, т. е. предполагается независимость этих последовательностей.

Аналогичные допущения были сделаны и при выводе уравнений (30), а именно предполагалось: 1) вероятность того, что звено А, стоящее справа от последовательности из j звеньев В, может принадлежать к типу N_1 или N_2 , не зависит от j ; 2) события, состоящие в том, чтобы найти справа от некоторого звена А, принадлежащего к типу N_2 , блок из m звеньев В, а слева — блок из $j - m - 1$ звеньев В, независимы.

При соотношении констант $k' = 2k - 1$ оба эти допущения справедливы [8], и В-приближение совпадает с точным методом; расчет вероятностей различных последовательностей по уравнениям (18) и (30) дает совпадающие результаты. В общем же случае принятые допущения несут в себе некоторую ошибку, и эффективность В-приближения следует проверить сопоставлением соответствующих расчетов с точным решением.

Результаты расчетов и их обсуждение

Для сопоставления различных методов расчета на ЭВМ были вычислены некоторые элементы распределения как функции от времени при разных соотношениях $k_0 : k_1 : k_2$ по точным уравнениям, по уравнениям В-приближения и по уравнениям марковских приближений первого, второго и третьего порядков.

Часть результатов представлена на рис. 1 в виде зависимостей вероятностей $P\{ABA\}$, $P\{AB_2A\}$ и $P\{AB_3A\}$, обозначенных для краткости B_1 , B_2 и B_3 соответственно, от степени превращения $1 - P\{A\}$.

Эти элементы распределения наиболее показательны, так как максимального расхождения в результатах приближенных и точных методов описания следует ожидать именно для распределения последовательностей из одних звеньев В.

Как видно из рисунков, степень расхождения различных приближений с точным решением существенным образом зависит от соотношения констант $k_0 : k_1 : k_2$.

На рис. 1, а представлен случай замедляющего действия соседних проагировавших звеньев ($k_0 > k_1 > k_2$). В этом случае все приближенные методы расчета дают результаты, достаточно близкие к точным. Заметные отклонения дает только одномарковское приближение при $1 - P\{A\} > 0,4$.

На рис. 1, б — δ показаны случаи ускорения. На рис. 1, б, в $k_1 : k_0 = 5$, т. е. один проагировавший сосед оказывает относительно небольшое ускоряющее действие. На рис. 1, г, δ отношение $k_1 : k_0 = 50$, т. е. ускорение довольно сильное. На рис. 1, б и г $k_2 = k_1$, на рис. 1, в и δ $k_2 > k_1$. Из сопоставления рис. 1, б и в видно, что степень отклонения одномарковского приближения от точного решения сильно зависит от отношения $k_2 : k_0$. Остальные приближенные методы дают приблизительно одинаковые малые отклонения в обоих случаях.

Если же $k_1 \gg k_0$ (рис. 1, г, δ), то только В-приближение дает результаты, близкие к точным для всех рассмотренных элементов распределения (на рис. 1, δ точки, соответствующие В-приближению, не приведены, так как соотношение константы 1 : 50 : 99 удовлетворяет условию $k' = 2k - 1$, когда уравнения В-приближения превращаются в точные).

Рассмотрим, есть ли какие-нибудь закономерности в отклонениях марковских приближений от точного решения. Одномарковское приближение дает сильные отклонения для всех представляемых на рисунке элементов распределения — B_1 , B_2 , B_3 , двумарковское приближение дает хорошее совпадение с точными результатами для B_1 , и сильные отклонения для B_2 и B_3 . Результаты тримарковского приближения совпадают с точными уже и для B_1 , и для B_2 , а отклонения начинаются с B_3 . Таким образом, можно предположить, что допущения, принятые при построении марковского приближения n -го порядка, обусловливают возможность получения относительно точных значений только для вероятностей $P\{AX_iA\}$, где $i \leq n - 1$.

На рис. 1, e, ж представлены два случая немонотонных соотношений констант: $k_0 > k_1$, $k_1 < k_2$ и $k_0 < k_1$; $k_1 > k_2$. При этом с точными результатами сопоставлены только результаты тримарковского и В-приближения (на рис. 1, ж не показаны результаты тримарковского приближения для B_3 , они очень сильно отклоняются от точных). Из рисунка видно, что в немонотонных случаях В-приближение заметно отклоняется от точного решения (для $k_0 < k_1$; $k_1 > k_2$ отклонение больше, чем для $k_0 > k_1$; $k_1 < k_2$). Тримарковское приближение тоже хуже описывает B_1 и B_2 .

Таким образом, в области замедляющего эффекта соседа распределение звеньев в продуктах полимераналогичных реакций может быть описано с достаточной точностью любым из описанных выше приближенных методов. В области ускоряющих эффектов (при этом подразумевается монотонное соотношение $k_0 \leq k_1 \leq k_2$; случаи немонотонных соотношений констант, рассмотренные на рис. 1, е и ж, представляют скорее формальный, чем практический интерес) марковские приближения хорошо описывают лишь отдельные элементы распределения, тогда как результаты В-приближения достаточно близки к точным для всех рассмотренных элементов распределения.

Отметим, что расчет по В-приближению в достаточной степени прост, и численное решение уравнений (30) для параметров В-приближения не вызывает затруднений даже при большой длине рассчитываемых последовательностей.

Поэтому расчет по уравнениям В-приближения в комбинации с уравнениями Маккарри [6] может быть рекомендован для полного описания распределения звеньев в продуктах полимераналогичных реакций.

Выводы

- Предложен точный и несколько приближенных методов полного описания распределения последовательностей непрореагировавших и прореагировавших звеньев в продуктах полимераналогичных превращений.

- Из сопоставления результатов расчета некоторых параметров строения цепи точным и приближенными методами определяются области применения различных приближений.

- В качестве наиболее удобного способа полного описания распределения звеньев в продуктах полимераналогичных превращений рекомендуется комбинация В-приближения с точными уравнениями для А-последовательностей.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова
Институт нефтехимического синтеза
им. А. В. Топчиева АН СССР

Поступила в редакцию
1 VII 1971

ЛИТЕРАТУРА

- J. B. Keller, J. Chem. Phys., 37, 2584, 1962.
- T. Alfrey, W. G. Lloyd, J. Chem. Phys., 38, 318, 1963.
- C. B. Arends, J. Chem. Phys., 38, 322, 1963.
- J. B. Keller, J. Chem. Phys., 38, 325, 1963.
- L. Lazare, J. Chem. Phys., 39, 327, 1963.
- D. A. McQuarrie, J. P. McTague, H. Reiss, Biopolymers, 3, 653, 1965.
- E. R. Cohen, H. Reiss, J. Chem. Phys., 38, 680, 1963.
- O. B. Ноа, Диссертация, 1972.
- А. Д. Литманович, Докл. АН СССР, 165, 354, 1965.
- Л. Б. Кренцель, А. Д. Литманович, Высокомолек. соед., Б9, 175, 1967.
- Н. К. Frensdorff, O. Ekippe, J. Polymer Sci., 5, А-2, 1157, 1967.
- Н. А. Платэ, А. Д. Литманович, О. В. Ноа, В. И. Голяков, Высокомолек. соед., А11, 2204, 1969.
- А. Д. Литманович, Н. А. Платэ, О. В. Ноа, В. И. Голяков, Europ. Polymer J. Suppl., 1969, 517.
- K. Ito, Y. Yamashita, J. Polymer Sci., A3, 2165, 1965.

**UNITS DISTRIBUTION IN PRODUCTS OF POLYMER-ANALOGOUS
REACTIONS**

*O. A. Noa, A. L. Toom, N. B. Vasil'ev,
A. D. Litmanovich, N. A. Plate*

S u m m a r y

For description of the chain structure of the polymer-analogous transformations products, an exact and several approximate methods for calculation of the unreacted and reacted units sequences distribution are suggested. The results of calculation by the exact method are compared with those of the approximate ones. On the basis of this comparison, conclusions are drawn about the possibility of using approximations at various kinetic parameters values. As a most convenient method of complete description of the units distribution in polymer-analogous transformation products, a combination of a B-approximation with exact equations for A-sequences is recommended.