

УДК 541.64:539.2

МЕТОДЫ РАСЧЕТА КОМПОЗИЦИОННОГО РАСПРЕДЕЛЕНИЯ
В ПРОДУКТАХ ПОЛИМЕРАНАЛОГИЧНЫХ РЕАКЦИЙ

*O. B. Ноа, A. L. Тоом, N. B. Васильев,
A. D. Литманович, N. A. Платэ*

Для описания композиционной неоднородности продуктов полимераналогичных реакций предлагается метод математического моделирования Монте-Карло и приближенный аналитический метод расчета — «модифицированное» одномерное приближение, область применения которого определяется на основе сопоставления его результатов с результатами математического эксперимента. Оптимальные условия математического эксперимента найдены на основе сопоставления рассчитанных в нем параметров распределения звеньев с их точными значениями. Проведенные расчеты позволяют количественно оценивать зависимость композиционной неоднородности продуктов полимераналогичных реакций от характера влияния соседних прореагировавших групп.

Исследование композиционной неоднородности представляет собой существенную составную часть теории полимераналогичных реакций с эффектом соседа. Важность такого исследования обусловлена, во-первых, возможностью применения теоретического расчета неоднородности для интерпретации механизма конкретных реакций и, во-вторых, возможностью предсказания физико-механических и химических свойств продуктов полимераналогичных реакций, так как свойства эти существенным образом зависят от композиционной неоднородности. При этом надо отметить, что экспериментальное определение параметров композиционного распределения во многих случаях представляет собой весьма сложную задачу.

При теоретическом описании полимераналогичных реакций с эффектом соседа предполагается, что реакционноспособность исходных звеньев А зависит только от природы двух ближайших соседних звеньев: звенья А, имеющие 0, 1 и 2 прореагировавших соседа В, превращаются в звенья В с константами скорости k_0 , k_1 , k_2 соответственно. Принимается также, что реакция А → В необратима, протекает в гомогенных условиях и имеет первый порядок относительно звеньев А, находящихся в одинаковом окружении.

Строгое аналитическое описание композиционной неоднородности продуктов такой реакции является весьма сложной задачей, которая не решена до настоящего времени. Однако для расчета функций композиционного распределения можно использовать метод Монте-Карло.

Ранее [1, 2] этим методом была изучена зависимость композиционной неоднородности от характера влияния соседних звеньев, длины цепи и степени превращения.

В настоящей работе поставлен принципиальный для моделирования полимераналогичных реакций вопрос о том, какими должны быть длина и количество модельных цепей, чтобы полученные результаты с достаточной точностью описывали композиционную неоднородность высокомолекулярных полимерных образцов. Кроме того, предложен приближенный анали-

тический метод описания композиционной неоднородности продуктов полимераналогичных реакций.

Полимераналогичную реакцию моделировали на ЭВМ БЭСМ-6. Подробное описание процедуры моделирования дано в работах [1, 2]. Макромолекулы представляли в машине в виде замкнутых циклов. Звену А соответствовал ноль в ячейке машинной памяти, звену В — единица.

Процесс моделирования реакции состоял в выборе некоторого звена полимерной цепи, проверке, произойдет ли в нем реакция, если оно принадлежит к типу ноль, и замене поля на единицу в том случае, если реакция произошла. В предыдущих работах, посвященных исследованию композиционной неоднородности продуктов полимераналогичных реакций методом Монте-Карло [1, 2], выбор испытуемого звена осуществлялся путем последовательного обхода цепи. В настоящей работе применяли случайный выбор «реагирующего» звена, более соответствующий физической сущности процесса. Такой выбор осуществляли с помощью программы выработки псевдослучайных чисел, равномерно распределенных на отрезке (0,1). Случайное число умножалось на число звеньев в цепи, и целая часть этого произведения определяла номер испытуемой ячейки.

Проверку того, произойдет ли в испытуемом звене реакция, осуществляли с помощью той же программы выработки случайных чисел. Если в случайно выбранной ячейке стояла ноль, проверяли состояние соседних ячеек и определяли, с какой вероятностью ноль может превратиться в единицу: p_0 — если в обеих соседних ячейках ноль; p_1 — если в одной ячейке ноль, в другой — единица; p_2 — если в обеих соседних ячейках единицы ($p_0:p_1:p_2=k_0:k_1:k_2$). Абсолютные значения вероятностей p_0 , p_1 , p_2 выбирали так, чтобы максимальное из них было близко к 1. Процедуру повторяли до тех пор, пока все нули не замещались на единицы.

Через каждые N испытаний (под испытанием подразумевается случайный выбор ячейки независимо от того, занята она полем или единицей) в каждой реализации рассчитывали долю единиц, равную j (число N меняли в зависимости от соотношения констант $k_0:k_1:k_2$). Эти величины откладывали в машинной памяти, а затем после окончания моделирования реакции во всех реализациях по ним рассчитывали функции композиционного распределения и дисперсии.

Дисперсию композиционного распределения определяли как

$$D_n = \frac{n^2 \sum_{i=1}^m (y_i - \bar{y})^2}{m}, \quad (1)$$

где y_i — степень превращения при i -й реализации; \bar{y} — среднее значение y для всей серии реализаций; n — длина полимерной цепи; m — число реализаций.

Возникает вопрос, при каких значениях n и m результаты расчета методом Монте-Карло пригодны для описания композиционной неоднородности высокомолекулярных (практически бесконечных) цепей. Прежде всего процесс разыгрывали на ЭВМ, увеличивая n и m до тех пор, пока изменение этих величин не перестанет сказываться на характере функции композиционного распределения. Однако такая процедура связана с неоправданно большими затратами машинного времени. Возможен и другой подход. Можно предположить, что для описания композиционной неоднородности подходящими будут уже те значения n и m , для которых набор цепей в математическом эксперименте будет соответствовать высокомолекулярному полимерному образцу по распределению звеньев А и В в цепи. Поэтому наряду с величинами y через каждые N испытаний из машины выводили некоторые параметры этого распределения. Усреднением этих величин по достаточно большому числу реализаций были получены приближенные значения величин $P\{A\}$, $P\{AB\}$, $P\{ABA\}$, $P\{ABBA\}$, $P\{ABBVA\}$, где $P\{\underbrace{X \dots Y}_n\}$ — вероятность найти последовательность $X \dots Y$ на данных n местах полимерной цепи.

Сопоставляя эти величины с данными точного аналитического расчета [3, 4], можно найти n и m , при которых моделируются практически бесконечные цепи. Как показано ниже, оба способа согласуются между собой, поэтому в большинстве случаев использовали второй из них, как более экономный.

Несмотря на свои преимущества, метод Монте-Карло имеет существенный недостаток — он требует довольно много машинного времени. Поэтому целесообразен поиск приближенных аналитических методов расчета композиционного распределения.

Простейшим из приближенных методов является приближение марковской цепью первого порядка. Такой способ расчета композиционной неоднородности продуктов полимераналогичных реакций был впервые предложен Фреппдорфом и Экинером [5], однако эти авторы не проводили расчетов для рассматриваемой нами модели и никак не оценивали точность предложенного метода.

Имея такой аналог точного решения, как расчет методом Монте-Карло, мы можем оценивать степень точности одномарковского приближения.

Предположим, что бесконечная полимерная цепь является марковской цепью первого порядка, и будем рассчитывать композиционное распределение, выделяя из этой цепи отрезки конечной длины n . Из общей теории марковских цепей [6] известно, что распределение в этом случае при увеличении n будет приближаться к нормальному, а дисперсия его может быть выражена через переходные вероятности следующим образом:

$$\lim_{n \rightarrow \infty} \frac{D_n}{n} = \frac{(1-P_{aa})P_{ba}(1-P_{ba}+P_{aa})}{(1-P_{aa}+P_{ba})^3}, \quad (2)$$

где n — длина отрезков, на которые разбивается бесконечная цепь; P_{aa} — вероятность найти непрореагировавшее звено А справа от непрореагировавшего звена А, P_{ba} — вероятность найти непрореагировавшее звено А справа от прореагировавшего звена В.

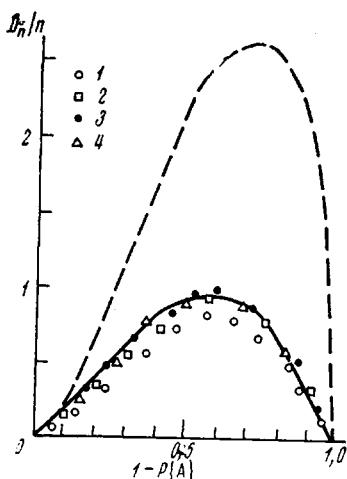


Рис. 1

Рис. 1. Зависимость D_n/n от $1-P\{A\}$ при $k_0 : k_1 : k_2 = 1 : 5 : 100$ в одномарковском (пунктир) и модифицированном одномарковском приближениях (сплошная линия). Здесь и на рис. 4 точки — расчет методом Монте-Карло для 50 (1), 100 (2, 4) и 200 звеньев (3) и 100 (1—3) и 200 реализаций (4)

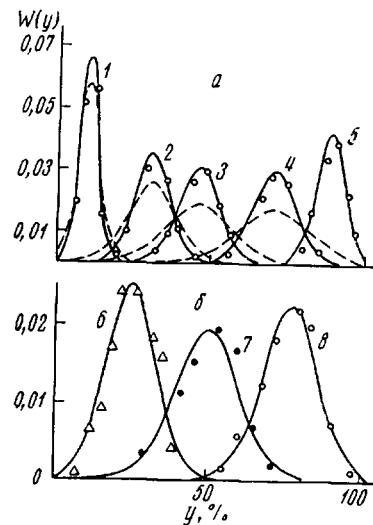


Рис. 2

Рис. 2. Функции композиционного распределения $W(y)$ при средних степенях превращения 10 (1), 30 (2), 46 (3), 71 (4), 89 (5), 25 (6), 50 (7) и 77% (8) при $k_0 : k_1 : k_2 = 1 : 5 : 100$ (а) и $1 : 50 : 99$ (б) в одномарковском (пунктир) и модифицированном одномарковском приближениях (сплошная линия). Точки — расчет методом Монте-Карло

Теперь остановимся на том, как находить параметры P_{aa} и P_{ba} . Оставаясь в рамках одномарковской модели Френсдорфа и Экинера [5], величины P_{aa} и P_{ba} следовало бы рассчитывать по уравнениям [3]

$$dP_{aa}/dt = P_{aa}[(k_2 - 2k_1) - P_{aa}(2 - P_{aa})(k_2 - 2k_1 + k_a)]$$

$$dP_{ba}/dt = P_{ba} \left\{ \frac{P_{aa}^2}{1 - P_{aa}} k_0 - k_2(1 - P_{aa}) - P_{ba} \left[\frac{P_{aa}^2}{1 - P_{aa}} + 2k_1 P_{aa} + k_2(1 - P_{aa}) \right] \right\} \quad (3)$$

Представляет интерес выяснить, насколько пригодно одномарковское приближение для расчета композиционного распределения при таких соотношениях констант k_0 , k_1 , k_2 , для которых оно плохо описывает кинетику реакции [1, 2, 7]. Такую оценку можно провести, сопоставляя его результаты с результатами расчета методом Монте-Карло.

Для случая $k_0 : k_1 : k_2 = 1 : 5 : 100$ при расчете методом Монте-Карло модельные цепи длиной в 100 и 200 звеньев дают совпадающие результаты (рис. 1), поэтому длину 100 звеньев уже можно считать бесконечной и сопоставлять полученную для нее дисперсию с дисперсией, рассчитанной

в одномарковском приближении. Как видно из рис. 1, приближение дает очень сильное отклонение (максимальное значение $D_n/n \sim 2,5$ раза больше значения, полученного методом Монте-Карло). На рис. 2, а сопоставлены функции композиционного распределения для того же соотношения констант. Значения функции композиционного распределения в точке y определяли по формуле

$$W(y) = \frac{1}{\sqrt{D_n}} \varphi \left(\frac{y-y}{\sqrt{D_n}} \right), \quad (4)$$

где $\varphi(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{-x^2/2}$ — плотность вероятности нормального распределения.

Здесь также видны сильные расхождения в результатах расчета методом Монте-Карло и одномарковским приближением, т. е. в общем случае одномарковское приближение для расчета композиционной неоднородности не пригодно.

Однако преимуществом этого метода является его простота, и потому целесообразно было бы преобразовать его в форму, дающую точные результаты при любых соотношениях констант. Такая модифицированная форма одномарковского приближения может быть построена следующим образом.

Сохраним предположение о том, что распределение является нормальным, и дисперсия его может быть рассчитана по формуле (2). Однако переходные вероятности, входящие в уравнение (2), будем рассчитывать не по уравнениям (3), а по следующим соотношениям:

$$P_{aa} = \frac{P\{AA\}}{P\{A\}}; \quad P_{ba} = \frac{P\{BA\}}{P\{B\}} \quad (5)$$

Очевидно, что

$$\begin{aligned} P\{B\} &= 1 - P\{A\} \\ P\{BA\} &= P\{A\} - P\{AA\} \end{aligned} \quad (6)$$

Таким образом, для расчета P_{aa} и P_{ba} необходимо вычислить только $P\{A\}$ и $P\{AA\}$, которые рассчитываются по точным уравнениям Маккарри [8]

$$\begin{aligned} P\{A\} &= e^{-k_2 t} \left[2(k_2 - k_1) e^{-\frac{2(k_1 - k_0)}{k_0}} \int e^{(k_2 - 2k_1)t} \exp \left\{ \frac{2(k_0 - k_1)}{k_0} e^{-k_0 t} \right\} \times \right. \\ &\quad \times dt + (2k_1 - k_0 - k_2) e^{-\frac{2(k_1 - k_0)}{k_0}} \int e^{(k_2 - k_0 - 2k_1)t} \exp \left\{ \frac{2(k_0 - k_1)}{k_0} e^{-k_0 t} \right\} dt + C \left. \right] \quad (7) \\ P\{AA\} &= \exp \{2(k_1 - k_0)(1 - e^{-k_0 t}) - 2k_1 t\} \end{aligned}$$

Иными словами, при построении модифицированного одномарковского приближения принимается, что в момент, для которого проводится расчет композиционного распределения, цепь является марковской первого порядка, но вся ее предыстория описывается точными уравнениями.

Как видно из рис. 1, 2, а, способ расчета таким модифицированным приближением дает результаты, хорошо согласующиеся с математическим экспериментом.

Композиционную неоднородность продуктов полимераналогичных реакций рассчитывали обоими методами (Монте-Карло и модифицированным одномарковским приближением) при разных соотношениях констант k_0, k_1, k_2 . При моделировании реакций оптимальную длину модельной цепи и чис-

ло реализаций выбирали на основе сопоставления параметров распределения звеньев с результатами их точного расчета [3, 4]. На рис. 3, 4 показано такое сопоставление для вероятностей последовательностей из одного, двух, трех прореагировавших звеньев B , окруженных с обеих сторон непрореаги-

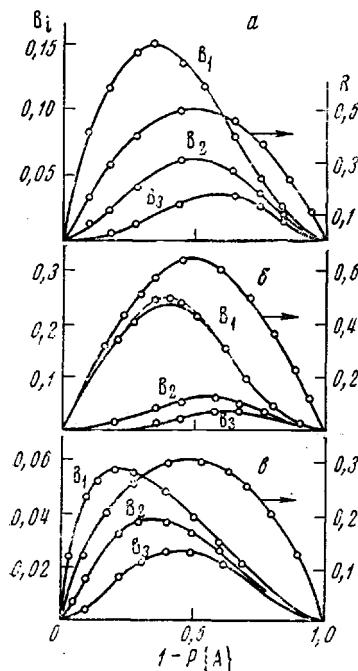


Рис. 3

Рис. 3. Зависимость B_i и R от $1-P\{A\}$ при $k_0 : k_1 : k_2 = 1 : 1 : 1$ (a); $1 : 0.3 : 0.3$ (b) и $1 : 5 : 5$ (c). Точки — расчет методом Монте-Карло, кривые — точный расчет

Рис. 4. Зависимость B_i и R от $1-P\{A\}$ при $k_0 : k_1 : k_2 = 1 : 5 : 100$. Кривые — точный расчет

Рис. 5. Зависимость D_n/n от $1-P\{A\}$ при $k_0 : k_1 : k_2 = 1 : 50 : 99$. Точки — расчет методом Монте-Карло для 50 (1), 100 (2) и 200 звеньев (3, 4) и 100 (1-3) и 200 реализаций (4). Кривая — одномерковское приближение

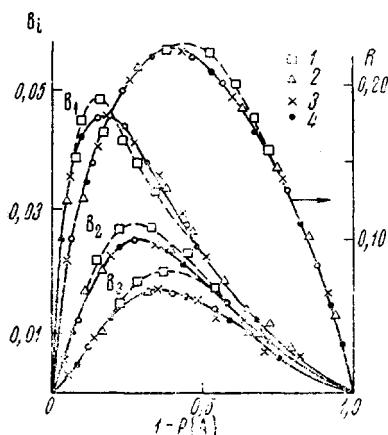


Рис. 4

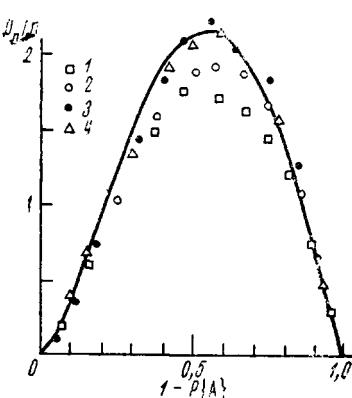


Рис. 5

ровавшими, $B_1 = P\{ABA\}$, $B_2 = P\{ABBA\}$, $B_3 = P\{ABBVA\}$ и параметра блочности $R = 2P\{AB\}$ как функций степени превращения $1 - P\{A\}$ при разных k_0 , k_1 , k_2 .

Как видно из рисунков, длины цепи 200 звеньев при 100 реализациях в большинстве случаев достаточны для хорошего совпадения с точным расчетом. Только в случае сильного ускоряющего эффекта соседа — $k_0 : k_1 : k_2 = 1 : 50 : 99$ для совпадения $P\{ABA\}$, $P\{AB_2A\}$, $P\{AB_3A\}$ и $P\{AB\}$ необходимо большее число реализаций (200–400).

Исследование композиционной неоднородности для случаев слабого замедления и слабого ускорения дало результаты, совпадающие с полученными ранее [1, 2] (увеличение неоднородности при ускоряющем эффекте со-

седа и падение при замедляющем). Более детально был исследован случай сильных ускоряющих эффектов.

Для случая $k_0 : k_1 : k_2 = 1 : 5 : 100$ длину модельной цепи при расчете методом Монте-Карло варьировали от 50 до 200. Как видно из рис. 1, результаты расчета дисперсии композиционного распределения для цепей в 100, 200 звеньев практически полностью совпадают, в то время как результаты расчета дисперсии для цепей в 50 звеньев дают значительное отклонение (10–15% при средних степенях превращения). По-видимому, можно считать, что начиная со 100 звеньев дальнейшее увеличение длины цепи не влияет на композиционную неоднородность. Отметим, что длина цепи 100 звеньев оказалась достаточной и для совпадения параметров распределения звеньев с их точными значениями (рис. 4). В этих трех случаях число реализаций сохранялось постоянным — 100.

На рис. 2 и 5 представлены результаты расчета для сильного ускорения — $k_0 : k_1 : k_2 = 1 : 50 : 99$. В этом случае дисперсия существенным образом зависит от длины цепи. Результаты расчета для цепей в 50, 100 и 200 звеньев сильно различаются между собой. При этом соотношении констант, в отличие от $k_0 : k_1 : k_2 = 1 : 5 : 100$, минимальная длина цепи, начиная с которой влиянием ее длины можно пренебречь, больше чем 100 звеньев. Для соотношения констант $k_0 : k_1 : k_2 = 1 : 50 : 99$ цепь длины 200 звеньев можно считать аналогом бесконечной цепи, так как при этой длине результаты расчета дисперсии методом Монте-Карло совпадают с результатами одномарковского *приближения. Расчет $R=2P\{AB\}$ для цепей в 200 звеньев тоже дает результаты, совпадающие с точными. Вероятно, можно считать, что точность расчета именно этого параметра определяет точность расчета композиционной неоднородности, и тогда условия математического эксперимента можно выбирать, исходя из этого предположения.

Расчеты дисперсии композиционного распределения были проведены еще и для случая $k_0 : k_1 : k_2 = 1 : 50 : 50$ и $1 : 100 : 100$. Длину цепи и число реализаций выбирали на основе сопоставления результатов расчета методом Монте-Карло и точным аналитическим методом ($1 : 50 : 50$ — 200 звеньев при 100 реализациях, $1 : 100 : 100$ — 200 звеньев при 200 реализациях). Сопоставление результатов расчетов показало, что композиционная неоднородность растет с увеличением эффекта ускорения, причем отношение $k_1 : k_2$ играет большую роль, чем отношение $k_2 : k_0$. Так, например, при переходе от случая $k_0 : k_1 : k_2 = 1 : 50 : 50$ к случаю $1 : 50 : 99$, т. е. когда k_2 возрастает почти в два раза, максимальное значение $D_{n/n}$ увеличивается в очень небольшой степени (от ~1,9 до ~2,1). При переходе же от $1 : 50 : 99$ к $1 : 100 : 100$, т. е. когда k_1 возрастает в два раза, максимальное значение $D_{n/n}$ растет от ~2,1 до ~2,8. Если сопоставить случаи $k_0 : k_1 : k_2 = 1 : 5 : 5$, $1 : 5 : 100$ и $1 : 100 : 100$, то оказывается, что при увеличении k_2 в 20 раз максимальное значение $D_{n/n}$ меняется от ~0,55 до ~0,95 (меньше чем в два раза), тогда как увеличение k_1 в 20 раз приводит к изменению этой величины от ~0,95 до ~2,8 (т. е. к возрастанию почти в три раза).

Таким образом, характер влияния соседних звеньев определяет как величины параметров композиционной неоднородности, так и условия моделирования процесса на ЭВМ.

Действительно, чем больше ускоряющий эффект соседних звеньев, тем больше должна быть длина модельной цепи для того, чтобы ее можно было считать бесконечной, так как в противном случае исключается возможность роста длинных блоков прореагировавших звеньев, характерного для сильных эффектов ускорения.

В связи с этим следует заметить, что предлагаемая аппроксимация гауссовским распределением, параметры которого определяются из модифицированного одномарковского приближения, будет удовлетворительной, если

* В этом случае удовлетворяется условие $k_2 = 2k_1 - k_0$, и одномарковское приближение совпадает со своим модифицированным вариантом [3].

степень превращения y не слишком близка к 0 и 100% и при этом (в случае ускоряющих эффектов) длина цепи $n \gg k_1/k_0$ (вопрос о характере композиционного распределения при значениях y , близких к 0 и 100%, требует специального исследования). При недостаточной длине цепи эффект ускорения искусственно подавляется, что приводит к уменьшению композиционной неоднородности. Поэтому для коротких цепей D_n/n меньше, чем в пределе. Таким образом, для коротких цепей (20–30 звеньев) одномарковское приближение, дающее предельное значение D_n/n , неприменимо, и метод Монте-Карло остается пока единственным способом расчета композиционного распределения.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступила в редакцию
20 VI 1972

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Д. Литманович, Н. А. Платэ, О. В. Ноа, В. И. Голяков, Европ. Polymer J., Suppl., 1969, 517.
2. Н. А. Платэ, А. Д. Литманович, О. В. Ноа, В. И. Голяков, Высокомолек. соед., A11, 2204, 1969.
3. А. Д. Литманович, О. В. Ноа, Н. А. Платэ, Н. Б. Васильев, А. Л. Тoom, II Международная конференция по химическим превращениям полимеров, Братислава, 1971, секция Б, стр. 56.
4. Н. А. Платэ, А. Д. Литманович, XXIII Международный конгресс по чистой и прикладной химии, т. 8, Бостон, 1971, стр. 123.
5. Н. К. Frensdorff, O. Ekiner, J. Polymer Sci., 5, A-2, 1157, 1967.
6. Дж. Кемени, Дж. Снелл, Конечные цепи Маркова, «Наука», 1970, стр. 113.
7. Л. Б. Кренцель, А. Д. Литманович, Высокомолек. соед., Б9, 175, 1967.
8. D. A. McQuarrie, J. Appl. Prob., 4, 413, 1967.