

УДК 541.64 : 536

ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ РАССМОТРЕНИЕ МИКРОГЕТЕРОГЕННОСТИ  
ПОЛИКОНДЕНСАЦИОННЫХ СОПОЛИМЕРОВ*С. И. Кучанов*

Теоретически исследована зависимость характера распределения звеньев в поликонденсационных сополимерах от способа дозировки исходных мономеров и их активностей. Проведенное сравнение вычисленной величины коэффициента микрогетерогенности с имеющимися в литературе его экспериментальными значениями показывает в большинстве случаев их хорошее количественное согласие. Рассчитаны функции распределения по длинам блоков различных мономерных звеньев в макромолекулах сополимеров.

Вопрос о микрогетерогенности, т. е. о характере распределения звеньев в линейных макромолекулах поликонденсационных сополимеров, несмотря на его важность, изучен далеко недостаточно. Лишь в последнее время в значительной степени благодаря развитию метода ЯМР высокого разрешения, появилась хорошая экспериментальная возможность изучения микроструктуры сополимеров. Этим методом была исследована микрогетерогенность продуктов обратимой [1] и особенно подробно-необратимой [2–5] сополиконденсации, проведенных в гомогенных условиях. Высокая точность экспериментальной методики ( $\sim 5\%$ ) позволяет при наличии соответствующей теории выявлять тонкие особенности кинетики формирования цепей сополимеров.

Данная работа посвящена теоретическому исследованию влияния активностей мономеров и способа их дозировки на характер распределения мономерных звеньев в продуктах гомогенной сополиконденсации. Теоретический интерес представляют только необратимые процессы, так как в равновесной сополиконденсации, вследствие интенсивного протекания обменных реакций, всегда устанавливается статистическое распределение звеньев в цепи сополимера. Этот факт был экспериментально подтвержден в работе [1]. Последующие расчеты будут относиться к интербиполиконденсации, т. е. совместной конденсации двух не реагирующих между собой сомономеров A–R–A и B–S–B с третьим C–I–C, называемым интермономером, или интеркомпонентом. Этот процесс, экспериментально изученный в работах [1–5], являясь простейшим среди других процессов сополиконденсации, отражает в то же время основные характерные для них особенности.

Для количественного описания микрогетерогенности продуктов интербиполиконденсации было предложено два различных способа. Согласно первому из них такое описание осуществляется заданием функций распределения по длинам блоков обоих сомономеров. Эти распределения  $f_n^R$  и  $f_n^S$ , соответствующие долям, приходящимся на блоки сомономеров R и S заданной длины в  $n$  единиц, были вычислены Бестом [6] с помощью статистического метода. Однако результаты вычислений Беста относятся только к сополиконденсации стехиометрической смеси мономеров с функциональными группами неизменной активности, одновременно введенных в реакционную зону. Как было показано в работе [7], распределение звеньев в сополимере

при таком процессе будет статистическим, а поэтому вычисленные Бестом  $f_n^R$  и  $f_n^S$  описывают только статистические сополимеры. Второй, более простой, хотя и менее детальный способ характеристики микрогетерогенности продуктов интербиполиконденсации заключается в количественном описании ее посредством коэффициента микрогетерогенности [1, 7]

$$K_m = \frac{P_{RS}}{P_{RS} + 2P_{RR}} + \frac{P_{RS}}{P_{RS} + 2P_{SS}}, \quad (1)$$

определенного долями триад  $P_{RR}$ ,  $P_{SS}$ ,  $P_{RS}$  различных типов RIR, SIS и RIS. Выбор  $K_m$  в качестве количественной характеристики микрогетерогенности обусловлен двумя причинами. Во-первых, величины  $P_{RR}$ ,  $P_{SS}$  и  $P_{RS}$  могут быть непосредственно определены методом ЯМР с достаточно высокой степенью точности, а во-вторых, по значению  $K_m$  можно сделать заключение о степени упорядоченности распределения звеньев сополимера. Для смеси гомополимеров  $P_{RS}=0$  и поэтому  $K_m=0$ , а для чередующегося сополимера  $P_{RR}=P_{SS}=0$  и, соответственно,  $K_m=2$ . Между этими двумя крайними значениями, отвечающими полностью упорядоченному распределению звеньев в цепях, лежит область возможных значений  $K_m$ , причем наименее упорядоченному статистическому распределению звеньев отвечает  $K_m=1$ . Следовательно, величина отклонения  $K_m$  от единицы является количественной характеристикой упорядоченности распределения звеньев в сополимере, а знак этого отклонения указывает на характер распределения. Так, при  $K_m > 1$  звенья в сополимере имеют тенденцию к чередованию, а при  $K_m < 1$  — к образованию блоков.

В предыдущей работе [7] нами была сформулирована система кинетических уравнений для вычисления величины  $K_m$  в случае одностадийного проведения процесса, т. е. одновременного введения всех мономеров в реакционную зону. Для этого случая было установлено, что при условии независимости функциональных групп интеркомпонента выполняется равенство  $K_m=1$ , т. е. распределение звеньев в сополимере всегда будет статистическим при любом соотношении активностей сомономеров и их пропорции. Кроме того, было показано, что уменьшение активности второй группы интеркомпонента по сравнению с первой приводит к возрастанию величины  $K_m$ , а увеличение этой активности, наоборот, способствует образованию блоков, т. е. уменьшению  $K_m$ . Цель настоящей работы — установление теоретического соответствия между величиной  $K_m$  и активностями мономеров при их постепенном введении в зону реакции. Вторая часть работы посвящена выводу функций распределения блоков по длинам  $f_n^R$  и  $f_n^S$ , причем, полученные здесь результаты, в отличие от результатов Беста [6], описывают не только статистические, но и произвольные поликонденсационные сополимеры.

Можно указать следующие основные способы возможной дозировки мономеров в процессе интербиполиконденсации. 1. Одновременная загрузка всех компонент. 2. Постепенное добавление интеркомпонента к смеси сомономеров. 3. Постепенное добавление смеси обоих сомономеров к интеркомпоненту. 4. Первоначальная конденсация одного из сомономеров с избытком интеркомпонента с последующим добавлением к полученным промежуточным продуктам второго сомономера. 5. Получение промежуточных продуктов раздельной конденсацией каждого из сомономеров (в одном случае с недостатком, в другом — с избытком интермономера) с последующей поликонденсацией этих продуктов между собой.

Первые три из этих способов одностадийные, четвертый — двухстадийный, а пятый проводится в три стадии.

Зависимость коэффициента микрогетерогенности сополимера, полученного первым способом, от активностей и пропорций исходных мономеров была подробно теоретически исследована в работе [7]. Кроме того, найденные там результаты для случая, когда активность одного из сомономеров

намного превышает активность другого (формулы (38), (39) в работе [7]), могут быть использованы при описании микрогетерогенности сополимера, полученного четвертым способом. Если вначале конденсируется мономер A–R–A, то

$$K_m = \frac{\kappa(x-x^{2\kappa})}{\alpha_A \alpha_B (2\kappa-1)}, \quad (2)$$

где  $x$  определяется как лежащий в интервале  $0 < x \leq 1$  корень алгебраического уравнения

$$\kappa x + (\kappa-1)x^{2\kappa} = \alpha_A(2\kappa-1) \quad (3)$$

В формулах (2), (3) и далее  $\alpha_A, \alpha_B$  ( $\alpha_A+\alpha_B=1$ ) – мольные доли сомономеров (активности которых считались при расчете неизменными);  $\kappa$  – относительная активность первых и вторых групп интеркомпонента в его реакции конденсации с сомономером A–R–A, т. е.  $\kappa=\kappa_A=k_A^1/k_A^2$ . Если наоборот первым вводят в зону реакции сомономер B–S–B, то в формуле (3) вместо  $\alpha_A$  будет стоять  $\alpha_B$ , а под  $\kappa$  нужно будет понимать величину  $\kappa_B=k_B^1/k_B^2$ . Следовательно, при выполнении условия  $\kappa_A=\kappa_B$  последовательность дозировки сомономеров (при их равных количествах  $\alpha_A=\alpha_B=0,5$ ) не должна оказываться на значении  $K_m$ . Последний факт, установленный экспериментально в работе [4], наряду с другими аргументами [8] позволяет в дальнейших расчетах принимать  $\kappa_A=\kappa_B=\kappa$ . Отметим, что найденное при интербиполиконденсации двух диодов с хлорангидридом терефталевой кислоты, проведенной по четвертому способу, значение  $K_m=1,28$  [4] находится в хорошем количественном согласии с вычисленной по формулам (2) и (3) величиной  $K_m=1,33$ , рассчитанной при  $\kappa=2,5$  [5]. Таким образом, метод двухстадийной интербиполиконденсации позволяет с помощью формул (2) и (3) непосредственно определять отношение активностей первых и вторых групп в интеркомпоненте  $\kappa$ .

Микрогетерогенность конечных продуктов двухстадийной интербиполиконденсации согласно формулам (2) и (3) не зависит от отношения активностей сомономеров  $r$ , которые влияют лишь на продолжительность каждой стадии. Этот естественный вывод, связанный с раздельными условиями конденсации сомономеров, когда исключается их конкуренция в реакциях с интермономером, относится в равной мере к сополимеру, полученному трехстадийной интерполиконденсацией по способу 5. Расчет коэффициента микрогетерогенности продуктов этого процесса приводит к выражению

$$K_m = K_m^0 \psi(\kappa, \alpha_B) = K_m^0 \frac{\kappa(x-x^{2\kappa})}{\alpha_B(1-\alpha_B)(2\kappa-1)}, \quad (4)$$

где  $0 \leq x \leq 1$  определяется из решения уравнения

$$\kappa x + (\kappa-1)x^{2\kappa} = (1-\alpha_B)(2\kappa-1) \quad (5)$$

Величина  $K_m^0 = (1-\alpha_B)/(1-\gamma\alpha_B)$ , соответствующая значению  $K_m$  при  $\kappa=1$ , зависит от двух параметров  $\alpha_B$  и  $\gamma$ , которые характеризуют только стадию конденсации взятого в недостатке сомономера B–S–B. Параметр  $\alpha_B$  равен отношению количества этого сомономера и реагирующего с ним интеркомпонента, а  $\gamma$  – доля последнего от общего его количества, приходящаяся на стадию конденсации с сомономером B–S–B. Сравнение формул (4), (5) и (2), (3) показывает, что функция  $\psi$  в уравнении (4) определяется таким же соотношением как и  $K_m$  в уравнении (2). Графики зависимости этой величины от параметров  $\kappa$  и  $\alpha_A$  или  $\alpha_B$ , имеющиеся в работе [7], позволяют количественно охарактеризовать микрогетерогенность сополимера, полученного трехстадийной интербиполиконденсацией. Анализ соотношений (4), (5) показывает, что определяемая ими величина  $K_m$

**Сравнение теоретического и экспериментального значений  $K_M$  для трехстадийной сополиконденсации**

| $\alpha_B$ | $K_M^0$ | $K_M$ | $K_M^{\text{эксп}}$ |
|------------|---------|-------|---------------------|
| 2/3        | 0,66    | 0,88  | 0,81                |
| 10/13      | 0,46    | 0,59  | 0,57                |
| 10/11      | 0,18    | 0,20  | 0,40                |

больший молекулярный вес будут иметь промежуточные продукты и тем, соответственно, длиннее должны получаться блоки в сополимере. Это подтверждается при сравнении результатов расчета коэффициента микрогетерогенности по формулам (4), (5) при  $\kappa=2,5$  и  $\gamma=1/2\alpha_B$  с найденными в работе [5] экспериментальными значениями  $K_M^{\text{эксп}}$  (таблица).

Несколько более сложным для расчетов  $K_M$ , по сравнению с рассмотренными, является второй способ дозировки, когда интеркомпонент постепенно вводится в смесь сомономеров с некоторой скоростью  $Q$  (моль/сек) в течение времени  $t^*$ . В этом случае подпитки интермономером процесс идет с увеличением реакционного объема  $V$ , который возрастает от  $V_0$  до  $V_0+\Delta V$ . Пренебрегая изменением объема за счет химических реакций, можно учесть изменение  $V$  за счет подпитки при помощи уравнения

$$dV/dt = vQ, \quad V(0) = V_0, \quad (6)$$

где  $v$  — увеличение реакционного объема при введении в него одного моля интермономера. По аналогии с работой [7], но с учетом подпитки, можно написать систему кинетических уравнений ( $\tau$  — безразмерное время процесса)

$$dx/d\tau = -\frac{v_A \kappa}{\alpha_A} (z_1 + z_2)x; \quad dy/d\tau = -\frac{v_B \kappa}{\alpha_B} (z_1 + z_2)y; \quad x(0) = y(0) = 1 \quad (7)$$

$$dz_1/d\tau = \sigma - 2\kappa z_1(v_A x + v_B y); \quad z_1(0) = 0 \quad (8)$$

$$dz_2/d\tau = (z_1 - z_2)(v_A x + v_B y); \quad z_2(0) = 0. \quad (9)$$

$$dX/d\tau = z_1 x - (v_A x + v_B y) X; \quad dY/d\tau = z_1 y - (v_A x + v_B y) Y; \quad X(0) = Y(0) = 0, \quad (10)$$

решение которых с помощью соотношений

$$K_M = \frac{v_B I_{RS}}{v_B I_{RS} + 2v_A I_{RR}} + \frac{v_A I_{RS}}{v_A I_{RS} + 2v_B I_{SS}} \quad (11)$$

$$I_{RR} = \int_0^\infty x X d\tau, \quad I_{SS} = \int_0^\infty y Y d\tau, \quad I_{RS} = \int_0^\infty (x Y + y X) d\tau \quad (12)$$

позволяет вычислить значение коэффициента микрогетерогенности. Входящие в уравнения (7) — (10) безразмерные параметры

$$v_A = \alpha_A / (\alpha_A + r\alpha_B); \quad v_B = r\alpha_B / (\alpha_A + r\alpha_B) \quad (13)$$

простым образом выражаются через мольные доли сомономеров  $\alpha_A$ ,  $\alpha_B$  и их относительную активность  $r = k_B^1/k_A^1 = k_B^2/k_A^2$ . Функция  $\sigma$  в уравнении (8) имеет следующий вид:

$$\sigma(\tau) = \begin{cases} \sigma_0 \exp(\omega\tau) & \text{при } \tau < \tau^* = \omega^{-1} \ln(1+\delta) \\ 0 & \text{при } \tau > \tau^*, \end{cases} \quad (14)$$

где

$$\sigma_0 = \{t^*(k_A^2[A]_0 + k_B^2[B]_0)\}^{-1}; \quad \omega = \sigma_0 \delta; \quad \delta = \Delta V/V_0; \quad [A]_0 \text{ и } [B]_0 -$$

всегда получается меньше единицы, т. е. в распределении звеньев сополимера должна наблюдаться тенденция к образованию блоков. Этот результат вполне естествен, так как на первых двух стадиях процесса по существу происходит заготовка исходных блоков для третьей стадии, во время которой путем их соединения образуется конечный продукт. Чем ближе соотношения мономеров на первых двух стадиях к эквимольным, тем

— начальные концентрации функциональных групп А и В. Общая задача расчета  $K_m$  на основе соотношений (7)–(14) может быть решена только численно с помощью вычислительной машины. Однако, при условии достаточно медленной дозировки интермономера, когда скорость его введения в реакционную зону оказывается малой по сравнению со скоростью вступления его в реакцию с сомономером, удается получить простое аналитическое выражение для  $K_m$ . В этом случае  $\sigma_0 \ll 1$  вторые функциональные группы интермономера можно рассматривать как короткоживущие промежуточные продукты, а в кинетических уравнениях (9), (10), описывающих изменение их количеств во времени, согласно принципу стационарного состояния [9] положить левые части этих уравнений равными нулю. Таким образом, при условии  $\sigma_0 \ll 1$  имеем формулу

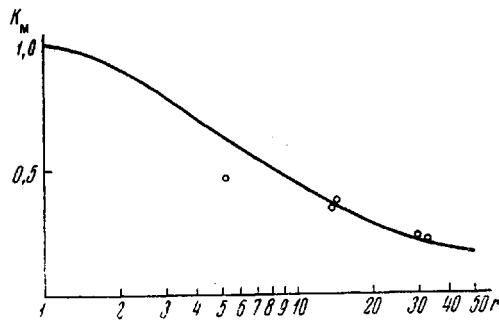
$$K_m = \int_0^1 \frac{rx^{r-1}dx}{\alpha_A + \alpha_B rx^{r-1}}, \quad (15)$$

совпадающую с той, которая была получена в предыдущей работе (формула (35) в [7]) для описания микрогетерогенности продуктов процесса, проведенного при одновременной загрузке всех мономеров.

При последнем способе дозировки условием применимости формулы (15) являлось большое значение величины  $\chi$ , т. е. резко повышенная активность вторых групп интермономера по сравнению с первыми. То обстоятельство, что микрогетерогенность двух совершенно различных по условиям проведения процессов описывается одним и тем же соотношением (15), не является случайным, так как в обоих случаях время «жизни» вторых групп интермономера оказывается много меньшим времени процесса. Последнее условие оказывается достаточным для вывода формулы (15), которая отражает конкуренцию между сомономерами в реакциях конденсации их с интеркомпонентом. Соотношение (15), так как оно не содержит параметра  $\chi$ , не зависит от свойств интермономера и может быть использовано для непосредственного определения относительной активности сомономеров. Теоретическая зависимость  $K_m$  от  $r$  при  $\alpha_A = \alpha_B = 1/2$ , вычисленная по формуле (15), сравнивается на рисунке со значениями коэффициента микрогетерогенности, определенными экспериментально [3].

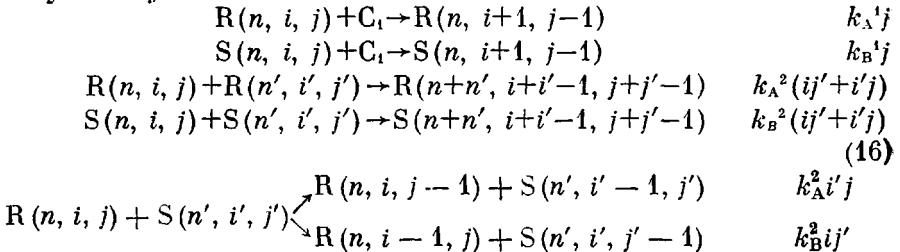
Теоретическое рассмотрение микрогетерогенности сополимера, полученного постепенным добавлением смеси сомономеров к интеркомпоненту, проводится таким же образом, как оно было проведено выше для других способов дозировки. При этом характер распределения звеньев в макромолекулах будет существенно зависеть от соотношения скоростей дозировки и реакции. При скорости дозировки много большей или много меньшей скоростей реакции конденсации обоих мономеров должны получаться статистические сополимеры, у которых  $K_m = 1$ . В остальных случаях  $K_m < 1$  и продукты сополиконденсации будут иметь блочную структуру. Экспериментальных данных по значению  $K_m$  при третьем способе дозировки к настоящему времени не имеется.

Перейдем теперь ко второй задаче настоящей работы — вычислению функции распределения по длинам блоков обоих сомономеров в продуктах



Зависимость коэффициента микрогетерогенности сополимера, полученного при медленной дозировке интермономера, от относительной активности сомономеров

гомогенной интербиополиконденсации. Под понятием блока будем подразумевать непрерывную последовательность звеньев какого-либо сомономера, ограниченную или звеном другого сомономера, или концом макромолекулы. Концы блоков, совпадающие с краем молекулы, могут быть двух типов: открытыми и закрытыми. В первом случае макромолекула оканчивается звеном интеркомпонента I, а во втором — звеном одного из сомономеров R или S. Если обозначить символами R(n, i, j), S(n, i, j) блоки соответствующих мономерных звеньев длиной n единиц, которые содержат i открытых и j закрытых концов, то для них можно написать следующую кинетическую схему:



в правом столбце которой стоят «константы скоростей» соответствующих «реакций» превращений блоков, а C<sub>1</sub> означает первую группу интеркомпонента.

На основании схемы (16) можно написать кинетические уравнения, описывающие изменения концентраций различных блоков [R(n, i, j)] и [S(n, i, j)]. Для решения этих уравнений удобно ввести производящие функции

$$g^R(s, x, y, t) = \sum_{nij}^{\infty} s^n y^i x^j [R(n, i, j)]; \quad g^S(s, x, y, t) = \sum_{nij}^{\infty} s^n y^i x^j [S(n, i, j)], \quad (17)$$

уравнения для определения которых

$$\begin{aligned}
 \frac{\partial g^R}{\partial t} = & k_A^1 [C_1] (y-x) \frac{\partial g^R}{\partial x} + k_A^2 \left( \frac{\partial g^R}{\partial x} \frac{\partial g^R}{\partial y} - \mu_v^R x \frac{\partial g^R}{\partial x} - \mu_x^R y \frac{\partial g^R}{\partial y} \right) - \\
 & - k_A^2 \mu_v^S (x-1) \frac{\partial g^R}{\partial x} - k_B^2 \mu_x^S (y-1) \frac{\partial g^R}{\partial y}
 \end{aligned} \quad (18)$$

$$\begin{aligned}
 \frac{\partial g^S}{\partial t} = & k_B^1 [C_1] (y-x) \frac{\partial g^S}{\partial x} + k_B^2 \left( \frac{\partial g^S}{\partial x} \frac{\partial g^S}{\partial y} - \mu_v^S x \frac{\partial g^S}{\partial x} - \mu_x^S y \frac{\partial g^S}{\partial y} \right) - \\
 & - k_B^2 \mu_v^R (x-1) \frac{\partial g^S}{\partial x} - k_A^2 \mu_x^R (y-1) \frac{\partial g^S}{\partial y}
 \end{aligned} \quad (19)$$

существенно проще тех исходных кинетических уравнений, из которых они получены. Система (18), (19) должна быть дополнена начальными условиями

$$g^R(0) = 0,5 [A]_0 s x^2; \quad g^S(0) = 0,5 [B]_0 s x^2, \quad (20)$$

а также уравнениями для определения концентраций закрытых и открытых концов различных блоков

$$\mu_x^R = \sum_{nij}^{\infty} j [R] = [A], \quad \mu_x^S = \sum_{nij}^{\infty} j [S] = [B] \quad (21)$$

$$\mu_v^R = \sum_{nij}^{\infty} i [R] = [RC_2], \quad \mu_v^S = \sum_{nij}^{\infty} i [S] = [SC_2] \quad (22)$$

и концентрации первых групп интермономера  $[C_1]$

$$\frac{d\mu_x^R}{dt} = -\{k_A^{-1}[C_1] + k_A^2(\mu_y^R + \mu_y^S)\}\mu_x^R; \quad \frac{d\mu_x^S}{dt} = -\{k_B^{-1}[C_1] + k_B^2(\mu_y^R + \mu_y^S)\}\mu_x^S \quad (23)$$

$$\frac{d\mu_y^R}{dt} = k_A^{-1}[C_1]\mu_x^R - (k_A^2\mu_x^R + k_B^2\mu_x^S)\mu_y^R; \quad (24)$$

$$\frac{d\mu_y^S}{dt} = k_B^{-1}[C_1]\mu_x^S - (k_A^2\mu_x^R + k_B^2\mu_x^S)\mu_y^S \quad (25)$$

$$d[C_1]/dt = -2(k_A^{-1}\mu_x^R + k_B^{-1}\mu_x^S)[C_1] \quad (25)$$

$$\mu_x^R(0) = [A]_0, \mu_x^S(0) = [B]_0, \mu_y^R(0) = \mu_y^S(0) = 0, [C_1]_0 = [C]_0 \quad (26)$$

Решение задачи (18)–(20) с учетом (23)–(26) методом характеристик [10] приводит к следующим выражениям для производящих функций:

$$g^R = \frac{s(\mu_x^R x + \mu_y^R y + T_{RS})^2}{2([A]_0 - 2T_{RR}s)}; \quad g^S = \frac{s(\mu_x^S x + \mu_y^S y + T_{RS})^2}{2([B]_0 - 2T_{SS}s)}, \quad (27)$$

в которых концентрации триад различных типов  $T_{RR}$ ,  $T_{SS}$  и  $T_{RS}$  выражаются через решения системы (23)–(26) с помощью интегралов

$$T_{RR} = \int_0^t k_A^2 \mu_x^R \mu_y^R dt, \quad T_{SS} = \int_0^t k_B^2 \mu_x^S \mu_y^S dt \quad (28)$$

$$T_{RS} = \int_0^t (k_A^2 \mu_y^S \mu_x^R + k_B^2 \mu_x^S \mu_y^R) dt \quad (29)$$

Полагая в формулах (27)  $x=y=1$  и учитывая тождества

$$T_{RS} + 2T_{RR} = [A]_0 - \mu_x^R - \mu_y^R, \quad T_{RS} + 2T_{SS} = [B]_0 - \mu_x^S - \mu_y^S \quad (30)$$

после разложения выражений (27) в степенной ряд, легко получить функции распределения блоков по длинам

$$f_n^R = (1 - v_{RR}) v_{RR}^{n-1}, \quad f_n^S = (1 - v_{SS}) v_{SS}^{n-1} \quad (31)$$

Параметры распределения (31)  $v_{RR} = 2T_{RR}/[A]_0$  и  $v_{SS} = 2T_{SS}/[B]_0$  определяются путем решения системы уравнений (23)–(26) и вычисления интегралов (28). Рассчитать аналитически концентрации триад, которые определяют величины  $v_{RR}$  и  $v_{SS}$ , удается, как показано в предыдущей работе [7], только в некоторых предельных случаях. Однако, следует отметить, что система уравнений (23)–(26) при любом соотношении констант скоростей может быть легко решена численно на ЭВМ с последующим вычислением интегралов (28). В случае статистического сополимера согласно [7] концентрации триад равны

$$T_{RR} = 0,5\alpha_A [A]_0 p_A^2; \quad T_{SS} = 0,5\alpha_B [B]_0 p_B^2, \quad (32)$$

где  $p_A = 1 - [A]/[A]_0$ ;  $p_B = 1 - [B]/[B]_0$ . При этом значения параметров

$$v_{RR} = \alpha_A p_A^2; \quad v_{SS} = \alpha_B p_B^2 \quad (33)$$

после подстановки их в формулы (31) приводят к распределению, полученному ранее Бестом [6]. Необходимо подчеркнуть, что выведенные нами

формулы (31), в отличие от полученных Бестом, описывают не только статистические, но и произвольные сополимеры с любыми значениями коэффициента микрогетерогенности. С помощью распределений (31) легко вычислить среднечисленные значения длин блоков

$$L_R = \sum_{n=1}^{\infty} n f_n^R = (1 - v_{RR})^{-1}; \quad L_S = \sum_{n=1}^{\infty} n f_n^S = (1 - v_{SS})^{-1} \quad (34)$$

В случае длинных цепей, когда в формулах (30) можно пренебречь членами  $\mu_x^R$ ,  $\mu_x^S$ ,  $\mu_y^R$ ,  $\mu_y^S$  по сравнению с  $[A]_0$  и  $[B]_0$  можно связать коэффициент микрогетерогенности с параметрами распределений (31)

$$K_M = 2 - v_{RR} - v_{SS} \quad (35)$$

Для статистического сополимера, согласно формуле (35), должно выполняться соотношение  $v_{RR} + v_{SS} = 1$ . В общем случае цепей произвольной длины величина  $K_M$  не может быть выражена через параметры  $v_{RR}$  и  $v_{SS}$ .

Институт электрохимии  
АН СССР

Поступила в редакцию  
5 X 1972

#### ЛИТЕРАТУРА

1. R. Yamadera, M. Murano, J. Polymer Sci., 5, A-1, 2259, 1967.
2. B. B. Коршак, В. А. Васнецов, С. В. Виноградова, П. О. Окулевич, Ю. И. Перфилов, Докл. АН СССР, 204, 1129, 1972.
3. B. B. Коршак, С. В. Виноградова, П. О. Окулевич, Ю. И. Перфилов, В. А. Васнецов, Э. И. Федин, Изв. АН СССР, серия химич., 1972, 1629.
4. С. В. Виноградова, B. B. Коршак, П. О. Окулевич, Ю. И. Перфилов, В. А. Васнецов, Высокомолек. соед., B15, 470, 1973.
5. Ю. И. Перфилов, Диссертация, 1972.
6. L. Beste, J. Polymer Sci., 36, 313, 1959.
7. С. И. Кучанов, Высокомолек. соед., A15, 2140, 1973.
8. В. З. Нижников, Л. Б. Соколов, Г. В. Бабур, Ю. В. Шариков, Е. А. Емелин, Высокомолек. соед., A11, 739, 1969.
9. Н. М. Эмануэль, Д. Г. Кнорре, Курс химической кинетики, «Высшая школа», 1969, стр. 223.
10. Э. Камке, Справочник по дифференциальным уравнениям в частных производных первого порядка, «Наука», 1966.