

# ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Том (A) XXI

№ 3

1979

УДК 541 (127+64)

## ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ РАССМОТРЕНИЕ КИНЕТИКИ И СТАТИСТИКИ РЕАКЦИЙ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ ГРУПП МАКРОМОЛЕКУЛ

*Платэ Н. А., Ноа О. В.*

### Обзор

Дан обзор существующих подходов к количественному описанию кинетики реакций функциональных групп, принадлежащих изолированным макромолекулам, и статистических свойств образующихся продуктов. Рассмотрены реакции функциональных групп с низкомолекулярным реагентом (полимераналогичные) и друг с другом (внутримолекулярные). Для полимераналогичных реакций рассмотрены случаи отсутствия полимерных эффектов, эффект соседа и конфигурационный эффект; для внутримолекулярных — взаимодействие соседних групп, внутримолекулярный катализ и внутримолекулярное сшивание.

Исследование реакций функциональных групп макромолекул представляет собой одну из наиболее бурно развивающихся областей современной науки о полимерах. В последние годы в этой области достигнуты значительные успехи: с одной стороны, накапливается все больше экспериментальных данных о новых химических реакциях, в которые могут вступать функциональные группы макромолекул, что позволяет модифицировать природные и синтетические полимеры, придавая им новые важные и интересные свойства; с другой стороны, все большее развитие получает теория макромолекулярных реакций, позволяющая предсказывать закономерности их протекания и структуру образующихся продуктов.

Результаты экспериментальных исследований достаточно подробно рассмотрены в ряде монографий [1—3], здесь же мы попытаемся дать обзор математических подходов к расчету кинетики макромолекулярных реакций и статистических свойств образующихся продуктов. При этом мы будем рассматривать лишь реакции функциональных групп, принадлежащих изолированным макромолекулам.

Такие реакции распадаются на две большие группы: реакции функциональных групп с низкомолекулярным реагентом (полимераналогичные реакции); реакции функциональных групп друг с другом (внутримолекулярные реакции).

При рассмотрении как полимераналогичных, так и внутримолекулярных реакций необходимо учитывать возможность проявления одного или нескольких специфических полимерных эффектов, обусловленных цепочечной структурой макромолекул, наиболее важными из которых являются следующие [3—5].

1. Эффект соседа, проявляющийся в изменении механизма и кинетики реакции из-за различного окружения данной функциональной группы или звена в начале и в конце реакции и связанного с этим изменениями реакционной способности функциональных групп с конверсией.

2. Конфигурационные эффекты, приводящие к изменению реакционной способности функциональных групп благодаря наличию соседнего звена

той же или иной химической или пространственной конфигурации и создаваемым из-за этого стерическим затруднениям.

3. Изменение скорости реакции, связанное с изменением локальной концентрации реагирующих групп вблизи макромолекулы в растворе по сравнению со средней концентрацией в объеме.

4. Конформационные эффекты, обусловленные изменением конформации макромолекулы в данной среде в ходе реакции.

5. Эффекты, связанные с электростатическим взаимодействием заряженной макромолекулы с реагирующими частицами или заряженных функциональных групп друг с другом.

6. Надмолекулярные эффекты, обусловленные возможной ассоциацией и агрегацией реагирующих частиц в растворах и в твердой фазе.

В принципе общая теория макромолекулярных реакций должна предусматривать возможность учета всех этих эффектов, однако даже рассмотрение одного из них представляет собой очень сложную, а в некоторых случаях практически неразрешимую задачу. Еще больше ситуация усложняется тогда, когда условия протекания реакции допускают возможность проявления нескольких из перечисленных эффектов, являющихся взаимосвязанными и взаимно обусловленными.

Рассмотрим, какие из специфических полимерных эффектов могут быть учтены при количественном описании макромолекулярных реакций.

### Полимераналогичные реакции

Рассмотрим сначала простейший случай — реакцию функциональных групп макромолекулы с низкомолекулярным реагентом, протекающую в условиях, исключающих возможность проявления каких-либо из перечисленных выше полимерных эффектов. Иными словами, реакция протекает в гомогенных условиях, в разбавленном растворе, при достаточном избытке низкомолекулярного реагента, исходный полимер стереорегулярен, и эффектом соседа, электростатическим и конформационным можно пренебречь. Будем обозначать непрореагировавшие функциональные группы А, прореагировавшие — В. Тогда кинетика такой реакции будет описываться уравнением

$$dP(A)/dt = -kP(A), \quad (1)$$

решение которого

$$P(A) = P(A)_0 e^{-kt} \quad (2)$$

позволяет найти мольную долю непрореагировавших групп  $P(A)$  в любой момент времени  $t$  ( $k$  — константа скорости реакции замещения А на В).

Расчет параметров распределения звеньев вдоль цепи макромолекулы в этом случае также не представляет никаких трудностей. В любой промежуточный момент времени продукт реакции будет представлять собой бинарный сополимер с бернуlliевским распределением звеньев А и В. Для такого сополимера вероятность любой последовательности звеньев легко может быть рассчитана, если известна вероятность найти звено А (или В) на данном месте полимерной цепи —  $P(A)$  или  $P(B)$

$$P(X_1 X_2 \dots X_n) = \prod_{i=1}^n P(X_i), \quad (3)$$

где  $X_i = A$  или  $B$ .

Если учесть, что

$$P(A) + P(B) = 1, \quad (4)$$

то решение кинетического уравнения (2) позволяет полностью описать распределение звеньев в цепи.

В этом простейшем случае решение кинетического уравнения одновременно определяет и композиционную неоднородность образующихся продуктов. Учитывая, что элементарные акты замещения А на В являются случайными и независимыми, такой процесс можно считать марковской цепью нулевого порядка. Как следует из общей теории регулярных марковских цепей [6], композиционное распределение продуктов реакции в этом случае является нормальным, а его дисперсия определяется следующим выражением [6]:

$$\lim_{n \rightarrow \infty} \frac{D_n}{n} = \frac{(1-P_{A/A})P_{A/B}(1-P_{A/B}+P_{A/A})}{(1-P_{A/A}+P_{A/B})^3}, \quad (5)$$

где  $n$  — длина цепи макромолекулы,  $P_{A/A}$  и  $P_{A/B}$  — условные вероятности найти звено А справа (или слева) от звена А или В соответственно. Для марковской цепи нулевого порядка  $P_{A/A}=P_{A/B}=P(A)$  и выражение (5) будет иметь вид

$$\lim_{n \rightarrow \infty} \frac{D_n}{n} = P(A)P(B) \quad (6)$$

Рассмотрим теперь существующие подходы к расчету кинетики, распределения звеньев и композиционной неоднородности для случаев, когда возможно проявление некоторых из специфических полимерных эффектов.

**Эффект соседа.** Пусть звенья А превращаются в звенья В по необратимой реакции первого порядка, соответствующей описанной выше модели, однако реакционная способность группы А зависит от природы ближайших соседей. Будем считать, что  $k_0$ ,  $k_1$  и  $k_2$  — константы скорости реакции для звеньев А, имеющих 0, 1 и 2 прореагировавших соседних звеньев В соответственно, которые не зависят от концентрации реагентов и глубины превращения.

**Кинетика процесса.** В 60-х годах целым рядом авторов [7–13] независимо друг от друга были предложены различные подходы к расчету кинетики полимераналогичных реакций с эффектом соседа. Наиболее строгое решение этой задачи было предложено Маккарри [13].

Рассматривая эволюцию во времени вероятностей последовательностей непрореагировавших звеньев  $P(BA_jB)$  (вероятность  $j$ -кластера — последовательности из  $j$  звеньев А, окаймленных звеньями В) и  $P(A_j)$  (вероятность  $j$ -туплета — последовательности из  $j$  звеньев А, для которой природа окаймляющих звеньев не определена — А или В), автор работы [13] получил для  $j \geq 2$

$$P(A_j) = e^{-k_0 t} \exp \left\{ 2(k_0 - k_1) \left[ t - \frac{1 - e^{-k_0 t}}{k_0} \right] \right\} \quad (7)$$

и для  $P(A_1)$

$$dP(A_1)/dt = -k_2 P(A_1) + 2(k_2 - k_1)P(A_2) + (2k_1 - k_0 - k_2)P(A_3) \quad (8)$$

Решение уравнения (8) с начальным условием  $P(A_j)_{t=0} = 1$

$$\begin{aligned} P(A_1) &= e^{-k_0 t} \left[ 2(k_2 - k_1) e^{-\frac{2(k_1 - k_0)}{k_0} t} \int e^{(k_2 - 2k_1)t} \exp \left\{ \frac{2(k_0 - k_1)}{k_0} e^{-k_0 t} \right\} dt + \right. \\ &\quad \left. + (2k_1 - k_0 - k_2) e^{-\frac{2(k_1 - k_0)}{k_0} t} \int e^{(k_2 - k_0 - 2k_1)t} \exp \left\{ \frac{2(k_0 - k_1)}{k_0} e^{-k_0 t} \right\} dt + C \right] \end{aligned} \quad (9)$$

может быть выражено через неполные  $\gamma$ -функции

$$\gamma(a; x) = \int_0^x U^{a-1} e^{-U} dU$$

### Конечное выражение для $P(A_1)$

$$\begin{aligned}
 P(A_1) = & e^{-k_0 t} \left( 1 - \frac{2(k_2 - k_1) \exp\{2(k_1 - k_0)/k_0\}}{k_0} \left\{ \gamma \left[ \frac{2k_1 - k_2}{k_0}; \right. \right. \right. \\
 & \left. \left. \left. \frac{2k_1 - k_2}{k_0} \right] - \gamma \left[ \frac{2k_1 - k_2}{k_0}; 2 \left( \frac{k_1}{k_0} - 1 \right) \right] \right\} - \frac{(2k_1 - k_0 - k_2) \exp\{\frac{2(k_1 - k_0)}{k_0}\}}{k_0} \times \\
 & \left. \left. \left. \frac{2 \left( \frac{k_1}{k_0} - 1 \right) e^{-k_0 t}}{k_0 \left[ 2 \left( \frac{k_1}{k_0} - 1 \right) \right]} - \gamma \left[ \frac{2k_1 + k_0 - k_2}{k_0}; 2 \left( \frac{k_1}{k_0} - 1 \right) \right] \right\} \right) \quad (10)
 \end{aligned}$$

Отметим, что в особом случае, при соотношении констант  $k_2 = 2k_1 - k_0$  (т. е. в том случае, когда константы составляют арифметическую прогрессию)  $P(A_1)$  тоже будет определяться уравнением (7) [3].

Итак,  $P(A_1)$  можно определить как функцию времени и кинетических параметров процесса. Каков физический смысл вероятности туплета из одного звена? Очевидно, это есть не что иное, как мольная доля непрореагировавших звеньев A в цепи, т. е. уравнение (8), действительно, является кинетическим уравнением полимераналогичной реакции.

Напомним и другие подходы к решению кинетической задачи [7–12]. Впервые успешная попытка была предпринята Фуоссом с сотр. [7]. Хотя эти авторы не привели в своей работе окончательного кинетического уравнения, схема их решения та же, что и у Маккарри [13], и результат, очевидно, должен быть тем же.

Наиболее простой и удобный подход к задаче описания кинетики полимераналогичной реакции с эффектом соседа был предложен Келлером [8]. Обозначив средние доли непрореагировавших звеньев, имеющих 0, 1 и 2 прореагировавших соседа, как  $N_0$ ,  $2N_1$  и  $N_2$  соответственно и рассмотрев их изменение во времени, автор получил

$$\begin{aligned}
 N_0(\tau) &= \exp[-(2k+1)\tau - 2(k-1)(e^{-\tau}-1)] \quad (11) \\
 N_1(\tau) &= (e^{-\tau}-1) \exp[-(2k+1)\tau - 2(k-1)(e^{-\tau}-1)]
 \end{aligned}$$

$$N_2(\tau) = 2e^{-k'\tau} \int_0^\tau e^{k'\tau} [1 - 2k + (k-1)e^{-\tau} + ke^\tau] N_0(\tau) d\tau,$$

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

Как отмечает автор работы [8], это решение справедливо только тогда, когда исходный продукт является гомополимером. Для получения кинетического уравнения надо сложить уравнения (11). Их сумма есть не что иное, как общая доля непрореагировавших звеньев.

Решение кинетической задачи, предложенное Алфреем и Ллойдом [9], включает рассмотрение изменения во времени чисел последовательностей из  $i$  непрореагировавших звеньев, ограниченных с обеих сторон прореагировавшими —  $N_i$ .

Арендс [10] применил вероятностный подход к кинетической задаче. Он предположил, что для ее решения достаточно ввести следующие параметры:  $\beta$  — вероятность найти звено В слева от A,  $\gamma_u$  — вероятность найти звено В справа от AA и  $\gamma_r$  — вероятность найти звено В справа от BA. Через эти вероятности и общую долю прореагировавших звеньев  $f$  можно

выразить вероятности любых последовательностей, например

$$P(BA_nB) = (1-f)\beta\gamma_u(1-\gamma_r)(1-\gamma_u)^{n-2}$$

Такое рассмотрение позволяет получить конечное кинетическое уравнение в виде

$$\frac{dG}{dt} + k_2 G = - \exp\left\{-\frac{2(k_0 - k_1)}{k_0}\right\} \exp\left\{\frac{2(k_0 - k_1)}{k_0} e^{-k_0 t}\right\} \times \\ \times [2(k_1 - k_2) + (k_0 - 2k_1 + k_2) e^{-k_0 t}] \quad (12)$$

Во всех трех рассмотренных выше подходах при выводе кинетического уравнения были сделаны разные упрощающие допущения. Так, уравнения Келлера справедливы лишь в том случае, если относительные количества звеньев A, превращающихся в B с константами скорости  $k_0$  и  $k_1$ , определяются отношениями  $N_0/N_0 + N_1$  и  $N_1/N_0 + N_1$  соответственно. Нетрудно показать, что при этом предполагается, что вероятность найти звено A или B справа или слева от диады AA не зависит от того, что стоит по другую сторону от этой диады. Продукты полимераналогичных реакций, действительно, обладают таким свойством.

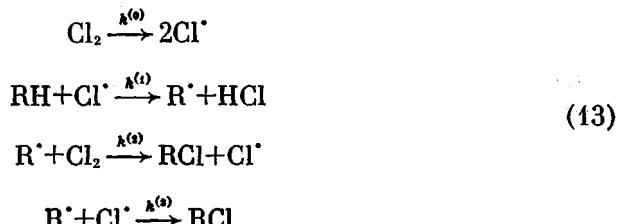
Точность решения Алфрея и Плойда определяется точностью соотношения  $N_{n+1} = 2N_n - N_{n-1}$ .

В методе Арендса предполагается, что распределение звеньев в цепи определяется только двумя параметрами — вероятностью найти B слева от A и вероятностью найти B справа от AA. Фактически это верно лишь для распределения непрореагировавших звеньев [14].

Интересно отметить, что хотя все перечисленные выше допущения сделаны без какого-либо строгого обоснования, конечные кинетические уравнения всех трех рассмотренных подходов легко приводятся к одному виду (это было показано Келлером [11]). Можно показать также, что принятые в этих подходах допущения позволяют получить точное кинетическое уравнение Маккарри [3].

Еще один способ вывода кинетического уравнения полимераналогичной реакции был предложен Лазаром [12], который воспользовался статистикой Бозе — Эйнштейна для расчета параметров распределения  $N_0$  объектов по  $N_1$  ячейкам ( $N_0$  — число звеньев A, расположенных в центре триады AAA,  $N_1$  — в центре триад AAB или BAA). При этом далеко не очевидное предположение о случайному характере распределения последовательностей непрореагировавших звеньев, окаймленных с обеих сторон прореагировавшими, позволило автору получить уравнения, тоже совпадающие с уравнениями Келлера [12, 3].

Все сказанное выше относилось к принятой модели реакции (необратимая реакция первого порядка). Рассмотрим, как могут быть учтены некоторые ее усложнения. Одним из вариантов такого усложнения может быть рассмотрение реакции, порядок которой отличен от первого. Примером может служить хлорирование полиэтилена, для которого в определенных условиях порядок по ПЭ равен 1/2 [15]. Суммарный порядок 1/2 получается в том случае, когда цепная реакция хлорирования ПЭ включает следующие стадии [16]:



Если принять, что эффект соседа проявляется только на стадиях прохождения цепи, причем одинаково, т. е.  $k_0^{(1)}/k_0^{(2)} = k_1^{(1)}/k_1^{(2)} = k_2^{(1)}/k_2^{(2)}$ , то можно получить следующее уравнение скорости реакции:

$$-\frac{d[\text{RH}]}{dt} = [\text{Cl}_2] \sqrt{\frac{k^{(0)}}{k^{(3)}}} \frac{k_0^{(1)} [\text{RH}]_0 + 2k_1^{(1)} [\text{RH}]_1 + k_2^{(1)} [\text{RH}]_2}{\left( \frac{k_0^{(1)}}{k_0^{(2)}} [\text{RH}]_0 + 2 \frac{k_1^{(1)}}{k_1^{(2)}} [\text{RH}]_1 + \frac{k_2^{(1)}}{k_2^{(2)}} [\text{RH}]_2 \right)^{1/2}}, \quad (14)$$

из которого видно, что при малых степенях превращения, когда  $[\text{RH}] \approx [\text{RH}]_0$ , порядок реакции по RH, действительно, равен 1/2.

Применяя подход Келлера, можно получить [16]

$$\begin{aligned} \frac{dN_0}{dt'} &= \frac{-(k_0 + 2\bar{k}) N_0}{(N_0 + 2N_1 + N_2)^{1/2}} \\ \frac{dN_1}{dt'} &= \frac{-(k_1 + \bar{k}) N_1 + k_0 N_0}{(N_0 + 2N_1 + N_2)^{1/2}} \\ \frac{dN_2}{dt'} &= \frac{-k_2 N_2 + 2\bar{k} N_1}{(N_0 + 2N_1 + N_2)^{1/2}}, \end{aligned} \quad (15)$$

где

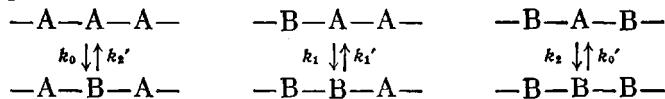
$$dt' = [\text{Cl}_2] dt, \quad k_0 = \left( \frac{k^{(0)}}{k^{(3)}} k_0^{(1)} k_0^{(2)} \right)^{1/2}, \quad k_1 = \left( \frac{k^{(0)}}{k^{(3)}} k_1^{(1)} k_1^{(2)} \right)^{1/2},$$

$$k_2 = \left( \frac{k^{(0)}}{k^{(3)}} k_2^{(1)} k_2^{(2)} \right)^{1/2}, \quad \bar{k} = \frac{k_0 N_0 + k_1 N_1}{N_0 + N_1}.$$

Уравнения (15) были применены при обработке экспериментальных данных по хлорированию ПЭ и некоторых его низкомолекулярных аналогов [16, 3]. Оказалось, что экспериментальные кинетические данные лучше всего описываются кривыми, рассчитанными при соотношениях констант  $k_0 : k_1 : k_2 = 1 : 0,38 : 0,11$  — для полиэтилена и  $1 : 0,35 : 0,08$  — для  $\eta$ -гексадекана. Эти соотношения близки к кинетическим константам, найденным из экспериментальных данных в случае реакции хлорирования, имеющей первый порядок по углеводороду [3].

Другим вариантом усложнения модели является рассмотрение обратимой реакции [17–22].

Если и в этом случае учитывать влияние природы ближайших соседних звеньев на скорость реакции, то необходимо ввести шесть констант взаимного превращения звеньев A и B в соответствии со следующей схемой [17]:



Используя подход Маккарри, можно и в этом случае написать кинетические уравнения для вероятностей различных последовательностей звеньев, аналогичные уравнениям (9). При этом, как и в случае необратимой реакции, в правую часть уравнения для вероятности  $j$ -туплета будет входить вероятность  $(j+1)$ -туплета. Получающаяся таким образом система из  $j$  уравнений с  $j+1$  неизвестными может быть решена лишь при наличии некоторого дополнительного соотношения, связывающего входящие в нее неизвестные. В случае необратимой реакции таким соотношением является [14]

$$P(A_{j+1}) = P(A_j) e^{-k_0 t} \quad (j \geq 2)$$

Зильберберг и Симха предположили [17], что для обратимой реакции справедливо соотношение

$$P(YX_{j-1}B) = \frac{P(YX_{j-1})P(X_{j-1}B)}{P(X_{j-1})}, \quad (16)$$

где Y и X могут быть как A, так и B.

Для необратимых реакций  $j=3$ , если  $X=A$ , поэтому авторы работ [17, 21] приняли  $j=3$  и для обратимых превращений. Сопоставление кинетических расчетов для коротких цепей, проведенных без каких-либо допущений и с допущением (16), показало [21], что последнее не вносит существенной ошибки.

При изучении обратимых процессов наибольший интерес всегда представляет рассмотрение состояния равновесия. Для полимераналогичной реакции с эффектом соседних звеньев условия равновесия можно записать следующим образом:

$$k_0 P(AAA) = k_2' P(ABA)$$

$$k_1 P(BAA) = k_1' P(BBA)$$

$$k_2 P(BAB) = k_0' P(BBB)$$

Если выразить вероятности различных триад через  $P(A)$  и переходные вероятности  $P_{A/B}$  и  $P_{B/A}$  ( $P_{A/A}=1-P_{B/A}$ ,  $P_{B/B}=1-P_{A/B}$ ), то [17]

$$\begin{aligned} k_0 P(A) P_{A/A}^2 &= k_2' [1 - P(A)] P_{A/B}^2 \\ k_2 P(A) P_{B/A}^2 &= k_0' [1 - P(A)] P_{B/B}^2 \\ k_1 P(A) P_{A/A} P_{B/A} &= k_1' [1 - P(A)] P_{A/B} P_{B/B}, \end{aligned} \quad (17)$$

откуда следует

$$(k_0/k_2') (k_2/k_0') = (k_1/k_1')^2 \quad (18)$$

Условие установления равновесия (18) может быть получено и из термодинамических рассмотрений. Вайнштейн, Берлин и Энелис предположили [22], что, так как изменение центрального звена в триаде меняет энергетическое состояние ближайших соседей, при рассмотрении обратимой реакции с эффектом соседа правильнее рассмотреть десять констант равновесия в соответствии с десятью возможными пентадами. Из этих десяти констант независимыми будут только четыре, а соотношение между ними (18), соответствующее состоянию равновесия, получается, если выразить все константы через свободные энергии с учетом энергетической эквивалентности некоторых состояний [22].

Еще одним вариантом усложнения рассматриваемой модели реакции может быть учет влияния более чем двух соседних звеньев. Кришнасвами и Вадав [23] рассмотрели случай зависимости реакционной способности функциональной группы от четырех ближайших соседей (по два с каждой стороны), и, применив подход Алфрея и Ллойда [9], получили кинетическое уравнение, содержащее в качестве параметров девять констант. Подход, предложенный Сердюком [24], позволяет учесть влияние любого количества соседних звеньев.

**Распределение звеньев в цепи.** Описанная выше модель реакции может быть отнесена к классу марковских процессов с локально взаимодействующими компонентами [14, 25]. Для этой модели процесс является марковским в том смысле, что состояние цепи в момент времени  $t+\Delta t$  вероятностным образом зависит от ее состояния в момент времени  $t$ . (Это марковское свойство во времени не следует путать с марковостью в пространстве, характерной для сополимеризации.)

При описании распределения звеньев в продуктах полимераналогичных реакций можно использовать некоторые свойства этих процессов. Одним из таких свойств является независимость нахождения любых последовательностей звеньев A и B с двух сторон от диады AA. Не приводя здесь

строгого доказательства этой теоремы [14], отметим только, что из уравнений (12) следует, что для всех  $j \geq 2$

$$P(A_{j+1})/P(A_j) = e^{-k_0 t} \quad (19)$$

В более общем виде  $P(ZAAY)$  — вероятность последовательности ZAAY ( $Z$  и  $Y$  — любые комбинации звеньев А и В) — может быть представлена как

$$P(ZAAY) = \frac{P(ZAA)P(AAY)}{P(AA)} \quad (20)$$

Следствием этой теоремы являются следующие соотношения:

$$P(ZA_{n+1}) = P(ZA_n) e^{-k_0 t} \quad (n \geq 2) \quad (21)$$

$$P(A_{i+1}ZA_j) = P(A_iZA_{j+1}) = P(A_iZA_j) e^{-k_0 t} \quad (i, j \geq 2) \quad (22)$$

В частном случае соотношения констант  $k_2 = 2k_1 - k_0$  (когда соотношение (19) верно для всех  $j \geq 1$ ) имеет место независимость нахождения любых последовательностей справа и слева от одного звена А

$$P(ZAY) = \frac{P(ZA)P(AY)}{P(A)} \quad (23)$$

Отмеченные свойства распределения звеньев в продуктах полимераналогичных реакций являются весьма существенными, и соотношения (19) — (23) широко используются при его количественном описании.

Полное решение задачи описания распределения звеньев предполагает расчет вероятностей любых последовательностей  $n$  звеньев А и В. Уравнение (7) по существу позволяет рассчитать вероятности последовательностей непрореагировавших звеньев —  $n_A$ -туплетов.

Платэ и др. [26—28] предложили метод расчета вероятностей всех  $n_{AB}$ -туплетов (т. е. последовательностей звеньев обоих типов), включающий рассмотрение вспомогательных  $n_{AX}$ -туплетов, построенных из звеньев А и X, где X обозначает место, которое может занимать как А, так и В.

Рассмотрение  $n_{AX}$ -туплетов удобно потому, что их вероятности во времени могут только уменьшаться, а вероятность любой последовательности из звеньев А и В легко выражается через вероятности  $n_{AX}$ - и  $n_A$ -туплетов.

Уравнение для вероятности простейшего  $n_{AX}$ -туплета  $P(AXA)$  будет выглядеть следующим образом:

$$\begin{aligned} dP(AXA)/d\tau = & -2k'P(AXA) + 2(k'-k)[P(AXA_2) + P(A_3)] - \\ & -(k'-2k+1)P(A_4), \end{aligned} \quad (24)$$

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

Применение того же рассмотрения, что и при выводе (24), дает

$$\begin{aligned} dP(AXA_2)/d\tau = & -(2k+k')P(AXA_2) + (k-1)P(AXA_3) + \\ & +(k'-k)P(A_2XA_2) + (k'-1)P(A_4) - (k'-2k+1)P(A_5) \end{aligned} \quad (25)$$

$$dP(A_2XA_2)/d\tau = -4kP(A_2XA_2) + 2(k-1)[P(A_2XA_3) + P(A_5)] \quad (26)$$

С учетом соотношений (21) и (22) уравнения (24) — (26) составляют замкнутую систему, численное решение которой позволяет найти вероятности всех последовательностей с одним звеном В. Аналогичным образом можно вывести уравнения для вероятностей последовательностей с двумя, тремя и т. д. звеньями X.

На рис. 1 приведены результаты расчетов вероятностей «блоков» прореагировавших звеньев  $P(AB_iA)$ , где  $i=1-3$ . Заметим, что расчеты эти очень громоздки, требуют значительных затрат машинного времени и сильно усложняются с увеличением длины рассматриваемых последова-

тельностей. Исключение представляет лишь частный случай соотношения констант  $k'=2k-1$ , т. е. когда  $k_0$ ,  $k_1$  и  $k_2$  составляют арифметическую прогрессию. В этом случае вероятности всех последовательностей выражаются аналитически, и в силу справедливости соотношения (23) задача полного описания распределения звеньев в цепи значительно упрощается. В общем же случае точный расчет всех параметров распределения настолько громоздок, что особый интерес представляет рассмотрение возможных приближенных подходов к решению этой задачи.

Одним из таких подходов является приближение марковскими цепями разных порядков [26–28].

При построении таких приближений считают, что в каждый фиксированный момент времени полимерная цепь является марковской порядка  $n$  (т. е. состояние любого ее звена зависит лишь от состояния  $n$  звеньев,

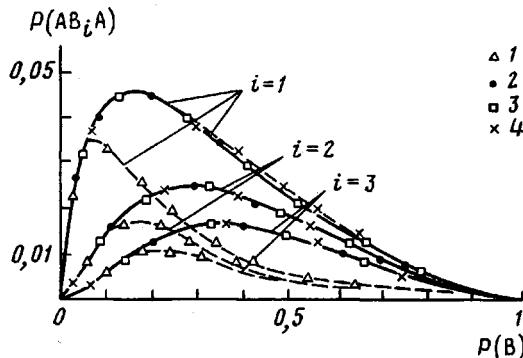


Рис. 1. Вероятности блоков из  $i$  прореагировавших звеньев  $P(AB_i A)$  как функции степени превращения  $P(B)$ , рассчитанные по точным уравнениям (сплошные кривые), по марковским приближениям первого (1), второго (2) и третьего порядка (3) и по уравнениям «B-приближения» (4) ( $k_0 : k_1 : k_2 = 1 : 5 : 100$ ) [27, 28]

стоящих справа или слева от него, и не зависит от состояния  $(n+1)$ -го звена), а переходы во времени от одного состояния к другому происходят по закону полимераналогичной реакции с эффектом соседа. В одномарковском приближении независимыми параметрами, однозначно определяющими все остальные характеристики строения цепи, будут переходные вероятности  $P_{A/A}$  (вероятность найти звено A справа от A) и  $P_{A/B}$  (вероятность найти звено A справа от B), определяемые как

$$P_{A/A} = P(AA)/P(A) \quad P_{A/B} = P(BA)/P(B) \quad (27)$$

Дифференцирование уравнений (27) по времени дает

$$\begin{aligned} dP_{A/A}/d\tau &= P_{A/A} [(k'-2k) - P_{A/A} (k'-2k+1) (2-P_{A/A})] \\ dP_{A/B}/d\tau &= P_{A/B} \left\{ \frac{P_{A/A}^2}{1-P_{A/A}} - k' (1-P_{A/A}) - P_{A/B} \left[ \frac{P_{A/A}^3}{1-P_{A/A}} + \right. \right. \\ &\quad \left. \left. + k' (1-P_{A/A}) + 2k P_{A/A} \right] \right\} \end{aligned} \quad (28)$$

Решение системы (28) с начальными условиями  $P_{A/A} = P_{A/B} = 1$  при  $\tau = 0$  позволяет полностью описать строение цепи в одномарковском приближении. В двумарковском приближении будет четыре независимых параметра, в тримарковском — восемь.

На рис. 1 результаты расчетов по уравнениям марковских приближений сопоставлены с результатами точного решения. Заметим, что применение марковских приближений может быть достаточно эффективным в

случае замедляющего эффекта соседних звеньев и в случае слабого ускорения. При этом, вероятно, наиболее оптимальным вариантом является двумарковское приближение, так как точность одномарковского недостаточна, а точность тримарковского примерно такая же, но число уравнений в 2 раза больше. В случае же сильных ускорений марковские приближения едва ли применимы, так как позволяют рассчитывать с достаточной точностью лишь вероятности коротких последовательностей.

Платэ, Литмановичем и Ноа был предложен еще один приближенный метод расчета распределения звеньев в продуктах макромолекулярных реакций, основанный на рассмотрении кинетики превращений блоков из прореагировавших звеньев, так называемое «*B*-приближение» [26–28], уравнения которого выглядят следующим образом:

$$\begin{aligned} dP(AB_iA)/d\tau = & \delta_{j,1}P(A_j) + 2k(1-\delta_{j,1})P(AB_{j-1}A) \frac{P(BAA)}{P(BA)} - \\ & - 2P(AB_iA) \frac{kP(AAB) + k'P(BAB)}{P(BA)} + \frac{k'P(BAB)}{[P(BA)]^2} \sum_{m=1}^{j-2} P(AB_mA) \times \\ & \times P(AB_{j-m-1}A), \end{aligned} \quad (29)$$

где  $\delta_{j,1}=1$  (при  $j=1$ ) и 0 (при  $j \neq 1$ ).

На рис. 1 результаты расчетов по «*B*-приближению» сопоставлены с точными. Этот метод расчета дает хорошее совпадение с точным в широком диапазоне соотношений констант. Кроме того, он достаточно прост, и численное решение уравнений (29) не вызывает затруднений даже при большой длине рассчитываемых последовательностей.

Таким образом, в рамках допущения о случайному распределении блоков из прореагировавших и непрореагировавших звеньев [29, 30] вероятность любой последовательности из  $N$  блоков типа  $BA_nB$  и  $AB_iA$  можно рассчитать с помощью уравнений (29) и (7) как произведение вероятностей этих блоков, деленное на  $[P(AB)]^{N-1}$ . Например,

$$P(AB_iA_nB_iA_mB) = \frac{P(AB_iA)P(BA_nB)P(AB_iA)P(BA_mB)}{[P(AB)]^3}$$

Вероятности  $P(AB_iA)$  рассчитываются по уравнениям (29), а  $P(BA_nB)=P(A_n)-2P(A_{n+1})+P(A_{n+2})$  — по соотношениям (7).

Итак, задачу расчета распределения последовательностей прореагировавших и непрореагировавших звеньев в продуктах реакции, соответствующей описанной выше модели, также можно считать решенной.

Заметим, что методы расчета параметров распределения звеньев, описанные выше, были использованы для расчета триадного состава продуктов гидролиза синдиотактических сополимеров метилметакрилата и метакриловой кислоты в условиях ускоряющего [31] и замедляющего [32, 33] эффекта соседних звеньев. Вероятности разных триад, рассчитанные по константам, найденным из кинетических данных  $k_0 : k_1 : k_2 = 1 : 3 : 5$  [31] и  $k_0 : k_1 : k_2 = 1 : 0,2 : 0,05$  [32]), были сопоставлены с данными по триадному составу, полученными методом ЯМР [31–33]. Вполне удовлетворительное совпадение расчета с экспериментом позволило, во-первых, подтвердить наличие эффекта соседа в этих реакциях и, во-вторых, считать разработанный аппарат вполне пригодным для приложения к конкретным химическим реакциям полимеров.

Если идти по пути усложнения модели реакции, то, как и в случае расчета кинетики, в первую очередь следует рассмотреть обратимую реакцию.

Берлин, Вайнштейн и Энтелис [34] предложили для расчета распределения звеньев в продуктах обратимых полимераналогичных реакций, протекающих с эффектом соседних звеньев, тот же термодинамический подход, который был ими использован для вывода условия равновесия [22].

Считая, что свободная энергия полимерных цепей складывается из свободных энергий всех звеньев и свободной энергии, обусловленной перестановками  $m$  прореагировавших звеньев В и  $n$  непрореагировавших звеньев А, с учетом того, что каждое звено цепи может находиться в одном из шести энергетических состояний с разными значениями свободной энергии



авторы получили следующее выражение для  $F$ :

$$F = F_3 n_1 + F_4 m_1 + \sum_{i=1}^{\infty} [2F_2 + (i-2)F_4] n_i + \\ + \sum_{i=2}^{\infty} [2F_5 + (i-2)F_6] m_i - RT \ln \frac{(\sum_{i=1}^{\infty} n_i)! + (\sum_{i=1}^{\infty} m_i)!}{\prod_{i=1}^{\infty} (n_i)! \prod_{i=1}^{\infty} (m_i)!}, \quad (30)$$

где  $m_i$  и  $n_i$  — концентрации блоков прореагировавших и непрореагировавших звеньев длиной  $i$ .

После минимизации  $F$  по методу Лагранжа с учетом уравнения материального баланса  $\sum_{i=1}^{\infty} i(n_i + m_i) = n_0$  и условия, справедливого для бесконечных цепей  $\sum_{i=1}^{\infty} n_i = \sum_{i=1}^{\infty} m_i = u$ , можно получить выражения,

описывающие распределение звеньев в цепи

$$\begin{aligned} n_i/n_0 &= uba(\varphi_3 \varphi_4) \\ n_i/n_0 &= u(\varphi_3 \varphi_4)(\varphi_2^2/\varphi_3) ba^i \\ m_i/n_0 &= uab^{-1} \\ m_i/n_0 &= u(\varphi_5^2/\varphi_4) b^{-1} \varphi_6^{i-2} a^i, \end{aligned} \quad (31)$$

где  $\varphi_i = e^{-F_i/RT}$ ,  $a$  и  $b$  — параметры Лагранжа,  $n_0$  — исходная концентрация мономерных звеньев.

$a, b$  и  $u$  определяются из следующих уравнений:

$$\begin{aligned} \left( \frac{\varphi_2^2/\varphi_3 a^2}{1-a} + a \right) \varphi_3 \varphi_4 &= \left( \frac{\varphi_5^2/\varphi_4 a^2}{1-a \varphi_6} + a \right)^{-1} \\ b &= \left( \frac{\varphi_5^2/\varphi_4 a}{1-a \varphi_6} + 1 \right) a \end{aligned} \quad (32)$$

$$\frac{n_0}{u} = 2 + \varphi_3 \varphi_4 \left[ \left( \frac{\varphi_5^2/\varphi_4 a}{1-a \varphi_6} + 1 \right) \frac{\varphi_2^2/\varphi_3 a^2}{(1-a)^2} + \left( \frac{\varphi_5^2/\varphi_4 a}{1-a} + 1 \right) \frac{\varphi_5^2/\varphi_4 a}{1-a \varphi_6} \right]$$

Так как  $\varphi_i$  выражаются через константы равновесия [22], то, зная эти константы или значения  $F_i$ , можно рассчитать параметры распределения звеньев, и, наоборот, по экспериментально найденным параметрам распределения рассчитать значения кинетических и термодинамических параметров реакции.

Композиционная неоднородность продуктов реакций. Если расчет распределения звеньев цепи продуктов полимераналогичных реакций представляет собой задачу, более сложную, чем кинети-

ческое описание таких реакций, то расчет композиционной неоднородности еще сложнее. Однако задачи такого типа являются очень удобными для решения их методом статистического моделирования Монте-Карло.

В работах Платэ, Литмановича и др. [35–38] решение задачи расчета композиционной неоднородности продуктов полимераналогичных реакций методом Монте-Карло рассматривается как аналог точного решения, а полученные этим методом результаты как критерий точности приближенных аналитических подходов.

Полимераналогичную реакцию моделировали на ЭВМ, причем оптимальные условия математического эксперимента (т.е. наименьшую длину

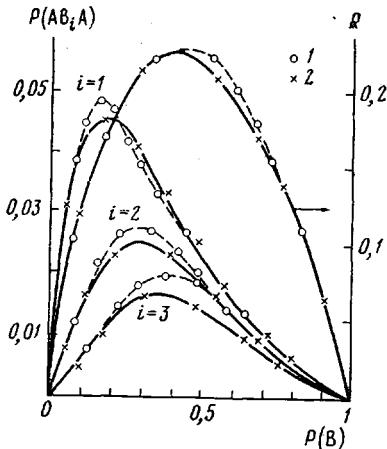


Рис. 2

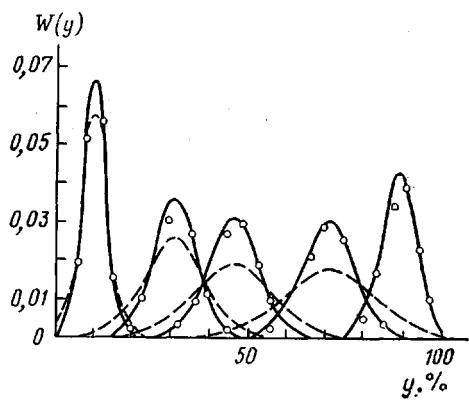


Рис. 3

Рис. 2. Параметры распределения звеньев, рассчитанные по точным аналитическим уравнениям (сплошные кривые) и методом Монте-Карло (точки) для 100 модельных цепей длиной в 50 (1) и в 100 звеньев (2) ( $k_0 : k_1 : k_2 = 1 : 5 : 100$ ) [37, 38]

Рис. 3. Функции композиционного распределения, рассчитанные методом Монте-Карло (точки), в одномарковском (пунктир) и модифицированном одномарковском (сплошные кривые) приближениях ( $k_0 : k_1 : k_2 = 1 : 5 : 100$ ) [37, 38]

модельной цепи и наименьшее число реализаций), позволяющие получить достаточно точные результаты, выбирали на основе сопоставления параметров распределения звеньев, рассчитанных по приведенным выше точным уравнениям, с их оценками, полученными методом Монте-Карло. На рис. 2 приведены результаты такого сопоставления для  $P(AB_iA)$  и параметра блочности  $R = 2P(AB)$ . Для получения статистически достоверных результатов в случае замедления и слабого ускорения достаточно ансамбля из 50 цепей в 50 звеньев. Для случая более сильного ускоряющего эффекта ( $k_0 : k_1 : k_2 = 1 : 5 : 100$ ) нижним пределом будет уже длина 100 звеньев при общем числе цепей 100. С возрастанием ускоряющего эффекта возрастает и минимальная длина модельной цепи.

В машинном эксперименте рассчитывали параметры композиционной неоднородности — функции композиционного распределения (рис. 3) и дисперсии

$$D_n = \frac{n^2 \sum_{i=1}^m (y_i - \bar{y})^2}{m}, \quad (33)$$

где  $y_i$  — степень превращения в  $i$ -й цепи,  $\bar{y}$  — среднее значение  $y$  для всего набора,  $n$  — длина цепи,  $m$  — число цепей в наборе.

Один из приближенных аналитических методов расчета композиционной неоднородности был предложен Френсдорфом и Экинером при рас-

смотрении реакции хлорирования ПЭ [39]. Эти авторы применили для описания статистики замещения марковский подход, считая, что вероятность замещения в  $(n+1)$ -м звене не зависит от наличия заместителя в  $(n-1)$ -м звене, что соответствует приближению марковской цепью первого порядка.

Введя три независимых параметра:  $f$  — вероятность замещения на участках, больших чем одно звено, удаленных от других заместителей,  $\mu$  — параметр взаимодействия с одним ближайшим соседом и  $v$  — с двумя, авторы выразили через них  $\Phi(i, j, k)$  — условные вероятности нахождения  $j$  заместителей на  $n$ -м звене, если на  $(n-1)$ -м и  $(n+1)$ -м находится  $i$  и  $k$  заместителей соответственно ( $i, j, k=0, 1$ ). Выразив  $\Phi(i, j, k)$  через марковские переходные вероятности, Френсдорф и Экинер получили систему уравнений, решение которой относительно этих вероятностей позволяет рассчитать дисперсию композиционного распределения продуктов хлорирования ПЭ.

Если перейти от статистических параметров  $f$ ,  $\mu$  и  $v$  к более удобным кинетическим  $k_0$ ,  $k_1$ ,  $k_2$ , то для расчета марковских переходных вероятностей можно воспользоваться уравнениями (28).

Так как из общей теории регулярных марковских цепей известно [6], что композиционное распределение для цепи Маркова первого порядка приближается к нормальному, а его дисперсия рассчитывается по соотношению (5), условные вероятности  $P_{A/A}$  и  $P_{A/B}$ , полученные при решении системы (37), позволяют рассчитать функцию и дисперсию композиционного распределения в одномарковском приближении [37, 38]. На рис. 3 результаты такого расчета сопоставлены с результатами, полученными методом Монте-Карло. Как видно из рисунка, в этом случае ( $k_0 : k_1 : k_2 = 1 : 5 : 100$ ) расхождение в результатах очень велико, что указывает на непригодность одномарковского приближения.

Платэ, Литманович и Ноа предложили для расчета композиционной неоднородности модифицированную форму одномарковского приближения [37, 38]. В этом подходе сохраняется предположение о нормальном характере композиционного распределения, дисперсия которого рассчитывается по уравнению (5). Однако сами марковские переходные вероятности  $P_{A/A}$  и  $P_{A/B}$  предлагается считать не по уравнениям (28), а по соотношениям (27), подставляя в них  $P(A)$ ,  $P(B) = 1 - P(A)$ ,  $P(AB) = P(A) - P(AB)$ , полученные из решения точных уравнений (7)–(9).

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

На рис. 3 показаны результаты расчета функций композиционного распределения таким модифицированным методом. Как видно из рисунка, этот способ расчета дает результаты, хорошо согласующиеся с математическим экспериментом.

Модифицированное одномарковское приближение является простым и удобным методом, который позволил рассчитать дисперсию композиционного распределения для большого набора соотношений кинетических констант. Результаты этих расчетов обобщены на рис. 4.

В рамках описанного выше приближения можно установить непосредственную связь между параметрами распределения звеньев и композиционной неоднородности. Действительно, исходя из соотношений (5) и (36), нетрудно показать [3, 40], что

$$D_\infty = \frac{X(4X-R)}{R} \quad R = \frac{4X^2}{D_\infty + X}, \quad (34)$$

где  $X = P(A) \cdot P(B)$ , т. е. диаграммы (рис. 4) обобщают также и результаты по расчету параметра блочности  $R$ .

Еще один подход к расчету композиционной неоднородности продуктов полимераналогичных реакций предложили Кучанов и Брун [41], которые для характеристики статистических свойств полимерных цепей конечной длины  $N$  ввели  $N$ -мерный случайный вектор  $\mathbf{n}$ , компоненты которого —  $n_i$ , представляют собой величины, равные числу  $j$ -кластеров в цепи. Если теперь ввести функцию распределения вероятностей вектора  $\mathbf{n}$   $f(\mathbf{n}, t)$

и производящую функцию этого распределения  $g(s, t) = \sum_{\mathbf{n}} f(\mathbf{n}, t) \prod_{i=1}^N s_i^{n_i}$

( $s_i$  — компоненты вспомогательного вектора  $\mathbf{s}$ ), то, суммируя  $f$  по определенным значениям  $\mathbf{n}$ , можно получить целый ряд важных характеристик

строения цепи. Так, например, суммирование  $f$  при условии  $\sum_{i=1}^N i n_i = m$

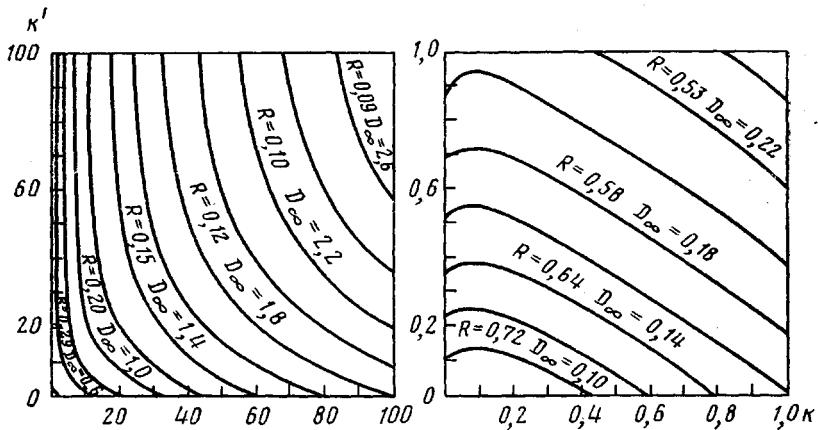


Рис. 4. Параметр блочности  $R$  и дисперсия композиционного распределения  $D_n = \lim_{n \rightarrow \infty} \frac{D_n}{n}$  при 50%-ной конверсии как функции констант [40]

дает функцию композиционного распределения  $f^k(m, t)$  по количеству непрореагировавших групп, наложение условия  $\sum_i n_i = n$  дает  $f^c(n, t)$  —

функцию распределения молекул по полному числу кластеров  $n$ . Суммирование по всем значениям компонент  $\mathbf{n}$  кроме  $j$ -й дает  $f^j(n, t)$  — функцию распределения по числу  $j$ -кластеров.

Наибольший интерес представляют первые моменты всех этих функций, дающие средние значения состава и параметров строения, и вторые — характеризующие ширины соответствующих распределений

$$B_j(t) = \sum_{\mathbf{n}} n_j f(\mathbf{n}, t) \quad (35)$$

$$N_{i,j}(t) = \sum_{\mathbf{n}} n_i (n_j - \delta_{ij}) f(\mathbf{n}, t),$$

где  $\delta_{ij}=1$  (при  $i=j$ ) и 0 (при  $i \neq j$ ).

Зная моменты (35), легко рассчитать и остальные характеристики строения цепи. Для этого можно воспользоваться уравнением для производящей функции  $g(s, t)$ , при выводе которого надо выписать плотности вероятности для всех кластеров.

При условии  $N \rightarrow \infty$  авторы вывели асимптотические формулы, позволяющие рассчитать, например, композиционную неоднородность, описываемую одномерным нормальным законом

$$\begin{aligned} \sqrt{\frac{N}{2\pi D_m}} \int_{\xi_1}^{\xi_2} \exp\left\{-\frac{N(\xi - \bar{\xi})^2}{2D_m}\right\} d\xi = & \frac{1}{2} \left\{ \operatorname{erf}\left[\sqrt{\frac{N}{2D_m}} (\xi_2 - \bar{\xi})\right] - \right. \\ & \left. - \operatorname{erf}\left[\sqrt{\frac{N}{2D_m}} (\xi_1 - \bar{\xi})\right]\right\}, \end{aligned} \quad (36)$$

где  $\xi_1$  и  $\xi_2$  — отклонения от среднего состава  $\bar{\xi}$ .  $\bar{\xi}$ ,  $D_m$  рассчитываются как функции  $f$ .

Для некоторых полимераналогичных реакций удалось провести сопоставление результатов расчета композиционной неоднородности с экспериментальными данными. Так, для реакции кватернизации поли-4-винилпиридина бензилхлоридом из кинетических данных рассчитали отношение констант скорости ( $k_0 : k_1 : k_2 = 1 : 0,3 : 0,3$ ) и сопоставили функции композиционного распределения, рассчитанные для этого соотношения констант, с экспериментальными данными, полученными методом гель-хроматографии [42]. Это сопоставление позволило выявить наличие какого-то дополнительного эффекта (кроме эффекта соседних звеньев), проявляющегося при глубоких степенях превращения. Аналогичным образом (по константам, найденным из кинетических данных) была рассчитана композиционная неоднородность продуктов хлорирования ПЭ и сопоставлена с данными фракционирования. Совпадение расчета с экспериментом еще раз подтвердило предполагаемый механизм реакции [43].

Таким образом, математический аппарат для полимераналогичных реакций, протекающих с эффектом соседних звеньев, представляет собой достаточно хорошо разработанную область теории макромолекулярных реакций и успешно применяется при исследовании конкретных химических реакций полимеров.

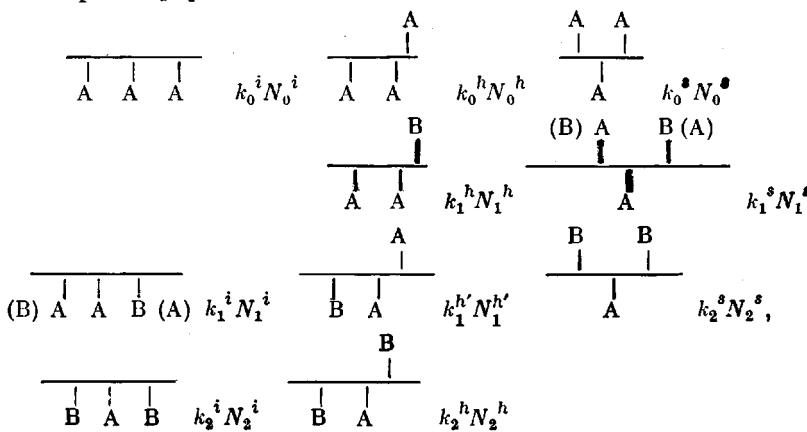
Для целого ряда важных полимераналогичных реакций на основе экспериментальных данных [3, 31, 32, 42, 43], были рассчитаны кинетические константы, которые использовали для расчета параметров распределения [3, 31, 32] и композиционной неоднородности [3, 42, 43]. Сопоставление этих параметров с соответствующими характеристиками, найденными экспериментально, позволило в ряде случаев сделать важные заключения о механизме реакции, а возможность математического расчета тех параметров структуры, экспериментальное определение которых по той или иной причине затруднено, позволяет предсказывать свойства продуктов полимераналогичных реакций, зависящие от этих параметров.

**Конфигурационный эффект.** Учет конфигурационного эффекта в полимераналогичных реакциях означает, что реакционная способность непрерагировавшего звена А зависит от того, в центре какой из трех возможных типов триад (изо-, гетеро- или синдио-) это звено находится.



В том случае, когда конфигурационный эффект не сопровождается эффектом соседних звеньев, можно считать, что процесс включает три параллельно протекающие реакции с константами  $k^i$ ,  $k^h$  и  $k^e$ . Расчет кинетики для таких реакций не представляет особых сложностей. В случае же наличия обоих эффектов (а чаще всего они проявляются одновременно) разработка теоретического аппарата для описания кинетики и статистики озна-

чает по существу переход от задачи, включающей три параметра (константы скорости:  $k_0$ ,  $k_1$ ,  $k_2$ ), к задаче с десятью параметрами, так как в этом случае непрореагировавшее звено А может находиться в центре одной из десяти триад и, следовательно, превращаться в звено В с одной из десяти констант скорости [3]



где  $N^i$ ,  $N^h$ ,  $N^s$  — мольные доли изо-, гетеро- и синдио-триад, а  $k^i$ ,  $k^h$ ,  $k^s$  — константы скорости замещения звена А, стоящего в центре соответствующей триады (нижние индексы и в этом случае обозначают количество про-реагировавших ближайших соседей).

В принципе решение такой задачи должно мало отличаться от рассмотренного выше случая. Так, например, кинетика процесса может быть описана системой из десяти уравнений для мольных долей различных триад, подобной системе Келлера [3].

Аналогичным образом, очевидно, могут быть преобразованы уравнения, описывающие распределение звеньев в цепи и композиционную неоднородность.

Хотя переход от трех констант к десяти не вносит принципиальных усложнений в теоретические расчеты, возможность их применения к конкретным химическим реакциям представляется маловероятной. Это связано с экспериментальными трудностями в определении кинетических констант. Даже в случае стереорегулярных образцов, для которых надо определить из эксперимента всего три константы, эта задача достаточно сложна и требует специального методического подхода [3]. Для атактических полимеров применение этого же подхода связано с необходимостью синтеза модельных изотактических и синдиотактических полимеров с очень высокой степенью регулярности.

Очевидно, расчет кинетики и статистики реакций в атактических цепях существенно упростится в том случае, когда некоторые из десяти констант могут быть приравнены друг к другу, или на их соотношение наложены какие-либо другие ограничения.

Письмен [44] рассчитал кинетику полимераналогичной реакции в атактических цепях для частного случая, когда  $k_0^i = k_0^h = k_0^s = k_0$ ,  $k_1^h = k_1^s = k_1$ ,  $k_1^i = k_1^h = k_2$ ,  $k_2^i = 2k_2 - k_0$ ,  $k_2^h = k_1 + k_2 - k_0$ ,  $k_2^s = 2k_1 - k_0$ , считая, что реакция протекает с ускорением, так что  $k_2 > k_1 > k_0$ .

При этом можно различать три типа « $n$ -кластеров» (т. е. последовательностей из  $n$  непрореагировавших звеньев, окаймленных с обеих сторон прореагировавшими) — открытый, полуоткрытый и закрытый — в соответствии с тем, находятся ли в изо-положении относительно прореагировавшего соседа оба концевых непрореагировавших звена (открытый кластер), одно концевое звено (полуоткрытый кластер) или ни одного (закрытый).

Рассмотрение эволюции во времени указанных типов кластеров позволило автору получить систему кинетических уравнений, решение которой

при условии  $k_2 \gg k_1$ ,  $k_0$  приводит к следующему выражению для доли непрореагировавших звеньев  $P(A)$

$$P(A) = \left( \frac{1 - \chi e^{-k_1 t}}{1 - \chi} \right)^{\frac{2}{\chi} \left[ \frac{k_1}{k_0} (1 - \chi) - 1 \right]} e^{-(2k_1 - k_0)t},$$

при  $\chi \rightarrow 0$  (стереорегулярный полимер) совпадающему с выражением (7) для  $j=1$  (верно для  $k_2 = 2k_1 - k_0$ ).

Таким образом, расчет кинетики полимераналогичных реакций в атактических цепях в принципе тоже возможен.

Количественный учет остальных макромолекулярных эффектов при расчете кинетики и статистики полимераналогичных реакций представляет собой задачу, еще не решенную, и, вероятно, послужит предметом дальнейших исследований в этой области.

### Внутримолекулярные реакции

Внутримолекулярные реакции, т. е. реакции функциональных групп одной макромолекулы, протекающие как с участием, так и без участия низкомолекулярного реагента, можно разделить на три вида. К первому виду относятся реакции, протекающие преимущественно между соседними функциональными группами. К этому типу относятся, например, отщепление цинком хлора от поливинилхлорида, альдольная конденсация полиметилвинилкетона и т. д. [45–58]. Кинетика и статистика таких реакций описываются примерно таким же математическим аппаратом, что и в случае полимераналогичных реакций. Второй вид внутримолекулярных реакций включает реакции внутримолекуларного катализа. Эти реакции характеризуются тем, что их протекание в существенной степени зависит от конформации макромолекулы, так как взаимодействующие группы могут быть удалены по цепи друг от друга и вероятность их сближения определяется гибкостью полимерной цепи. Кроме того, этот тип реакций характеризуется тем, что, несмотря на зависимость реакционной способности от конформации цепи, конформация практически не меняется в ходе реакции. К третьему типу внутримолекулярных реакций относятся реакции необратимого внутримолекуларного сшивания, протекание которых тоже определяется конформацией цепи, но кроме того каждый акт сшивания приводит к изменению конформации макромолекулярного клубка.

Рассмотрим существующие подходы к расчету кинетики и статистики всех трех типов внутримолекулярных реакций.

**Реакции соседних групп.** Первое теоретическое рассмотрение таких реакций принадлежит Флори, который в 1939 г. рассчитал среднее количество групп, остающихся непрореагировавшими в конце реакции [45]. Обозначив среднее число непрореагировавших групп в отрезке цепи длиной в  $n$  звеньев как  $S_n$  и введя  $\Delta_n = S_n - S_{n-1}$ , Флори получил для достаточно больших  $n$   $\Delta_\infty = 1/e^2$  и  $S_\infty \approx n/e^2$ , т. е. доля изолированных непрореагировавших групп в цепях достаточно большой длины равна  $\approx 0,1353$ .

Впоследствии рядом авторов была рассмотрена и кинетика внутримолекулярных реакций [46–58].

Коэн и Рейсс [46] применили для решения кинетической задачи метод мультиплетов, как и в случае рассмотренного выше расчета кинетики полимераналогичной реакции Маккарри [13], и получили следующее выражение для вероятности  $n$ -туплета:

$$P_n(t) \exp [-(n-1)kt] \exp [-2(1-e^{-kt})] \quad (37)$$

Для  $n=1$

$$P_1(t) = \exp [-2(1-e^{-kt})], \quad (38)$$

где  $k$  – константа внутримолекулярной реакции.

Уравнение (38) и есть окончательное кинетическое уравнение внутримолекулярной реакции, а уравнение (37) описывает распределение по длинам последовательностей непрореагировавших звеньев. При  $t \rightarrow \infty$   $P_1 \rightarrow 1/e^2$ , что совпадает с классическим результатом Флори.

Маккистен и Лихтман [49] применили другой подход к решению той же кинетической задачи. Они предположили, что попарные взаимодействия в цепи полимера можно промоделировать процессом случайного бросания «гантеля» из двух звеньев на одномерную решетку из  $N$  ячеек. Рассчитывая степень заполнения решетки после  $m$  попыток и введя  $v = m/Nt$  — частоту бросания на одно звено в единицу времени, — авторы получили для степени заполнения  $\theta$  следующее выражение:

$$\theta(t) = 1 - \exp[-2(1 - e^{-vt})],$$

совпадающее при  $v=k$  с уравнением (38).

Тот же результат был получен Берроном и Боучером [51], применившими подход, аналогичный рассмотренному выше методу Алфрея и Ллойда [9] для расчета кинетики полимераналогичной реакции.

Если  $N_x$  — число последовательностей, содержащих  $X$  непрореагировавших звеньев, окаймленных с обеих сторон прореагировавшими,  $m$  — число звеньев в цепи и  $M_m$  — общее число цепей, то для  $N_x$  можно составить следующую систему уравнений:

$$dN_x/dt = 2k \sum_{i=x+2}^m N_i - k(X-1)N_x \quad (X \leq m-2),$$

решая которую авторы получили для степени превращения выражение, совпадающее с уравнением (38).

Тот же подход Боучер [52] применил для расчета кинетики внутримолекулярной реакции с учетом эффекта соседних звеньев. Введя, как и в случае полимераналогичной реакции, три константы скорости  $k_0$ ,  $k_1$  и  $k_2$  и рассмотрев кинетику превращений последовательностей из  $X$  непрореагировавших звеньев, он получил следующее выражение для общей доли непрореагировавших звеньев  $P_1$ :

$$P_1 = \lim_{m \rightarrow \infty} \sum_{i=1}^m iN_i/mM = \lim_{m \rightarrow \infty} \frac{N_1 + N_2}{mM} + \\ + (3 - 2e^{-\tau}) e^{-2k\tau} \exp[(k-3) + 2e^{-\tau} + (1-k)e^{-2\tau}] \\ (\tau = k_0 t, \quad k = k_1/k_0)$$

Боучер показал, что то же рассмотрение может быть применено и в случае, когда функциональные группы реагируют не попарно, а по три [53] и, как общий случай, по  $n$  [54].

Гонзалес и Хеммер [58] рассмотрели особый случай внутримолекулярной реакции с эффектом соседа, когда реакцию останавливают на некоторой глубине превращения, разрушают связи, блокирующие часть непрореагировавших групп, а затем продукт снова подвергают реакции.

**Внутримолекулярный катализ.** Теоретическому рассмотрению реакций этого типа посвящен цикл работ Моравца с сотр. [59–63] и Сисидо [64–68].

Простейшим типом реакции между функциональными группами одной макромолекулы, удаленными друг от друга по цепи, являются реакции циклизации, т. е. реакции групп, находящихся на концах цепи. Взаимодействие между ними возможно лишь в том случае, когда они окажутся в непосредственной близости друг от друга. Вероятность такого сближения можно рассчитать через функцию распределения расстояний между концами. В этом случае константа скорости внутримолекулярной реакции

первого порядка, протекающей между группами, находящимися на концах цепи, выразится как

$$k_1 = k_2 (1000/N_A) \left( \frac{3}{2} \pi \bar{h}^2 \right)^{\frac{1}{2}}, \quad (39)$$

где  $k_2$  — константа скорости реакции для групп, не закрепленных на цепи;  $\bar{h}^2$  — среднеквадратичное расстояние между концами;  $N_A$  — число Авогадро.

В тех случаях, когда можно не учитывать эффект исключенного объема, вероятность взаимодействия реакционноспособной группы, находящейся на  $n$ -м звене цепи, и катализически активной группы, находящейся на  $j$ -м звене цепи, можно рассчитывать так же, как вероятность взаимодействия двух групп, находящихся на концах цепи из  $(j-n)$  сегментов. Тогда среднеквадратичное расстояние между  $n$ -м и  $j$ -м звеньями выразится через среднеквадратичное расстояние между концами как  $\bar{h}_{nj}^2 = \bar{h}^2 |j-n|/Z$  для  $|j-n| \geq x'$  ( $x'$  — некоторое критическое число мономерных звеньев, характеризующее минимальное расстояние по цепи между группами, на котором стерические затруднения уже не препятствуют взаимодействию,  $Z$  — общее число звеньев цепи).

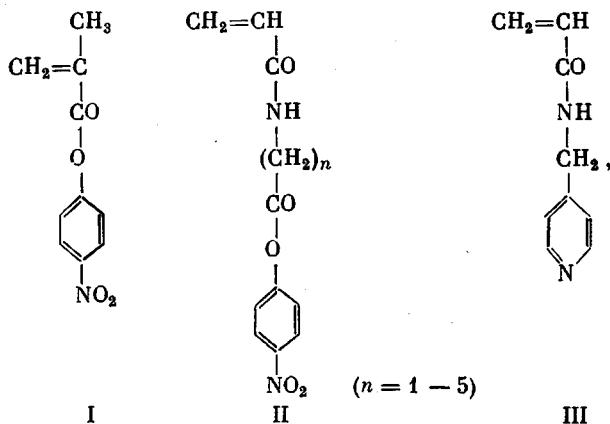
В этом случае константа скорости равна [61]

$$k_1 = \omega k_2 \frac{4000\Phi}{N_A K_e} (\frac{3}{2} \pi M_0)^{\frac{1}{2}} (x')^{-\frac{1}{2}}, \quad (40)$$

где  $\Phi = 2,6 \cdot 10^{21}$  — константа Флори,  $M_0$  — молекулярная масса мономерного звена,  $\omega$  — доля звеньев с катализически активными группами,  $K_e = [\eta]_e M^{-\frac{1}{2}}$ .

Приведенные расчеты соответствуют  $\theta$ -условиям, учет же исключенного объема должен приводить к уменьшению вероятности циклической конформации. В этом случае  $k_1 \sim Z^{-a}$ , где  $a > \frac{3}{2}$ .

Экспериментальное исследование гидролиза тройного сополимера акриламида с небольшими количествами реакционноспособных мономеров I или II и катализически активного III показало, что в такой реакции имеет место внутримолекулярный катализ, однако оказалось



что при ухудшении качества растворителя константа скорости гидролиза не возрастает, как можно было бы ожидать, а падает [61].

В этих же работах [60] проведено и моделирование кинетики внутримолекулярной реакции для полимеров, содержащих некоторую долю катализически активных заместителей  $\omega$ . Рассматривали ансамбль из 100 цепей по 1000 звеньев, считая, что каждая цепь содержит только одну реакционноспособную группу, находящуюся точно в середине цепи. Взаимодействие между группами разрешалось лишь при условии, что они разделены десятью и более звеньями.

Константу скорости вычисляли по уравнению

$$k_n = C \left[ \sum_{j=1}^{490} P_{nj} (500-j)^{-a} + \sum_{j=510}^{1000} P_{nj} (j-500)^{-a} \right], \quad (41)$$

где  $P_{nj}=1$ , если в  $j$ -м звене есть активная группа, и  $P_{nj}=0$ , если нет.

Долю непрореагировавших активных групп считали равной

$$y(t) = \frac{1}{1000} \sum_n e^{-k_n t} \quad (42)$$

Экспериментально полученные зависимости  $\lg y$  от  $t$  сравнивали с данными расчета при разных значениях  $a$ . Оказалось, что кинетические данные, полученные в хорошем растворителе, хорошо описываются выражением с  $a=2$ , а при приближении к  $\theta$ -условиям показатель становится равным 1,6, что превышает величину  $a$  для модели с нулевым исключенным объемом.

В работах Сисидо [64–68] было исследовано влияние характера распределения каталитических групп в цепи на скорость реакции. При этом автор рассмотрел три случая: 1) распределение каталитических групп усреднено по всем молекулам полимера и может не учитываться при расчете кинетики; 2) каталитические группы фиксированы в цепи полимера, задана вероятность того, что данное звено несет каталитическую группу, причем вероятность эта не зависит от состояния соседних звеньев; 3) вероятность нахождения каталитической группы в данном звене зависит от состояния соседних звеньев.

Расчеты проводили в предположении, что реагировать могут лишь группы, разделенные не более чем  $Z$  звеньями. Выведены уравнения, позволяющие рассчитать долю непрореагировавших активных групп в зависимости от характера распределения каталитических групп цепи и константы взаимодействия групп, разделенных  $i$  звеньями  $k_i$ . Результаты расчета сопоставлялись с экспериментальными данными, полученными Моравцем [60], причем было установлено хорошее совпадение экспериментальных результатов с кривыми, рассчитанными при  $a=2$ .

Вероятность циклизации для коротких цепей рассчитывали также методом Монте-Карло [65]. Результаты этих расчетов хорошо согласуются с экспериментальными данными [64, 65].

**Внутримолекулярное шивание.** Реакции внутримолекулярного спиивания представляют собой область, весьма труднодоступную для теоретического анализа, поэтому, несмотря на бесспорный интерес к ним как с позиций общей теории макромолекулярных реакций, так и со стороны теории образования сеток, в литературе имеется крайне мало работ, посвященных их теоретическому исследованию.

**Размеры спищих макромолекул.** Вероятно, первая работа, посвященная расчету размеров макромолекулярных клубков, содержащих шивки, принадлежит Зимму и Штокмайеру, которые в 1949 г. рассчитали среднеквадратичный радиус инерции для модели свободносочлененной цепи, замкнутой в цикл [69].

Оказалось, что

$$\overline{R^2}_{\text{цикла}} = Nb^2/12, \quad (43)$$

тогда как для линейной цепи

$$\overline{R^2}_{\text{линей}} = Nb^2/6, \quad (44)$$

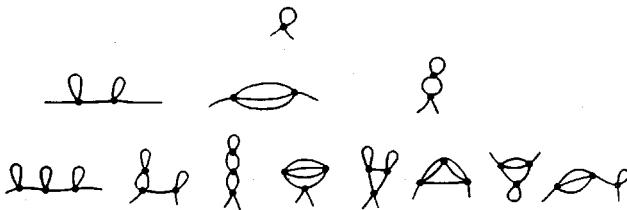
где  $N$  – число сегментов в цепи;  $b$  – длина сегмента. Затем авторы предположили, что вклад линейной и циклической части в суммарный радиус-

инерции пропорционален относительному числу звеньев, входящих в линейную цепь и в цикл, т. е.

$$\overline{R^2} = \frac{Z}{N} \frac{Zb^2}{12} + \frac{(N-Z)}{N} \frac{(N-Z)b^2}{6}, \quad (45)$$

где  $Z$  — число звеньев в цикле.

Подход, предложенный Зиммом и Штокмайером, позволяет рассчитать размеры макромолекул с одним циклом, т. е. с одной спивкой, однако применить его к цепям с большим числом спивок оказывается невозможным из-за быстрого роста числа возможных топологических структур и значительного усложнения алгоритма расчета для каждой из них. Так, для цепей с двумя спивками возможны три различные структуры, с тремя — 8 и т. д. [70].



Эдвардс с сотр. применили термодинамический подход к решению задачи расчета размеров макромолекул с спивками [71, 72]. В работах [71] строится общая термодинамическая теория полимерных цепей со спивками. Для получения уравнения состояния спицового полимера используется метод вторичного квантования, который позволяет оперировать средним числом спивок в цепи и не рассматривать детали структуры таких цепей. В работе [72] построенная теория применяется для расчета размеров полимерных цепей с внутримолекулярными спивками. При этом принимается следующая модель: рассматриваются изолированные цепи со случайно распределенными местами спивок, цепь считается свободносочлененной, учитываются объемные эффекты и вандерваальсовы взаимодействия между звеньями. Среднеквадратичное расстояние между концами рассчитывается как  $\overline{h^2} = C_N N l^2$ , где  $N$  — длина цепи,  $l$  — длина звена,  $C_N$  — так называемое характеристическое отношение. Объемные взаимодействия учитываются введением «толщины» цепи  $a$  ( $a^2$  — площадь сечения цепи). Спивка рассматривается как равновесное образование конечного размера (два спицовых звена находятся на фиксированном расстоянии  $b_2$  друг от друга).

Расчет термодинамического потенциала спицовой цепи в предположении об энергетической выгодности процесса спивания приводит к уравнению, связывающему размеры цепи с числом спивок  $m$

$$\frac{\frac{1}{1 - \left(1 + \frac{me^3}{Nla^2}\right) \frac{1}{\tau^3}}}{\frac{1 + \frac{me^3}{Nla^2}}{1 - \left(1 + \frac{me^3}{Nla^2}\right) \frac{1}{\tau^3}}} = \frac{\vartheta}{kT} \frac{1}{2la^2} \left[ 1 - \frac{10\pi b_1^2}{3(Nla^2)^{\frac{3}{2}}} \frac{1}{\tau^2} \right] - \frac{\pi C_N l^2}{3(Nla^2)^{\frac{3}{2}}} \tau + \frac{m+1}{N} \tau^3 \left[ 1 - \frac{4\pi b_2^2}{3(Nla^2)^{\frac{3}{2}}} \frac{1}{\tau^2} \right], \quad (46)$$

где  $\tau$  — приведенный объем  $\left(\tau_3 = \left(\frac{2R}{3}\right)^3 \frac{1}{Nla^2}\right)$ ;  $e^3$  — объем одной спивки;

$b_1$  — расстояние между звеньями, где действуют силы притяжения, определяемые на основе теории Флори — Хаггинса;  $\vartheta$  — изменение энергии взаимодействия при образовании дополнительного контакта полимер —

полимер ( $\theta = \theta_{nn} + \theta_{pp} - 2\theta_{np} = 2kT\chi la^2$ ),  $\chi$  – параметр взаимодействия Харгинаса.

В силу принятых при выводе предположений уравнение (46) корректно лишь при не слишком малом среднем числе спивок. Это уравнение можно решить графически и найти зависимость радиуса спицой цепи от среднего числа спивок при любых заданных значениях входящих в него структурных и термодинамических параметров. Авторы работы [72] решали его для полистирола, спицого диизоцианатами (все параметры для этой системы известны из литературы).

При выводе уравнения (46) предполагается, что спивание сопровождается значительным выигрышем энергии и сильным падением размеров полимерного клубка. Однако расчет, проведенный авторами для ПС, показал, что падение размеров не очень велико. Это заставило авторов ввести поправку к уравнению (46), однако трудно оценить, насколько она повышает корректность уравнения.

Упрощение уравнения (46) при малом среднем числе спивок приводит к простому приближенному соотношению

$$\overline{R_m^2} = \frac{\overline{R_0^2}}{m+1} \quad (47)$$

Однако такое упрощение едва ли законно, так как само уравнение (46) выведено в предположении о достаточно большом числе спивок.

Гордон и др. [73], также исходя из термодинамических рассмотрений, предложили вместо соотношения (47) другое эмпирическое выражение

$$\overline{R_m^2} = \frac{\overline{R_0^2}}{(m+1)^q}, \quad (48)$$

где  $q \approx 0,2$ .

Очевидно, это выражение скорее будет выполняться для макромолекул с небольшим числом спивок. Позднее расчеты методом Монте-Карло, выполненные Роз-Мэрфи [74], подтвердили справедливость выражения (48).

В работе [72] была проведена и экспериментальная проверка результатов построенной теории с использованием данных по измерению характеристической вязкости внутримолекулярно спицого ПС. Однако вывод авторов о хорошем совпадении рассчитанных и экспериментально полученных зависимостей  $\overline{R_m^2}/\overline{R_0^2}$  от  $m$  далеко не очевиден, так как или сам расчет, или графическое представление его результатов проведены не достаточно аккуратно. Так, решение уравнения (46) для  $N=1860$ , действительно, дает зависимость  $\tau^2$  от  $m$ , приведенную на рис. 5 второй статьи серии работ [72], но расчет  $\overline{R^2}$  по этим значениям  $\tau$  дает величины, более чем на порядок превышающие приведенные на том же рисунке. Если считать их верными, то получается, что при спивании происходит резкое увеличение размеров макромолекул, что противоречит тому же рисунку.

Таким образом, приходится предположить, что либо неверно основное уравнение теории (даже с введенной поправкой), либо зависимость между  $\tau$  и  $R$  задается соотношением, отличным от приведенного в статье [72]. И в том и в другом случае вопрос о корректности построенной теории и возможности ее применения для интерпретации экспериментальных результатов остается открытым.

Рассмотренный выше подход Эдвардса с сотр. представляет собой единственную попытку аналитического расчета размеров цепей с внутримолекулярными спивками. Другой подход к решению этой задачи состоит в моделировании процесса методом Монте-Карло [74–78].

Бонецкая, Ельяшевич и др. [75] провели математическое моделирование так называемого «мгновенного спивания», когда за время, необходи-

мое для полного завершения реакции, конформация цепи не успевает измениться. Макромолекулы моделировали случайными блужданиями на тетраэдрической решетке, считая, что сшивание возможно только в точках самопересечения цепи. Авторы работы [75] предположили, что вероятность образования сшивки между двумя определенными звеньями пропорциональна числу конформаций, в которых эти звенья сближены. Тогда ансамбль цепей с определенным числом сшивок можно получить из ансамбля конформаций несшитых цепей. Средний квадрат радиуса инерции цепи с  $S$  сшивками определяется как

$$\overline{R_s^2} = \frac{\sum C_{n_i}^S q^{n_i-S} R_i^2}{\sum C_{n_i}^S q^{n_i-S}} \quad (49)$$

Здесь  $n_i$  — число пар сблизившихся звеньев в данной конформации (суммирование ведется по всем конформациям несшитых цепей, в которых число сблизившихся пар не меньше числа сшивок),  $C_{n_i}^S$  — число сочетаний из  $n_i$  по  $S$ , т. е. число способов, которыми  $S$  пар из  $n_i$  сблизившихся могут сшиться,  $q$  — статистический вес сблизившейся, не спитой пары.

При расчете на ЭВМ проводилась случайная выборка некоторого числа конформаций несшитых цепей, которая позволяла приближенно оценить по уравнению (49) размеры полимерных клубков при разном числе сшивок.

Как показали результаты расчетов, сшивание сопровождается монотонным уменьшением средних размеров макромолекул (рис. 5).

Рассмотренное выше «мгновенное сшивание», очевидно, моделирует «быстрые» реакции, для которых время элементарного акта сопоставимо с временем перестройки конформации. Можно предположить, что для обычных «медленных» химических реакций, для которых время элементарного акта на несколько порядков больше времени перестройки конформации, эффект поджатия макромолекулярных клубков в ходе реакции сшивания должен быть выражен в большей степени. Именно такой случай рассмотрен в работах Платэ и др. [76—78], в которых реакция внутримолекулярного сшивания также исследовалась методом Монте-Карло.

В этих работах цепи моделировали на простой кубической и объемно-центрированной решетках с разрешением самопересечений, в местах которых и происходило сшивание. При этом в отличие от подхода Бонецкой и др. следили за последовательным накоплением сшивок в каждой индивидуальной цепочке, а затем полученные параметры усредняли по ансамблю цепей с определенным числом сшивок. Процедура моделирования заключалась в следующем: строили случайную конформацию, подсчитывали число реакционноспособных контактов в ней (контактами считали несшитые самопересечения) и «сшивали» один из них с вероятностью

$$W_j = \beta Z_{j-1}, \quad (50)$$

где  $W_j$  — вероятность образования  $j$ -й сшивки;  $Z_{j-1}$  — число контактов в конформации с  $j-1$  сшивками;  $\beta$  — нормировочный множитель. Если сшивание не происходило, строили новую конформацию с тем же числом сшивок ( $j-1$ ) и т. д. до образования сшивки. Процедуру повторяли до получения цепи с заданным числом сшивок. На рис. 6 представлены зависимости относительных средних размеров полимерных клубков от степени сшивания. Как видно из рисунка, средние размеры существенным образом

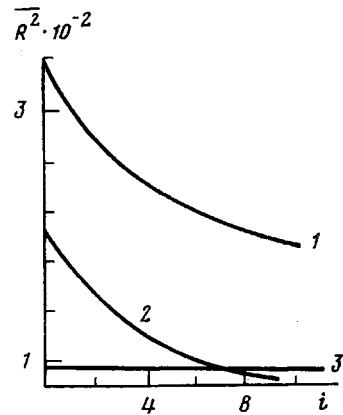


Рис. 5. Зависимость среднеквадратичного радиуса инерции  $\bar{R}^2$  от числа сшивок  $i$  для модели «мгновенного сшивания» [75]

уменьшаются по мере спшивания, причем с увеличением длины цепи эффект этот возрастает.

**Кинетика внутримолекулярного спшивания.** Вообще говоря, скорость внутримолекулярной реакции, соответствующей описанной выше модели,— относительно медленная химическая реакция между двумя любыми звеньями полимерной цепи, оказавшимися в непосредственной близости друг от друга благодаря гибкости цепи макромолекулы,— должна быть пропорциональна числу реакционноспособных контактов в частично спитом макромолекулярном клубке  $Z_j$  ( $j$  — число спивок). Если

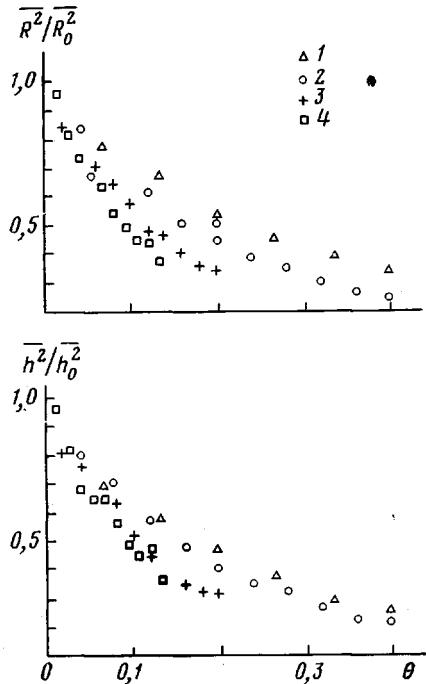


Рис. 6

Рис. 6. Зависимость относительных среднеквадратичных размеров  $\bar{R}^2/\bar{R}_0^2$  и  $\bar{h}^2/\bar{h}_0^2$  спитых макромолекул от степени спшивания  $\theta$ . Здесь и на рис. 7–9 модельные цепи содержат 30 (1), 50 (2), 100 (3), 150 звеньев (4) [77]

Рис. 7. Зависимость среднего числа контактов  $\bar{Z}$  от числа спивок  $j$ .

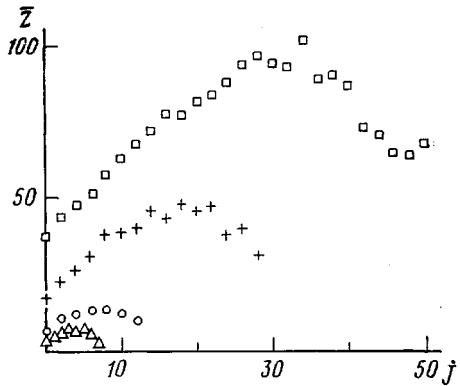


Рис. 7

предположить, что среднее число контактов в цепи не зависит от конфигурации спивок, а зависит только от их числа [77], то кинетика реакции опишется следующей системой уравнений [76–78]:

$$\begin{aligned} dC_0/dt &= -k_0 \bar{Z}_0 C_0 \\ dC_j/dt &= k_0 (\bar{Z}_{j-1} C_{j-1} - \bar{Z}_j C_j) \\ dC_M/dt &= k_0 \bar{Z}_{M-1} C_{M-1}, \end{aligned} \quad (51)$$

где  $C_j$  — число цепей с  $j$  спивками,  $M$  — максимально возможное число спивок,  $k_0$  — константа скорости элементарного акта спшивания.

Среднее число спивок в цепи

$$\bar{n}(t) = 1/C \sum_{j=1}^M j C_j(t) \quad \left( C = \sum_{j=0}^M C_j \text{ — полное число цепей} \right)$$

определяется решением уравнения

$$d\bar{n}/dt = k_0/C \sum_{j=1}^{M-1} \bar{Z}_j C_j \quad (52)$$

Таким образом, задача расчета кинетики процесса внутримолекулярного спшивания сводится к нахождению равновесных средних значений  $\bar{Z}_j$ , однако аналитический расчет  $\bar{Z}_j$  в настоящее время представляется невозможным по причинам, уже упомянутым выше в связи с расчетом размеров спищих цепей. Платэ и др. [76–78] исследовали также кинетику внутримолекулярного спшивания методом Монте-Карло.

Процедура моделирования при решении кинетической задачи аналогична описанной выше для расчета размеров. Время между двумя актами спшивания находили по соотношению

$$t = \beta(m + \xi)/k_0, \quad (53)$$

где  $m$  – число конформаций, построенных до образования спивки [79];  $\xi$  – случайное число, равномерно распределенное между 0 и 1. Процедура повторяется до заданного времени  $t_{\max}$ .

На рис. 7 показано изменение числа контактов с ростом числа спивок. Рост числа контактов в процессе спшивания обусловлен уменьшением эффективного объема полимерного клубка по мере спшивания, падение при большом числе спивок связано с исчерпанием свободных активных групп. Численное решение системы (51) с коэффициентами  $\bar{Z}_j$ , найденными из машинного эксперимента, позволяет получить кинетическую кривую реакции спшивания. На рис. 8 результаты такого расчета сопоставлены с кинетическими данными, полученными непосредственно в результате моделирования. Хорошее совпадение результатов двух типов расчетов подтверждает справедливость предположения о независимости среднего числа контактов от конфигурации спивок, сделанного при выводе уравнений (51). Как видно из рис. 7, на начальном этапе реакции зависимость числа контактов от числа спивок может быть представлена в линейной форме

$$\bar{Z}_j = A_j + B \quad (54)$$

Подстановка выражения (54) в уравнение (52) позволяет привести его к простому виду

$$d\bar{n}/dt = k_0(A\bar{n} + B) \quad (55)$$

Решение уравнения (55)

$$\bar{n}(t) = B/A(e^{k_0 A t} - 1) \quad (56)$$

с коэффициентами  $A$  и  $B$ , найденными из рис. 7, также дает хорошее совпадение с результатами машинного эксперимента, т. е. на начальных этапах реакции кинетика внутримолекулярного спшивания может быть описана в рамках линейного приближения.

Подводя итог рассмотрению кинетики процесса внутримолекулярного спшивания, отметим, что реакция эта протекает с автоускорением, причем с увеличением длины модельной цепи возрастает как начальная скорость реакции, так и эффект автоускорения. Кроме того, результаты, полученные в работах [76, 77], позволяют сделать весьма существенный вывод о том, что кинетика реакции спшивания однозначно определяется равновесными свойствами частично спищих цепей.

Композиционная неоднородность продуктов спшивания. Результаты машинного эксперимента, проведенного в работе [77], позволили также рассчитать распределение продуктов реакции по степеням спшивания.

Точное распределение цепей по числу спивок в любой момент времени определяется решением системы (51). Дисперсия этого распределения по определению равна

$$D = \overline{n^2(t)} - [\bar{n}(t)]^2, \quad (57)$$

где  $\overline{n^2(t)} = 1/C \sum_{j=1}^M j^2 C_j(t)$  — среднеквадратичное число сшивок в цепи.

В том случае, если бы среднее число контактов в цепи не менялось в ходе реакции, процесс сшивания имел бы случайный характер, и распределение по числу сшивок подчинялось бы закону Пуассона, а дисперсия определялась бы как

$$D_{\text{п}} = \bar{Z}_0 k_0 t \quad (58)$$

Расчет дисперсии в линейном приближении, которое, как отмечалось выше, справедливо на начальных этапах реакции, дает

$$D_{\text{п}} = (B/A) (e^{k_0 A t} - 1) e^{k_0 A t} = e^{k_0 A t} \bar{n}(t) \quad (59)$$

На рис. 9 представлены оценки истинной дисперсии распределения цепей по числу сшивок, полученные в машинном эксперименте. Здесь же

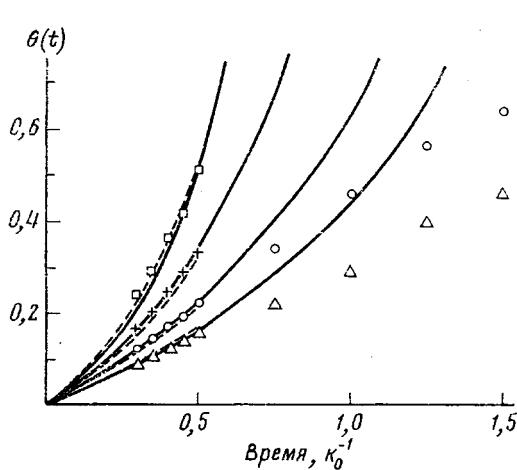


Рис. 8

Рис. 8. Зависимость средней степени сшивания  $\theta$  от времени, полученная решением системы (51) (пунктир), в линейном приближении (сплошные кривые) и методом Монте-Карло (точки)

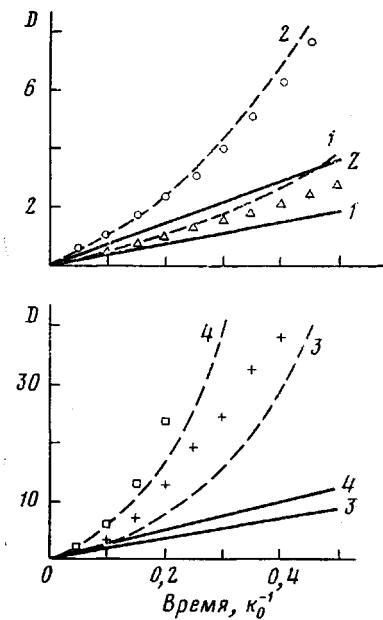


Рис. 9

Рис. 9. Зависимость дисперсии распределения по числу сшивок  $D$  от времени; сплошные кривые — распределение Пуассона, пунктир — линейное приближение, точки — расчет методом Монте-Карло

приведены зависимости от времени для пуассоновской дисперсии и дисперсии линейного приближения. Как видно из рисунка, истинное распределение значительно шире пуассоновского, и ширина его растет с ростом длины цепи. На начальной стадии реакции дисперсия хорошо описывается линейным приближением. Для коротких цепей на больших временах истинное распределение быстро сужается за счет накопления цепей с большим числом сшивок, близким к максимально возможному, и дисперсия его приближается к пуассоновской.

Заканчивая рассмотрение области реакций внутримолекулярного сшивания, отметим еще раз, что область эта крайне мало исследована как в теоретическом, так и в экспериментальном плане. Результаты немногих

экспериментальных работ [72, 80–83] пока, к сожалению, не могут быть сопоставлены с результатами расчетов. Остается надеяться, что внутримолекулярные реакции еще привлекут к себе внимание исследователей, и в ближайшие годы это интересное и важное направление будет развиваться более интенсивно.

Заметим в заключение, что все типы реакций функциональных групп макромолекул, рассмотренные выше, относились к протекающим в кинетической области. Таким образом, мы не затронули здесь область диффузионно-контролируемых реакций, теория которых настолько интенсивно развивается в последние годы [84–90], что заслуживает специального обзора.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Химические реакции полимеров, под ред. Е. Феттеса, «Мир», 1967.
2. H. Morgawetz, *Macromolecules in Solutions*, N. Y., 1976.
3. Н. А. Платэ, А. Д. Литманович, О. В. Ноа, Макромолекулярные реакции, «Химия», 1977.
4. Н. А. Платэ, В сб. Кинетика и механизм образования и превращения макромолекул, «Наука», 1968.
5. Н. А. Платэ, В сб. Успехи химии и технологии полимеров, «Химия», 1971.
6. Дж. Кемени, Дж. Снелл, Конечные цепи Маркова, «Наука», 1970.
7. R. M. Fuoss, M. Watanabe, B. D. Coleman, J. Polymer Sci., 48, 5, 1960.
8. J. B. Keller, J. Chem. Phys., 37, 2584, 1962.
9. T. Alfrey, Jr., W. G. Lloyd, J. Chem. Phys., 38, 318, 1963.
10. C. B. Arends, ibid, p. 322.
11. J. B. Keller, ibid, p. 325.
12. L. Lazare, J. Chem. Phys., 39, 727, 1963.
13. D. A. McQuarrie, J. P. McTague, H. Reiss, *Biopolymers*, 3, 657, 1965; D. A. McQuarrie, J. Appl. Prob., 4, 413, 1967.
14. Л. Г. Митюшин, Проблемы передачи информации, 9, 81, 1973.
15. J. Stauff, Z. Elektrochem., 48, 550, 1942.
16. О. В. Ноа, А. Д. Литманович, Высокомолек. соед., А19, 1211, 1977.
17. A. Silberberg, R. Simha, *Biopolymers*, 6, 479, 1968.
18. P. Rabinowitz, A. Silberberg, R. Simha, E. Loftus, In *Stochastic Processes in Chemical Physics*, ed. by K. E. Shuler, N. Y., 1969.
19. R. Simha, R. H. Lacombe, J. Chem. Phys., 55, 2936, 1971.
20. A. Silberberg, R. Simha, *Macromolecules*, 5, 332, 1972.
21. R. H. Lacombe, R. Simha, J. Chem. Phys., 58, 1043, 1973; 61, 1899, 1974.
22. Э. Ф. Вайнштейн, А. А. Берлин, С. Г. Эйтелис, Высокомолек. соед., Б17, 835, 1975.
23. P. Krishnaswami, D. P. Vadav, J. Appl. Polymer Sci., 20, 1175, 1976.
24. О. В. Сердюк, Высокомолек. соед., Б20, 380, 1978.
25. Р. Л. Добрушин, Проблемы передачи информации, 7, 57, 1971.
26. Н. А. Платэ, А. Д. Литманович, Высокомолек. соед., А14, 2503, 1972.
27. О. В. Ноа, А. Л. Тоом, Н. Б. Васильев, А. Д. Литманович, Н. А. Платэ, Высокомолек. соед., А15, 877, 1973.
28. N. A. Platé, A. D. Litmanovich, O. V. Noah, A. L. Toom, N. B. Vasilyev, J. Polymer Sci., Polymer Chem. Ed., 12, 2165, 1974.
29. E. Klesper, W. Gronski, V. Barth, *Makromolek. Chem.*, 150, 223, 1971.
30. E. Klesper, A. Johnsen, W. Gronski, *Makromolek. Chem.*, 160, 167, 1972.
31. Н. А. Платэ, Т. Зейферт, Л. Б. Строганов, О. В. Ноа, Докл. АН СССР, 223, 396, 1975.
32. А. Д. Литманович, Н. А. Платэ, В. А. Агасандян, О. В. Ноа, Э. Юн, В. И. Крыштоб, Н. А. Лукьяннова, Н. В. Лелюшенко, В. В. Крешетов, Высокомолек. соед., А17, 1112, 1975.
33. E. Klesper, V. Barth, A. Johnsen, XXIII International Congress of Pure and Applied Chemistry, Boston, v. 8, 1971, p. 151.
34. А. А. Берлин, Э. Ф. Вайнштейн, С. Г. Эйтелис, Высокомолек. соед., Б20, 275, 1978.
35. Н. А. Платэ, А. Д. Литманович, О. В. Ноа, В. И. Голяков, Высокомолек. соед., А11, 2204, 1969.
36. A. D. Litmanovich, N. A. Platé, O. V. Noah, V. I. Golyakov, *Europ. Polymer J.*, Suppl., 1969, 517.
37. О. В. Ноа, А. Л. Тоом, Н. Б. Васильев, А. Д. Литманович, Н. А. Платэ, Высокомолек. соед., А16, 412, 1974.
38. O. V. Noah, A. D. Litmanovich, N. A. Platé, J. Polymer Sci., Polymer Phys. Ed., 12, 1711, 1974.
39. H. K. Frensdorff, O. Ekiner, J. Polymer Sci., 5, A-2, 1157, 1967.
40. Н. А. Платэ, О. В. Ноа, Высокомолек. соед., Б19, 483, 1977.

41. С. И. Кучанов, Е. Б. Брун, Докл. АН СССР, 227, 662, 1976; С. И. Кучанов, Методы кинетических расчетов в химии полимеров, «Химия», 1978.
42. О. В. Ноа, В. П. Торчилин, А. Д. Литманович, Н. А. Платэ, Высокомолек. соед., А16, 668, 1974.
43. Л. Б. Кренцель, А. Д. Литманович, Высокомолек. соед., Б16, 372, 1974.
44. Л. М. Письмен. Высокомолек. соед., А14, 1861, 1972.
45. P. J. Flory, J. Amer. Chem. Soc., 61, 1518, 1939.
46. E. R. Cohen, H. Reiss, J. Chem. Phys., 38, 680, 1963.
47. M. Gordon, J. H. Hillier, ibid, p. 1376.
48. D. F. Lee, J. Scanlan, W. F. Watson, Proc. Roy. Soc., A273, 345, 1963.
49. R. B. McQuiston, D. Lichtman, J. Math. and Phys., 9, 1680, 1968.
50. C. W. Lewis, J. Polymer Sci., 10, A-2, 377, 1972.
51. T. H. K. Barron, E. A. Boucher, Trans. Faraday Soc., 65, 3301, 1969; 66, 2320, 1970.
52. E. A. Boucher, J. Chem. Soc., Faraday Trans. I, 68, 2295, 1972.
53. E. A. Boucher, J. Chem. Phys., 59, 3848, 1973.
54. E. A. Boucher, J. Chem. Phys. Letters, 17, 221, 1972; J. Chem. Soc., Faraday Trans. II, 69, 1839, 1973.
55. E. A. Boucher, Makromolek. Chem., 173, 253, 1973.
56. T. H. K. Barron, R. J. Bawden, E. A. Boucher, J. Chem. Soc., Faraday Trans. II, 70, 651, 1974.
57. E. A. Boucher, J. Chem. Soc., Faraday Trans. II, 72, 1697, 1976.
58. J. J. Gonzalez, P. C. Hemmer, J. Polymer Sci., Polymer Letters Ed., 14, 645, 1976; Polymer Phys. Ed., 15, 321, 1977.
59. H. Morawetz, N. Goodman, Macromolecules, 3, 699, 1970.
60. N. Goodman, H. Morawetz, J. Polymer Sci., C 31, 177, 1970; Account Chem. Res., 3, 354, 1970.
61. N. Goodman, H. Morawetz, J. Polymer Sci., 9, A-2, 1657, 1971.
62. H. Morawetz, J. Cho, P. J. Gans, Macromolecules, 6, 624, 1973.
63. H. Morawetz, Pure Appl. Chem., 38, 267, 1974.
64. M. Sisido, Macromolecules, 4, 737, 1971.
65. M. Sisido, Polymer J., 3, 84, 1972.
66. M. Sisido, Seibutsu Butsuri, 14, 135, 1974.
67. M. Sisido, T. Mitamura, Y. Imanishi, T. Higashimura, Macromolecules, 9, 316, 1976; 10, 125, 1977.
68. M. Sisido, F. Tamura, Y. Imanishi, T. Higashimura, Biopolymers, 16, 2723, 1977.
69. B. H. Zimm, W. H. Stockmayer, J. Chem. Phys., 17, 1301, 1949.
70. И. И. Романцова, Кандидатская диссертация, Москва, МГУ, 1978.
71. S. F. Edwards, K. F. Freed, J. Phys., C3, 739, 750, 760, 1970.
72. G. Allen, J. Burgess, S. F. Edwards, D. J. Walsh, Proc. Roy. Soc., A334, 453, 465, 477, 1973.
73. M. Gordon, J. A. Torkington, S. B. Ross-Murphy, Macromolecules, 10, 1090, 1977.
74. S. B. Ross-Murphy, Polymer, 19, 497, 1978.
75. Н. К. Бонецкая, В. И. Иржак, А. М. Ельяшевич, Н. С. Ениколопян, Докл. АН СССР, 222, 140, 1975.
76. И. И. Романцова, Ю. А. Таран, О. В. Ноа, Н. А. Платэ, Докл. АН СССР, 234, 109, 1977.
77. И. И. Романцова, О. В. Ноа, Ю. А. Таран, А. М. Ельяшевич, Ю. Я. Гоглиб, Н. А. Платэ, Высокомолек. соед., А19, 2800, 1977.
78. N. A. Platé, O. V. Noah, Advances Polymer Sci., 31, 1979.
79. А. М. Ельяшевич, Высокомолек. соед., А20, 951, 1978.
80. В. И. Иржак, Л. И. Кузуб, Н. С. Ениколопян, В сб. Синтез и физико-химия полимеров, вып. 12, 1973.
81. В. И. Иржак, Л. И. Кузуб, Н. С. Ениколопян, Докл. АН СССР, 214, 1340, 1974.
82. Л. И. Кузуб, В. И. Иржак, Л. М. Богданова, Н. С. Ениколопян, Высокомолек. соед., Б16, 431, 1974.
83. Е. Н. Распопова, Л. М. Богданова, В. И. Иржак, Н. С. Ениколопян, Высокомолек. соед., Б16, 434, 1974.
84. G. Wilemski, M. Fixman, J. Chem. Phys., 58, 4009, 1973.
85. M. Doi, Chem. Phys., 9, 455, 1975.
86. M. Doi, Chem. Phys., 11, 107, 1975; Ibid, p. 115.
87. S. Sunagawa, M. Doi, Polymer J., 7, 604, 1975.
88. M. Sakata, M. Doi, Polymer J., 8, 409, 1976.
89. S. Sunagawa, M. Doi, ibid, p. 239.
90. С. В. Козлов, Высокомолек. соед., Б18, 642, 1976.

**THEORETICAL CONSIDERATIONS OF KINETICS AND STATISTICS  
OF REACTIONS OF FUNCTIONAL GROUPS OF MACROMOLECULES**

*Plate N. A., Noah O. V.*

**Review**

**S u m m a r y**

Quantitative approaches to calculate the kinetics of reactions of functional groups of isolated macromolecules and to describe the statistical properties of products are surveyed. Two types of reactions are considered, i. e. the reactions of functional groups with low molecular reagent (polymeranalogous reactions) and reactions between functional groups of the same macromolecule (intramolecular reactions). Polymeranalogous reactions without any macromolecular effects, with neighboring groups effect and with configurational effect are considered. Intramolecular reactions are divided in three groups: the neighboring groups interactions, the intramolecular catalysis and intramolecular crosslinking.

---