

УДК 541.64:542.954

К ТЕОРИИ РАВНОВЕСНОЙ СОПОЛИКОНДЕНСАЦИИ

Кучанов С. И., Брун Е. Б.

Произведен расчет процессов произвольной равновесной сополиконденсации как без эффекта замещения, так и при его наличии. Доказано, что микроструктура продуктов любого такого процесса может быть описана некоторой цепью Маркова и указан способ нахождения зависимости параметров этой цепи от констант равновесия и состава мономерной смеси. Это позволяет стандартным образом рассчитывать все необходимые статистические характеристики сополимеров: их молекулярную массу, состав, строение и распределение молекул по размеру и составу.

Одним из наиболее распространенных способов получения линейных сополимеров и соолигомеров является совместная поликонденсация нескольких бифункциональных мономеров. Физико-химические и механические свойства образующихся при этом продуктов во многом определяются их микроструктурой, т. е. распределением звеньев вдоль цепей макромолекул, а также распределением молекул сополимера по размеру и составу. Поэтому основной задачей теории сополиконденсации является установление количественных соотношений между исходными термодинамическими (в равновесии) или кинетическими (в отсутствие его) параметрами процесса, с одной стороны, и статистическими характеристиками получающегося сополимера — с другой. Если теория необратимой линейной сополиконденсации в последние годы получила существенное развитие [4–5], то для гомогенных равновесных процессов в этом направлении к настоящему времени имелось значительно меньше результатов [6–8]. В данной работе с помощью принципа детального равновесия проведено количественное описание таких процессов как без эффекта замещения [9], так и при его наличии. При этом нам удалось свести задачу расчёта любой статистической характеристики сополимера к стандартным вычислительным схемам хорошо разработанной теории марковских случайных процессов (цепей Маркова) [10–12], уже неоднократно применявшейся в полимерной химии при аналогичных исследованиях продуктов сополимеризации [12–16], необратимой сополиконденсации [3, 4] и полимераналогичных превращений [12]. Необходимые сведения об этой теории имеются в монографии [10].

Основные идеи применения принципа детального равновесия к расчету поликонденсационных систем изложены в работе [9]. Он позволяет выделить полный набор независимых констант равновесия элементарных реакций, целиком определяющих термодинамическое состояние гомогенной системы. В частности, обменные реакции в равновесии не влияют на распределение молекул полимера по размеру и составу [9] и, следовательно, могут не рассматриваться. Ради простоты не будем также учитывать внутримолекулярные реакции циклизации.

Рассмотрим сначала произвольную равновесную сополиконденсацию в отсутствие эффекта замещения. Пусть в процессе участвуют бифункциональные мономеры M_μ ($\mu=1, 2, \dots, n$) n различных типов с независимыми группами A_i ($i=1, 2, \dots, m$) m типов. Обозначим отнесенные

к полной концентрации мономерных звеньев концентрации низкомолекулярного побочного продукта z , концевых функциональных групп A_i и внутримолекулярных связей (внутренних функциональных групп) Q_{ij} , образованных в результате элементарных реакций



с константами равновесия k_{ij} , ради простоты теми же буквами. Мономерный состав системы и распределение групп по различным мономерам можно целиком задать с помощью n квадратных матриц H^{μ} порядка m с матричными элементами $H_{ij}^{\mu} = \alpha_{\mu}(\delta_{ij} + \delta_{ji})$, если мономер имеет функциональные группы A_r и A_l . Здесь α_{μ} — мольная доля мономера M_{μ} , δ_{ij} — дельта-символ Кронекера. Для удобства введем еще матрицу $H = \sum_{\mu} H^{\mu}$ с матричными элементами H_{ij} . Уравнение закона действующих масс для реакций (1) и стехиометрические условия

$$k_{ij} A_i A_j = z Q_{ij} (1 + \delta_{ij}); \quad A_i^0 = A_i + \sum_j Q_{ij} + Q_{ii} = \sum_j H_{ij}$$

приводят к следующей системе уравнений для конверсий $p_i = 1 - A_i / A_i^0$ функциональных групп

$$zp_i = (1 - p_i) \sum_j k_{ij} A_j^0 (1 - p_j), \quad (2)$$

где в общем случае открытой системы $z = \sum_i A_i^0 p_i / 2 - z_0$ (z_0 — концентрация отведенного низкомолекулярного продукта). Решив систему уравнений (2), можно по формулам

$$A_i = A_i^0 (1 - p_i); \quad Q_{ij} = k_{ij} A_i^0 A_j^0 (1 - p_i) (1 - p_j) / z (1 + \delta_{ij}),$$

$$P_N = 2 / \sum_i A_i^0 (1 - p_i)$$

определить концентрации всех функциональных групп, а также среднечисленную молекулярную массу продукта P_N .

Для процессов интерсополиконденсации ($n=m$, M_m — интермономер, мольная доля которого $\alpha_m=\alpha$) отличными от нуля будут лишь $k_{im}=k_{mi}=k_i$ ($i < m$). Для таких процессов

$$H^i = \begin{pmatrix} 0 & 0 & \dots & 0 & a_i & 0 & \dots & 0 \\ 0 & 0 & \dots & 0 & a_i & 0 & \dots & 0 \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots & \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ a_i & a_i & \dots & a_i & 2a_i & a_i & \dots & a_i \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots & \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ 0 & 0 & \dots & 0 & a_i & 0 & \dots & 0 \end{pmatrix}$$

$$A_i^0 = 2a_i \quad (i=1, 2, \dots, m)$$

Конверсии p_i групп сополимеров в этом случае с помощью уравнений (2) просто выражаются через конверсию $p_m=p$ интеркомпонента, которая определяется из уравнений

$$p = 2(1-p) \sum_{i=1}^{m-1} \alpha_i k_i / [z + 2\alpha k_i (1-p)]; \quad z = 2\alpha p - z_0 \quad (3)$$

Для получения высокомолекулярных продуктов необходимо брать стехиометрическую смесь исходных мономеров: $\sum_{i < m} \alpha_i = \alpha = 0,5$ и проводить процесс до глубоких конверсий, когда $P_N = 1/(1-p) \gg 1$. Выразив с помощью этого соотношения p через P_N и разложив правую часть первого из уравнений (3) по малому параметру zP_N/k_i , получим

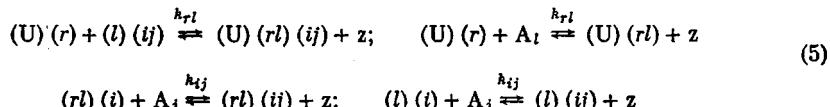
$$P_N = \left[2z \sum_{i < m} \alpha_i / k_i \right]^{-1/2} = \left[2(1-z_0) \sum_{i < m} \alpha_i / k_i \right]^{-1/2} \quad (4)$$

Вернемся опять к наиболее общему случаю сополиконденсации без эффекта замещения. Для вычисления других статистических характеристик сополимера рассмотрим один из возможных случайных процессов условного движения по структурным элементам макромолекул. Такой процесс может быть введен несколькими способами, причем каждый из них позволяет полностью описать микроструктуру рассматриваемых полимеров. Например, в качестве состояний такого процесса можно выбрать внутренние и концевые функциональные группы. Поскольку любой случайный процесс всегда имеет направление, то внутренняя группа Q_{ij} при $i \neq j$ может находиться в двух различных состояниях (ij) и (ji) , так что полное число состояний может превышать количество различных групп. Можно показать, что соответствующий случайный процесс, который назовем процессом движения по функциональным группам, является марковским первого порядка [10], причем внутренние группы Q_{ij} отвечают невозвратным состояниям (ij) , а концевые A_i – поглощающим начальным состояниям (i) .

Для этого рассмотрим различные последовательности, составленные из соседних функциональных групп: $(rl)(ij)$ – диада из двух соседних связей Q_{rl} и Q_{ij} , $(l)(ij)$ – диада из концевой группы A_l и связи Q_{ij} , $(l)(i)$ – диада из двух концевых групп A_l и A_i . Обозначим $C\{U\}$ концентрацию некоторой последовательности состояний U . Очевидно, что $C\{U\}$ пропорциональна вероятности обнаружить последовательность U в процессе условного движения по произвольной макромолекуле сополимера. Для доказательства того, что рассматриваемый процесс описывается цепью Маркова, нужно показать, что условная вероятность

$$v\{(U)(rl) | (ij)\} = C\{(U)(rl)(ij)\} / C\{(U)(rl)\}$$

встретить состояние (ij) после последовательности состояний $(U)(rl)$ не зависит от последовательности U . Для этого будем различать функциональные группы в зависимости от типа примыкающих к ним последовательностей других групп и рассмотрим следующие элементарные реакции между такими обобщенными группами



Применение закона действующих масс для первых двух реакций (5) приводит к соотношениям

$$v\{(U)(rl) | (ij)\} = v\{(rl) | (ij)\} = C\{(l)(ij)\} / A_l, \quad (6)$$

доказывающим марковское свойство рассматриваемого случайного процесса.

Для определения элементов матрицы его переходных вероятностей необходимо найти концентрации $C\{(l)(ij)\}$, которые с помощью уравнения закона действующих масс для последней из реакций (5) просто выражаются через концентрации A_l и $C\{(l)(i)\}$. Для вычисления последних можно воспользоваться равенством

$$H_{ii} = C\{(l)(i)\} + \sum_j [C\{(l)(ij)\} + C\{(jl)(i)\}] + \sum_{r,j} C\{(rl)(ij)\}, \quad (7)$$

которое получается с помощью перебора всех возможных состояний функциональных групп, принадлежащих одному мономерному звену, а также законом действующих масс для реакций, аналогичных последним двум в формуле (5). Подставляя найденные зависимости в соотношение (7), получим

$$C\{(l)(i)\} = H_{li}(1-p_i)(1-p_j) \quad (8)$$

Наконец, выразив $C\{(l)(ij)\}$ в формуле (6) через $C\{(l)(i)\}$ и воспользовавшись равенством (8), придем к окончательному выражению для переходных вероятностей цепи Маркова

$$\begin{aligned} v\{(rl) | (ij)\} &= H_{li}L_{ij}A_j^0/A_l^0, L_{ij}=Q_{ij}(1+\delta_{ij})/A_i^0A_j^0= \\ &= k_{ij}(1-p_i)(1-p_j)/z \end{aligned} \quad (9)$$

Аналогичным образом получаются выражения для вероятностей $v_n\{(rl) | (i)\}$ перехода в поглощающие состояния (i) и компонентов v_i вектора начальных состояний

$$\begin{aligned} v_n\{(rl) | (i)\} &= C\{(rl)(i)\}/C\{(rl)\} = H_{li}(1-p_i)/A_l^0 \\ v_i &= A_i^0(1-p_i) / \sum_j A_j^0(1-p_j) \end{aligned} \quad (10)$$

Другой возможный марковский случайный процесс движения вдоль макромолекул сополимера, полученного при равновесной сополиконденсации, можно построить, выбирая в качестве невозвратного состояния (ij) звено мономера, имевшего группы A_i и A_j . При этом группа A_i прореагировала и входит в какую-либо связь, а относительно группы A_j это не предполагается. Под начальным состоянием будем понимать такое же звено, только с непрореагировавшей группой A_i , а переходом в поглощающее состояние (0) будем считать выход за пределы макромолекулы. Такой процесс назовем процессом движения по мономерным звеньям. Доказательство его марковности проводится точно так же, как это было сделано выше для процесса движения по функциональным группам. При этом параметры нового процесса — переходные вероятности между невозвратными состояниями, вероятности перехода в поглощающее состояние и компоненты вектора начальных состояний — определяются, соответственно, выражениями

$$\tilde{v}\{(rl) | (ij)\} = L_{li}H_{ij}, \quad \tilde{v}_n\{(rl) | (0)\} = 1-p_i, \quad \tilde{v}_{ij} = H_{ij}(1-p_i) / \sum_l A_l^0(1-p_i) \quad (11)$$

Следует отметить, что если каждый мономер, участвующий в реакции, имеет две одинаковые группы, либо функциональная группа определенного типа может принадлежать лишь одному мономеру, то оба введенных выше условных случайных процесса совпадают.

Формулы (9)–(11) для параметров обоих случайных процессов допускают простую вероятностную интерпретацию. Рассмотрим, например, переход между двумя соседними невозвратными состояниями (rl) и (ij) процесса движения по мономерным звеньям. Будем такой переход рассматривать как сумму двух независимых событий. Первое из них состоит в том, что функциональная группа A_i прореагировала с группой A_i , а второе — в том, что соседней в мономерном звене у A_i является группа A_j . В силу статистической независимости этих двух событий переходная вероятность $\tilde{v}\{(rl) | (ij)\}$ равна произведению их вероятностей. Первая из них равна доле связей Q_{li} приходящихся на одну функциональную группу A_l независимо от того, прореагировала она или нет, т. е. $(1+\delta_{il})Q_{li}/A_l^0=L_{li}A_i^0$. Вторая вероятность равна отношению концентрации мономерных звеньев, имеющих группы A_i и A_j , к концентрации всех групп A_i , т. е. H_{ij}/A_i^0 , следовательно, имеем первую из формул (11). Вероятность перехода $\tilde{v}\{(rl) | (0)\}$ из невозвратного состояния (rl) в поглощающее (0) равна вероятности того, что группа A_i концевая, т. е. $1-p_i$. Наконец,

компоненты \tilde{v}_{ij} вектора начальных состояний пропорциональны по определению $H_{ij}(1-p_i)$. С учетом условия нормировки $\sum \tilde{v}_{ij} = 1$ получаем последнюю формулу (11). Аналогичная интерпретация может быть дана и параметрам процесса движения по функциональным группам.

Как видно из формул (9)–(11), переходные вероятности обоих рассмотренных выше марковских случайных процессов не зависят от первого индекса. Общая теория цепей Маркова позволяет для таких процессов построить новую цепь Маркова с гораздо меньшим числом состояний, называемую укрупненной [10]. Любое состояние (j) такой цепи, за исключением начального, содержит все состояния (ij) исходного процесса с различными значениями i от 1 до m . Переходные вероятности укрупненных цепей, отвечающих процессам движения по функциональным группам и мономерным звеньям, будут, соответственно, следующими:

$$\begin{aligned} v\{(l) | (j)\} &= \sum_i H_{li} L_{ii} A_i^0 / A_l^0, \quad v_n\{(l) | (i)\} = H_{li} (1-p_i) / A_l^0 \\ \tilde{v}\{(l) | (j)\} &= \sum_i L_{li} H_{ii}, \quad \tilde{v}_n\{(l) | (0)\} = 1 - p_l \end{aligned} \quad (12)$$

Начальные состояния исходной цепи Маркова при ее укрупнении не меняются.

Таким образом, формулы (9)–(12) с помощью уравнений (2) дают возможность связать параметры того или иного марковского случайного процесса условного движения вдоль полимерных цепей, полученных при равновесной линейной сополиконденсации, с мономерным составом системы и константами равновесия реакций, протекающих без эффекта замещения. С другой стороны, математический аппарат теории марковских процессов позволяет по известным параметрам соответствующих цепей Маркова определить все необходимые статистические характеристики сополимера, в том числе его распределение по размерам и составу, а также относительные доли любых последовательностей мономерных звеньев в макромолекулах, т. е. строение сополимера. Подробности таких расчетов изложены в работах [3, 4, 12–16].

В работе [3] было показано, что продукты линейной необратимой сополиконденсации мономеров с независимыми группами также можно описать с помощью марковского случайного процесса. Параметры его совпадают с полученными нами переходными вероятностями (12) укрупненной цепи, соответствующей процессу условного движения по мономерным звеньям. Поскольку связь между величинами L_{ij} и концентрациями Q_{ij} в уравнении (9) полностью совпадает с аналогичной зависимостью, полученной в работе [3] для необратимой сополиконденсации, то все статистические характеристики, рассчитанные там для последнего процесса, могут быть вычислены и для равновесной сополиконденсации по тем же самым формулам. Только значения L_{ij} будут теперь определяться не из решения кинетических уравнений, а по формулам (9), в которых конверсии p_i находятся с помощью системы алгебраических уравнений (2). Следует отметить, что такой же вывод справедлив и для произвольной обратимой (неравновесной) сополиконденсации мономеров с независимыми группами, продукты которой также описываются цепью Маркова с переходными вероятностями (12). Однако зависимости концентраций связей Q_{ij} , а следовательно, и L_{ij} от времени в общем случае должны быть определены из решения соответствующих кинетических уравнений с учетом обратимости элементарных реакций.

Хотя по известным значениям параметров любой марковской цепи можно вычислить необходимые статистические характеристики сополимера, однако при расчете конкретных поликонденсационных систем следует выбирать тот случайный процесс движения вдоль макромолекул,

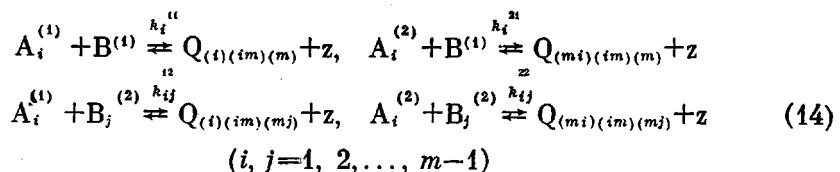
который описывается цепью Маркова с наименьшим числом состояний. Например, для равновесной интерсополиконденсации удобно рассмотреть случайный процесс движения по элементарным звеньям, каждое из которых содержит два мономерных звена – сомономера и интермономера. Любое состояние (i) такого процесса полностью определяется типом входящего в его состав сомономера. Переходные вероятности

$$v\{(i) | (j)\} = v_{ij} = 2\alpha, \quad (13)$$

между невозвратными состояниями рассматриваемого случайного процесса не зависят от первого индекса, так что данный процесс является нуль-марковским [12], т. е. соответствует последовательности независимых испытаний Бернулли, а описываемый им сополимер – полностью статистический. Отсюда следует, в частности, что при интерсополиконденсации без эффекта замещения невозможно получить высокомолекулярный продукт, имеющий крупноблочную структуру, причем строение полимерных цепей здесь не зависит от констант равновесия k , и полностью определяются мольными долями α_i сомономеров. В случае интербиполиконденсации коэффициент микрогетерогенности $K_m=1$, а дисперсия композиционного распределения [4] $D/\bar{P}_N=4\alpha_1\alpha_2/P_N$, так что при одном и том же значении P_N наибольшая неоднородность сополимера по составу будет при $\alpha_1=\alpha_2$. Эти выводы могут не выполняться для других процессов сополиконденсации, например в случае биполиконденсации двух аминокислот, когда сополимер описывается марковской цепью первого порядка.

Перейдем теперь к описанию равновесной сополиконденсации с эффектом замещения. В работе [9] на примере гетерополиконденсации были рассмотрены модели эффекта замещения различных порядков. Так, при эффекте замещения первого порядка в равновесии принимается, что свободная энергия любой функциональной группы (как концевой, так и внутренней) зависит от типов только ближайших к ней соседних групп, а при эффекте замещения второго порядка – от типов двух ближайших групп с каждой стороны и т. д. Исходя из принципа детального равновесия можно показать, что равновесная сополиконденсация произвольной мономерной смеси также может быть описана с помощью некоторой марковской цепи, но не обязательно первого (или нулевого) порядка. В общем случае оказывается, что любая конкретная система, удовлетворяющая условиям модели эффекта замещения порядка ρ , описывается марковской цепью порядка $\rho+q$, где q равно единице или нулю и соответствует порядку цепи Маркова, описывающей выбранный условный случайный процесс для рассматриваемой системы мономеров в отсутствие эффекта замещения. Используя уравнения закона действующих масс для определенных элементарных реакций, по известным термодинамическим параметрам системы, например константам равновесия элементарных реакций, можно всегда вычислить параметры соответствующего марковского процесса и, следовательно, рассчитать любые статистические характеристики сополимеров. Заметим, что аналогичный расчет продуктов неравновесной сополиконденсации проведен лишь для отдельных систем [4].

Приведем в качестве иллюстрации результаты, относящиеся к равновесной интерсополиконденсации, которая описывается моделью эффекта замещения первого порядка. Поскольку теперь функциональные группы необходимо различать в зависимости от типов ближайших к ним соседних групп, то кинетическая схема элементарных реакций процесса запишется в виде



Здесь для удобства мы обозначили концевые группы сомономеров буквой А, а интермономера — буквой В. Индекс 1 сверху означает, что данная группа принадлежит мономеру, а индекс 2 — полимеру. Нижний индекс у концевой группы сомономера показывает ее тип (или, что то же самое, тип содержащего ее сомономера), а у группы интермономера — тип сомономера, с функциональной группой которого прореагировала ее соседка по мономерному звену. Обозначения внутренних функциональных групп понятны из схемы (14). В этой же схеме указаны константы равновесия соответствующих реакций. Из общей теории, развитой в работе [9], следует, что при расчете любой равновесной поликонденсационной системы достаточно ограничиться реакциями, в которых хотя бы одним из компонентов является мономер. Поэтому последнюю из реакций (14) с константой $k_{ij}^{22}=k_{ij}^{12}k_i^{21}/k_i^{11}$ можно исключить из рассмотрения. Кроме того, из основного свойства равновесных реакций [9] вытекают также равенства $k_{ij}^{12}k_j^{11}=k_{ji}^{12}k_i^{11}$.

Уравнения закона действующих масс для реакций (14) и стехиометрические условия позволяют выразить концентрации внутренних функциональных групп через концентрации концевых, а для последних приводят к следующей замкнутой системе алгебраических уравнений:

$$\begin{aligned} A_i^{(1)} \left(k_i^{11}B^{(1)} + \sum_j k_{ij}^{12}B_j^{(2)} \right) &= zA_i^{(2)}; \quad B^{(1)}(k_i^{11}A_i^{(1)} + k_i^{21}A_i^{(2)}) = zB_i^{(2)} \\ k_i^{11}(A_i^{(1)})^2 + k_i^{21}(A_i^{(2)})^2 &= 2k_i^{11}A_i^{(1)}(\alpha_i - A_i^{(2)}), \\ \sum_i (2\alpha_i + B_i^{(2)} - A_i^{(1)} - A_i^{(2)}) &= 2\alpha - B^{(1)} \end{aligned} \quad (15)$$

Решения уравнений (15) даже для процессов интербиполиконденсации ($m=3$) зависят от семи независимых констант равновесия, что затрудняет обработку экспериментальных данных на основе схемы (14). Поэтому для практики представляет интерес рассмотрение упрощенных моделей. Если функциональные группы у интеркомпонента можно считать независимыми, то $k_{ij}^{12}=k_i^{11}$, и число констант для такого процесса уменьшается до четырех. Конверсии групп всех типов в этой модели просто выражаются через конверсию $p_m=p$ групп интермономера, которая определяется из решения уравнения

$$p = 2(1-p) \sum_i \frac{k_i^{11}\alpha_i[2k_i^{21}\alpha(1-p) + 2\alpha p - z_0]}{(2\alpha p - z_0)^2 + 4k_i^{11}\alpha(2\alpha p - z_0)(1-p) + 4k_i^{11}k_i^{21}\alpha^2(1-p)^2}$$

В случае, когда независимыми являются группы сомономеров, выполняется соотношение $k_i^{11}=k_i^{21}$. Следовательно, число независимых констант равновесия при $m=3$ равно пяти, а общая система (15) сводится к системе уравнений для конверсий

$$\begin{aligned} zp_i \left[z + 2 \sum_j k_j^{11}\alpha_j(1-p_j) \right] &= \\ = 2\alpha(1-p_i)(1-p) \left[z k_i^{11} + 2 \sum_j k_j^{11}k_{ij}^{12}\alpha_j(1-p_j) \right] \\ z = 2\alpha p - z_0 &= 2 \sum_i \alpha_i p_i - z_0 \end{aligned}$$

При вычислении средней степени поликонденсации высокомолекулярного продукта, который получается только при стехиометрической смеси мономеров, можно пользоваться равенством $P_N=1/\sum A_i^{(2)} \gg 1$, причем для $A_i^{(2)}$ справедлива следующая система уравнений:

$$\sum_j k_j^{21} A_j^{(2)} \left(2k_i^{11} \alpha_i z - k_i^{21} k_{ij}^{12} A_i^{(2)} \sum_l A_l^{(2)} \right) = 0, \quad i=1, 2, \dots, m-1$$

Пользуясь тем же методом, что и при выводе формулы (4), в случае интерсополиконденсации с участием интермономера с независимыми группами для P_N получаем выражение, совпадающее с уравнением (4), если k_i заменить на k_i^{21} .

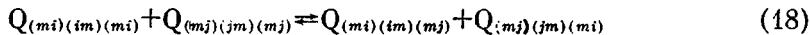
Случайный процесс движения по элементарным звеньям продуктов интерсополиконденсации в модели эффекта замещения первого порядка в общем случае описывается цепью Маркова первого порядка, параметры которой могут быть определены с помощью разработанных выше методов. Наибольший интерес представляет случай полимерных цепей, соответствующий полным конверсиям всех функциональных групп и, следовательно, стехиометрическому составу исходной мономерной смеси ($\alpha=0,5$). Вероятностями перехода в поглощающее состояние (т. е. возможностью выхода за пределы макромолекулы) можно при этом пренебречь, так что марковский процесс полностью задается матрицей переходных вероятностей между невозвратными состояниями v_{ij} [10]. Эти последние при $i \neq j$ определяются соотношениями

$$v_{ij} = \left(\frac{\alpha_j}{\alpha_i} k_{ij}^0 v_{ii} v_{jj} \right)^{1/2}; \quad k_{ij}^0 = \frac{k_{ij}^{12} k_{ji}^{12}}{k_{ii}^{12} k_{jj}^{12}}, \quad (16)$$

а диагональные элементы v_{ii} находятся из решения системы алгебраических уравнений

$$(\alpha_i/v_{ii})^{1/2} = \sum_j (\alpha_j k_{ij}^0 v_{jj})^{1/2} \quad (17)$$

Для выяснения физического смысла параметров k_{ij}^0 рассмотрим обменную элементарную реакцию

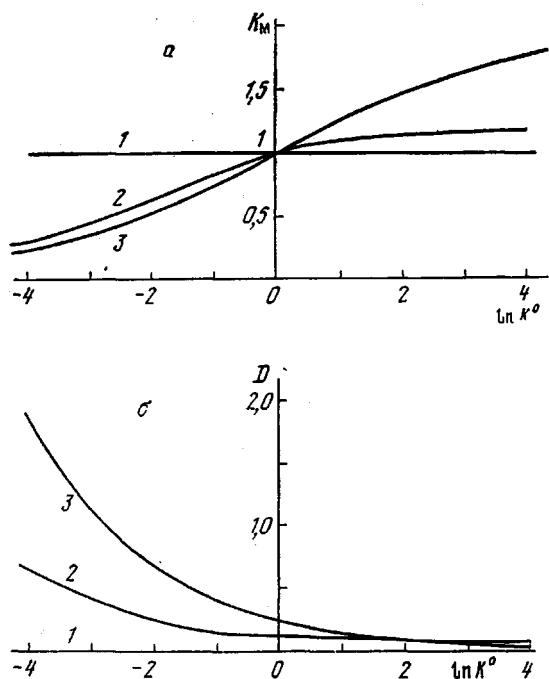


Используя основное свойство равновесных реакций [9], можно показать, что k_{ij}^0 — константа равновесия реакции (18), причем в отсутствие эффекта замещения она равна единице. Если эффект замещения имеет место только для функциональных групп сомономеров, то $k_{ij}^0=1$ и из уравнений (16) и (17) опять следует выражение (13) для v_{ij} . Следовательно, наличие эффекта замещения только у функциональных групп сомономеров не влияет на микроструктуру и композиционную неоднородность образующегося сополимера, который остается полностью статистическим, как и в отсутствие этого эффекта.

В общем случае при $m > 3$ система (17) решается только численно и лишь для процессов интербиполиконденсации она имеет аналитическое решение, приводящее к следующим выражениям:

$$K_m = v_{12} + v_{21} = \frac{2}{1 + (1 - \xi + \xi/k^0)^{1/2}}, \quad \frac{D}{P_N} = \frac{v_{12} v_{21} (v_{11} + v_{22})}{(v_{12} + v_{21})^3 P_N} = \\ = \xi (2 - K_m) / 4 K_m P_N, \quad k^0 = k_{12}^0 = k_{21}^0; \quad \xi = 16 \alpha_1 \alpha_2; \quad \alpha_1 + \alpha_2 = 0,5 \quad (19)$$

Из рисунка видно, что чем значительнее эффект замещения, тем больше отличие образующегося сополимера от полностью статистического ($K_m=1$): при $k^0 < 1$ появляется тенденция к блочному строению и увели-



Зависимости коэффициента микрогетерогенности сополимера K_m (а) и параметра D (б) в уравнении (19) от $\ln k^0$ при значениях $\xi=16\alpha_1\alpha_2$: 0 (1), $1/2$ (2) и 1 (3)

чиваются композиционная неоднородность сополимера, а при $k^0 > 1$, наоборот, сополимер становится чередующимся, а его композиционная неоднородность падает. При этом максимальные отличия наблюдаются при $\alpha_1=\alpha_2=1/4$ ($\xi=1$). Отметим, что формула (19) описывает микроструктуру классической одномерной цепочки Изинга [17]. К аналогичному результату приводят процессы бинарной сополимеризации по концевой модели. Поэтому микроструктура продуктов этих процессов также может быть описана с помощью формулы (19) при надлежащем выборе константы k^0 .

Поступила в редакцию
20 X 1977

ЛИТЕРАТУРА

1. Т. М. Гриценко, Докл. АН СССР, 215, 1121, 1974.
2. Т. М. Gritsenko, J. Macromolec. Sci., A9, 357, 373, 1975.
3. С. И. Кучанов, Докл. АН СССР, 229, 135, 1976.
4. С. И. Кучанов, Высокомолек. соед., A18, 1878, 1976.
5. В. А. Васнецов, С. И. Кучанов, Успехи химии, 42, 2194, 1973.
6. H. Sawada, J. Polymer Sci., B1, 659, 1963.
7. H. Sawada, J. Polymer Sci., B2, 507, 1964.
8. A. M. Kotliar, J. Polymer Sci., Polymer Chem. Ed., 13, 973, 1975.
9. Е. Б. Брун, С. И. Кучанов, Высокомолек. соед., A21, 691, 1979.
10. Дж. Кемени, Дж. Снелл, Конечные цепи Маркова, «Наука», 1970.
11. Markov Chains and Monte Carlo Calculation in Polymer Science, ed. by Lowry G. C., N. Y., 1970.
12. Н. А. Платэ, А. Д. Литманович, О. В. Ноа, Макромолекулярные реакции, «Химия», 1977, гл. 2 и 3.
13. E. P. Price, J. Chem. Phys., 36, 209, 1962.
14. K. Ito, Y. Yamashita, J. Polymer Sci., A3, 2165, 1965.
15. J. Hijmans, Physica, 29, 1, 1963.
16. L. Peller, J. Chem. Phys., 43, 2355, 1965.
17. E. W. Montroll, J. Chem. Phys., 10, 61, 1942.

TO THE THEORY OF EQUILIBRIUM COPOLYCONDENSATION

Kuchanov S. I., Brun E. B.

Summary

A calculation is made of the processes of arbitrary equilibrium copolycondensation of monomers with both the independent and dependent functional groups. It is proved that the microstructure of the products of any such a process can be described by a certain Markovian chain. A method of obtaining the dependence of the parameters of this chain on the equilibrium constants and the initial monomeric mixture composition is shown. It allows in a standard manner to calculate the necessary statistical characteristics of copolymers, such as their molecular mass, composition, structure and the distribution of molecules according to their dimension and composition.
