

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Том (A) XXIV

№ 10

1982

УДК 541.64:542.954

УЧЕТ ЦИКЛООБРАЗОВАНИЯ В ТЕОРИИ РАВНОВЕСНОЙ РАЗВЕТВЛЕННОЙ ПОЛИКОНДЕНСАЦИИ

Кучанов С. И., Королев С. В., Слинько М. Г.

Исходя из общих термодинамических принципов найдено весовое распределение продуктов равновесной разветвленной гомополиконденсации по количеству в них циклических фрагментов различного размера. Использованный для этой цели аппарат теории ветвящихся случайных процессов, интерпретирующий моноциклические молекулы как частицы особого типа, предполагает малость доли внутримолекулярных реакций вплоть до точки гелеобразования. Вероятностные характеристики вспомогательного ветвящегося процесса выражены через термодинамические параметры системы. Сформулирован общий алгоритм, позволяющий проводить подобные расчеты в рамках той же модели для поликонденсации произвольной мономерной смеси. Применение этого алгоритма показано на конкретном примере гетерополиконденсации двух мономеров произвольной функциональности.

Классическая теория поликонденсационных процессов, берущая свое начало с основополагающих работ Флори [1] и Штокмайера [2], предполагает полное отсутствие внутримолекулярных реакций вплоть до точки гелеобразования. При этом все макромолекулы конечных размеров имеют древообразную конфигурацию и не содержат циклических фрагментов. Конфигурационная статистика таких идеальных систем может быть полностью описана с помощью теории ветвящихся случайных процессов, что строго доказано как для равновесного, так и для неравновесного режимов поликонденсации [3]. Однако существенным недостатком теории идеальной поликонденсации является то, что в ее рамках невозможно объяснить экспериментально наблюдаемую зависимость критической конверсии гелеобразования (гель-точки) от гибкости молекул полимера и его концентрации в растворе. Ясно, что подобные количественные корреляции могут быть получены лишь в теории, учитывающей циклообразование. Попытки построения такой теории предпринимались ранее в ряде работ, однако, как показывает их детальный критический анализ [4], они имеют либо полуэмпирический, либо умозрительный характер.

В настоящей работе исходя из общих термодинамических принципов описана конфигурационная статистика продуктов равновесной гомополиконденсации мономера RA' с произвольным числом f независимых функциональных групп А и более распространенной на практике гетерополиконденсации мономеров RA' , SB^* , а также приведен общий алгоритм такого расчета для произвольной мономерной смеси. Будем предполагать далее, что в системе до гель-точки могут образовываться только простые циклы, т. е. никакое мономерное звено в конечной макромолекуле не может входить более чем в один цикл¹. Такое приближение, количественный критерий применимости которого приведен ниже, будет, естественно, выполняться тем точнее, чем меньше будет вклад внутримолекулярных реакций по сравнению с межмолекулярными.

Конфигурации различных молекул можно описывать с различной степенью детализации, например с помощью ММР. Более детальным, хотя и не исчерпывающим, является описание с помощью распределения по количеству циклов. При этом каждой молекуле сопоставляется вектор $\mathbf{m} = \{m_0, m_1, m_2, \dots\}$, в котором компонента m_0 равна числу звеньев, не входящих в циклы, а компоненты m_n ($n=1, 2, \dots$) равны числу циклов

¹ При этом каждая связь также входит не более чем в один цикл, т. е. молекулярный граф является «кактусом»; обратное не всегда верно.

размера n в молекуле. Поскольку, согласно принципу детального равновесия, мы можем рассмотреть любой из возможных путей, приводящих к образованию таких молекул [3], выберем следующий двухстадийный путь. На первой стадии образуются изолированные моноциклические молекулы различного размера n , причем их концентрация в конце этой стадии равна N_n . Тогда концентрация оставшихся в виде мономеров звеньев будет равна $N_0 = N(1 - \omega_{\text{ц}})$, где N — общая концентрация мономерных звеньев, а $\omega_{\text{ц}}$ — весовая доля звеньев в циклах, равная деленной на N сумме по всем $n > 0$ величин nN_n . Функциональные группы, оставшиеся непрореагировавшими, назовем эффективными, их концентрация $N_s = fN_0 + (f-2)N\omega_{\text{ц}}$. На второй стадии из мономеров и моноциклических молекул происходит образование сложных молекул без появления новых циклов, что эквивалентно спшиванию цепей различной длины без циклобразования, если произвольную моноциклическую молекулу размера n отождествить с цепью длины n функциональности $(f-2)n$. Это позволяет применить для описания второй стадии теорию ветвящихся случайных процессов [5]. Как показано в работе [6], в качестве размножающихся частиц ветвящегося процесса удобно выбрать функциональные группы (в данном случае эффективные группы), которым будем сопоставлять в вероятностной производящей функции переменную y . Поскольку мы ищем распределение молекул по числу в них циклов различного размера n , для учета этих циклов введем переменные («счетчики») s_n ($n = -1, 2, \dots$). Переменная s_0 вводится для подсчета звеньев, не входящих в циклы. Производящая функция числа потомков одной эффективной группы будет

$$F(y, s) = 1 - \alpha + \alpha \left[\beta_0 s_0 y^{f-1} + \sum_{n=1}^{\infty} \beta_n s_n y^{(f-2)n-1} \right] \quad (1)$$

Здесь α — доля прореагировавших среди всех эффективных групп, а компоненты β_n бесконечномерного вектора β имеют смысл вероятности произвольно выбранной такой группе принадлежать циклу размера n ($n = -1, 2, \dots$) или линейному трейлу, соединяющему циклы ($n=0$). Эти вероятности просто выражаются через весовые доли d_n звеньев, входящих в соответствующие фрагменты

$$d_0 = N_0/N = 1 - \omega_{\text{ц}} \quad d_n = nN_n/N$$

$$\beta_0 = \frac{fN_0}{N_s} = \frac{fd_0}{f-2+2d_0}, \quad \beta_n = \frac{(f-2)nN_n}{N_s} = \frac{(f-2)d_n}{f-2+2d_0}, \quad n > 0 \quad (2)$$

Обратно при $f > 2$ вектор $\mathbf{d} = \{d_0, d_1, d_2, \dots\}$ легко восстанавливается по вектору β , что позволяет в этом случае использовать тот или иной из соображений удобства. Производящая функция (1) и вектор \mathbf{d} , задающий распределение частиц в пулевом поколении, полностью определяют ветвящийся процесс и топологию образующихся молекул. В частности, производящая функция G искомого весового распределения по количеству циклов $f_w\{\mathbf{m}\}$ есть

$$G(s) = d_0 s_0 u^f + \sum_{n=1}^{\infty} d_n s_n u^{(f-2)n}, \quad u(s) = F(u, s) \quad (3)$$

Производящая функция для ММР получается из формулы (3), если заменить s_0 на s , а s_n на s^n ($n > 0$) в соответствии с числом звеньев в циклах различного размера.

Введение переменных $u_0 = s_0 u^{f-1}$, $u_n = s_n u^{(f-2)n-1}$ ($n > 0$) приводит формулы (1), (3) к каноническому виду [7], позволяющему применить к функции G разложение Лагранжа по степеням s_0, s_1, s_2, \dots . Возникающий при этом бесконечный определитель вычисляется методом математиче-

ской индукции. В результате получим

$$f_w\{m\} = (f-2+2d_0) \frac{(m_0+\sigma_1)[(f-1)m_0+(f-2)\sigma_1-\sigma_0]!}{[(f-2)m_0+(f-2)\sigma_1-2\sigma_0+2]!} \times \\ \times \alpha^{m_0+\sigma_0-1} (1-\alpha)^{(f-2)m_0+(f-2)\sigma_1-2\sigma_0+2} \prod_{n=0}^{\infty} \frac{(\beta_n)^{m_n}}{m_n!} \\ \sigma_0 = \sum_{n=1}^{\infty} m_n \quad \sigma_1 = \sum_{n=1}^{\infty} nm_n \quad (4)$$

Весовую долю l -меров можно получить суммированием выражения (4) по всем m таким, что $m_0+\sigma_1=l$. Распределение (4), естественно, самосогласовано в том смысле, что усредненное по нему значение доли звеньев в молекуле, входящих в циклы размера n и в линейные трейлы, равно d_n и d_0 соответственно.

Формула, аналогичная выражению (4), была ранее получена Хоэвым [8] путем умозрительных рассуждений с использованием прямого комбинаторного метода, однако он не смог связать входящие в выражение (4) вероятностные параметры α , d с определяющими термодинамическими параметрами системы. Более того, автор нигде не оговаривает, что это распределение описывает продукты равновесной поликонденсации, предполагая, по-видимому, справедливость формулы (4) и в случае неравновесного процесса. Однако уже в частном случае $f=2$ это предположение неверно. К тому же введенный им эмпирический параметр, называемый «константой вероятности образования цикла», не имеет даже в равновесной поликонденсации никакого физико-химического смысла.

Дальнейшая задача состоит в том, чтобы выразить вероятностные параметры α , d через количество отведенного побочного продукта реакции z_{ot}/N , отнесенное к одному мономерному звену, их концентрацию \bar{N} и термодинамические параметры. Предположив выполнимость принципа Флори к межмолекулярным реакциям, в качестве таких независимых параметров выберем константу равновесия k элементарной реакции конденсации между функциональными группами разных молекул и набор равновесных констант циклизации K_n ($n=1, 2, \dots$). Из ветвящегося процесса и из термодинамического рассмотрения выразим независимо концентрации $\tilde{c}(n)$ моноциклических молекул размера n и концентрации $c(n)$ линейных молекул длины n , а затем приравняем их. При сравнении выражений для $\tilde{c}(n)$ мы выразим d_1, d_2, \dots через α, d_0 и некоторую вспомогательную переменную v . Последние три величины определяют из двух соотношений, получаемых при сравнении выражений для $c(n)$, а также с использованием условия нормировки

$$\sum_{n=0}^{\infty} d_n = 1 \quad (5)$$

Согласно принципу детального равновесия, мы вправе рассмотреть любые возможные реакции, приводящие к образованию линейных и моноциклических молекул, например реакцию роста линейной цепи и реакцию ее распада на циклическую и линейную меньшей длины. Законы действующих масс этих реакций

$$\frac{c(m+n)z}{c(m)c(n)} = 2(f-1)^2k, \quad \frac{c(m)\tilde{c}(n)}{c(m+n)} = K_n, \quad (6)$$

где z — концентрация побочного продукта реакции, связанная с конверсией p и z_{ot} стехиометрическим соотношением

$$pjN = 2(z + z_{ot}) \quad (7)$$

В свою очередь p выражается через α и d_0 формулой

$$pf = \alpha(f-2+2d_0) + 2(1-d_0), \quad (8)$$

получающейся из стехиометрического соотношения

$$pfN = \alpha f N_0 + [\alpha(f-2) + 2] \sum n N_n$$

Множитель $2(f-1)^2$ в уравнении (6) связан с тем, что образование $(m+n)$ -мера возможно при реакции любой из $2(f-1)$ концевых групп m -мера с любой из $2(f-1)$ концевых групп n -мера, а обратная реакция (распад $(m+n)$ -мера) возможна двумя способами.

Решения уравнений (6) имеют вид

$$c(n) = zv^n / 2(f-1)^2 k \quad \tilde{c}(n) = K_n v^n, \quad (9)$$

где v — некоторый вспомогательный параметр. С другой стороны, из формулы (4) получаем

$$\tilde{c}(n) = \frac{N}{n} f_w \{e_n\} = \frac{N}{n} d_n (1-\alpha)^{(f-2)n}, \quad n > 0, \quad (10)$$

где e_n — вектор, имеющий единичную n -ю и нулевые остальные компоненты. Сравнивая уравнения (9) и (10), находим

$$d_n = \frac{nK_n}{N} \left[\frac{v}{(1-\alpha)^{f-2}} \right]^n, \quad n > 0 \quad (11)$$

Формула (4) позволяет найти не исходную концентрацию $c(n)$ линейных n -меров, а только концентрацию $\tilde{c}(n)$ всех древовидных n -меров

$$\tilde{c}(n) = \frac{N}{n} f_w \{ne_0\} = N(f-2+2d_0) \frac{[(f-1)n]! \alpha^{n-1} (1-\alpha)^{(f-2)n+2}}{n! [(f-2)n+2]!} \beta_0^n \quad (12)$$

Для вычисления $c(n)$ воспользуемся формулами, выражающими долю линейных n -меров среди всех древовидных [3]

$$\frac{c(n)}{\tilde{c}(n)} = \frac{n! [(f-1)!]^n [(f-2)n+2]!}{[(f-1)n]! \mathcal{S}_{n, \text{лнн}}}, \quad (13)$$

и алгоритмом, позволяющим найти число изоморфов [3] (на языке теории графов — порядок группы автоморфизмов) произвольного дерева [9]. Так, число изоморфов $\mathcal{S}_{n, \text{лнн}}$ линейного n -мера определяется соотношением

$$\mathcal{S}_{n, \text{лнн}} = 2[(f-1)!]^2 [(f-2)!]^{n-2} \quad (14)$$

Сравнивая с уравнениями (9) получающиеся из уравнений (12)–(14) $c(n)$, находим

$$v = \frac{f(f-1)\alpha(1-\alpha)^{f-2}d_0}{f-2+2d_0}, \quad z = \frac{Nk(f-2+2d_0)(1-\alpha)^2}{\alpha} \quad (15)$$

Это позволяет с учетом уравнений (7), (8) выразить d_0 (и в силу уравнений (15) v) через α

$$d_0 = \frac{2\alpha(1-z_{\text{ор}}/N) - (f-2)[2(1-\alpha)^2 k - \alpha^2]}{2(1-\alpha)[\alpha + 2k(1-\alpha)]} \quad (16)$$

Наконец, α определяется из условия нормировки (5), которое после подстановки d_n в выражение (11) с учетом уравнений (15), (16) примет вид

$$\frac{1}{N} \sum_{n=1}^{\infty} n K_n \delta^n = \frac{2\alpha z_{\text{ор}}/N + f[2(1-\alpha)^2 k - \alpha^2]}{2(1-\alpha)[\alpha + 2k(1-\alpha)]}, \quad \delta = \frac{\alpha f(f-1) d_0}{f-2+2d_0} = \alpha(f-1) \beta_0 \quad (17)$$

Как показывает анализ этого уравнения, существует некоторое критическое значение $k_{\text{кр}}$

$$k_{\text{кр}} = [f-2(f-1)z_{\text{ор}}/N]/2f(f-2)^2,$$

такое, что при $k \leq k_{kp}$ единственное решение α существует при всех N , а при $k > k_{kp}$ лишь при $N < N_{kp}(k, z_{ot}/N)$. Однако оказывается, что при подходе к $N_{kp}(k, z_{ot}/N)$ по любому пути в пространстве параметров система обязательно попадает в область гелеобразования. В этой области, как известно [3, 10], формулы теории ветвящихся процессов в виде уравнений (1) и (3) неприменимы и требуют определенной модификации выражений для вероятностей α и d .

Рассмотрим два важных частных случая. При $f=2$ из уравнений (2) следует $\beta_0=1$, а уравнение (17) при этом является обобщением на случай открытой системы и произвольных K_n аналогичного уравнения, приведенного в работе [3], которое может быть получено из результатов работы [11]. При произвольных f с запрещенным циклообразованием (все $K_n=0$) из уравнений (5), (8), (11) следует $d_0=1$, $p=\alpha$, а формулы (1), (3) переходят в известные формулы, полученные Гордоном [12].

Для данного полимера с определенным значением набора констант циклизации K_n конфигурационная статистика, характеризуемая распределением (4), описывается всего двумя независимыми статистическими параметрами α и d_0 (или при $f>2$ эквивалентными им α и β_0), поскольку остальные d_n (остальные β_n) задаются соотношениями

$$d_n = (1-d_0) n K_n \delta^n / \sum n K_n \delta^n, \quad \beta_n = (1-\beta_0) n K_n \delta^n / \sum n K_n \delta^n, \quad (18)$$

получающимися из уравнений (2), (5), (11). Значения α и d_0 определяются с помощью уравнений (16), (17) тремя безразмерными параметрами системы $k, z_{ot}/N, \varepsilon=c/fN$, где $c=f \sum n K_n$ имеет смысл максимальной эффективной локальной концентрации в окрестности некоторой функциональной группы всех остальных групп той же макромолекулы [4]. Очевидно, что по мере уменьшения ε доля внутримолекулярных реакций падает, а случай $\varepsilon=0$ соответствует модели идеальной поликонденсации. В этой модели $d_0=1$ и соотношения (16), (17) становятся идентичными, в результате чего конфигурационная статистика описывается единственным параметром $p=\alpha$. Подчеркнем, что вместо α и d_0 для описания продуктов реакции может быть выбрана любая другая пара независимых статистических параметров, например p и средневесовой размер цикла

$$P_w = \sum n^2 N_n / \sum n N_n = \sum n^2 K_n \delta^n / \sum n K_n \delta^n$$

Следует отметить, что одинаковые в смысле конфигурационной статистики продукты реакции могут получаться на некотором множестве наборов определяющих параметров $k, z_{ot}/N, \varepsilon$, если у них совпадают пары независимых статистических параметров. Так, для произвольного распределения по количеству циклов (4), задаваемого значениями α и d_0 , уравнения (16), (17) определяют в качестве такого множества некоторую линию в пространстве переменных $k, z_{ot}/N, \varepsilon$.

Проведенный выше на простом примере расчет конфигурационной статистики полимера может быть обобщен на поликонденсацию мономерной смеси произвольного состава. Ввиду их громоздкости мы не будем приводить здесь общих формул, а ограничимся детальным описанием алгоритма такого расчета в рамках сделанных ранее предположений о наличии в макромолекулах только простых циклов и о применимости принципа Флори по отношению к межмолекулярным реакциям. Как и в первой части статьи, будем, согласно принципу детального баланса, условно рассматривать образование макромолекул в две стадии. На первой из них образуем моноциклические молекулы, которые на второй стадии сшиваются с оставшимися мономерами без образования новых циклов. Поскольку при описании второй стадии с помощью формализма теории ветвящихся процессов моноциклы рассматриваются как элементарные структурные единицы, подвергающиеся последующему сшиванию, в начале второй стадии сле-

дует задать весовые функции распределения звеньев разных типов R_v , входящих в такие единицы. Последние различаются вектором \mathbf{l} , компоненты l_v которого равны числу звеньев R_v в них, и количествами свободных функциональных групп A_i разных типов. Эквивалентным способом идентификации моноциклов является задание вектора \mathbf{l} и матрицы связей \mathbf{B} с элементами $b_{ij} = b_{ji}$, равными числу внутримолекулярных связей, образовавшихся в ходе элементарной реакции между группами A_i и A_j . Для задания ветвящегося процесса следует еще определить доли α_{ij} эффективных функциональных групп A_i , прореагировавших с группами A_j , а также функций распределения эффективных групп разного типа по элементарным структурным единицам, присутствующим в начале второй стадии. Эти распределения с помощью стехиометрических соотношений выражаются через введенные выше аналогичные распределения звеньев. По известным значениям упомянутых статистических параметров можно с помощью общего алгоритма, предложенного в работах [6, 13], построить соответствующий ветвящийся процесс, который будет описывать конфигурационную статистику продуктов поликонденсации произвольной мономерной смеси.

Для того чтобы выразить вероятностные параметры ветвящегося процесса через термодинамические и стехиометрические величины, следует вычислить концентрации $\bar{c}(\mathbf{l}, \mathbf{B})$ и $\bar{c}(\mathbf{l}, \mathbf{B})$ различных древовидных и моноциклических молекул типа $\{\mathbf{l}, \mathbf{B}\}$ непосредственно из термодинамического рассмотрения и сравнить их с аналогичными концентрациями, полученными с помощью ветвящегося процесса. Поскольку мы проводим сравнение концентраций древовидных молекул, а не линейных, как в случае гомополиконденсации, удобнее рассматривать термодинамику полимолекулярной реакции образования q -го древовидного $\{\mathbf{l}, \mathbf{B}\}$ -изомера из мономеров (концентрации которых обозначим M_v), а не бимолекулярную реакцию роста полимерной цепи. Уравнение закона действующих масс такой полимолекулярной реакции имеет вид

$$\frac{c(\mathbf{l}, \mathbf{B}; q) \prod_{i < j} (z_{ij})^{b_{ij}}}{\prod_v M_v^{l_v}} = \exp \left\{ -\frac{\Delta F(\mathbf{l}, \mathbf{B}; q)}{RT} \right\}, \quad (19)$$

где $\Delta F(\mathbf{l}, \mathbf{B}; q)$ — изменение свободной энергии в результате этой реакции, T — абсолютная температура, R — универсальная газовая постоянная, а z_{ij} — концентрации побочных продуктов элементарных реакций конденсации групп A_i и A_j . Величина $\Delta F(\mathbf{l}, \mathbf{B}; q)$ представляется в виде суммы энергий образования единичных связей типов ij (связанных простым образом с константами равновесия k_{ij} элементарных реакций конденсации групп A_i и A_j) и энтропийных слагаемых, учет которых позволяет [13] с помощью уравнения (19) найти

$$c(\mathbf{l}, \mathbf{B}; q) = \prod_v (M_v \mathcal{S}_{1v})^{l_v} \prod_{i < j} \left(\frac{k_{ij}}{z_{ij}} \right)^{b_{ij}} \frac{1}{\mathcal{S}(\mathbf{l}, \mathbf{B}; q)} \quad (20)$$

Здесь \mathcal{S}_{1v} и $\mathcal{S}(\mathbf{l}, \mathbf{B}; q)$ — числа изоморфов v -го мономера и q -го изомера $\{\mathbf{l}, \mathbf{B}\}$ -мера соответственно. Концентрация $\bar{c}(\mathbf{l}, \mathbf{B})$ равна сумме $c(\mathbf{l}, \mathbf{B}; q)$ по всем q . Возникающая при этом сумма величин $(\mathcal{S}(\mathbf{l}, \mathbf{B}; q))^{-1}$ находится следующим образом: выбирая в качестве корня молекулярного графа q -го изомера $\{\mathbf{l}, \mathbf{B}\}$ -мера всевозможные звенья R_v с общим числом f_v функциональных групп, получим $D(\mathbf{l}, \mathbf{B}; q)$ различных корневых упорядоченных деревьев [14]. Общее число $D(\mathbf{l}, \mathbf{B})$ различных таких деревьев с фиксированными \mathbf{l} и \mathbf{B} равно сумме $D(\mathbf{l}, \mathbf{B}; q)$ по всем q . Используя результат работы [14], получаем

$$\sum_q \frac{1}{\mathcal{S}(\mathbf{l}, \mathbf{B}; q)} = \frac{D(\mathbf{l}, \mathbf{B})}{\left(\sum_v l_v f_v \right) \prod_v [(f_v - 1)!]^{l_v}}$$

Перечисление корневых деревьев (т. е. нахождение $D(\mathbf{l}, \mathbf{B})$) является решенной задачей теории графов [15]. Рассмотрим теперь реакцию образования некоторого \tilde{q} -го изомера цикла типа $\{\mathbf{l}, \mathbf{B}\}$ при распаде соответствующей линейной молекулы на моноциклическую и линейную меньшей длины. Методом, аналогичным использованному в работе [11], можно показать, что независимо от выбора распадающейся цепочки найденная из закона действующих масс этой реакции концентрация моноциклов равна

$$\tilde{c}(\mathbf{l}, \mathbf{B}; \tilde{q}) = \frac{W(\mathbf{l}, \mathbf{B})}{\tilde{\mathcal{P}}(\mathbf{l}, \mathbf{B}; \tilde{q})} \prod_{\nu} (\mathbf{M}_{\nu} \mathcal{S}_{\nu})^{l_{\nu}} \prod_{i < j} \left(\frac{k_{ij}}{z_{ij}} \right)^{b_{ij}}, \quad (21)$$

где $\tilde{\mathcal{P}}(\mathbf{l}, \mathbf{B}; \tilde{q})$ — число изоморфов \tilde{q} -го изомера $\{\mathbf{l}, \mathbf{B}\}$ -цикла, а $W(\mathbf{l}, \mathbf{B})$ — дифференциальная функция распределения расстояния r между концами линейной цепочки типа $\{\mathbf{l}, \mathbf{B}\}$, взятая при значении $r=0$. Таким образом, общая концентрация $\tilde{c}(\mathbf{l}, \mathbf{B})$ моноциклических молекул с вектором состава \mathbf{l} и матрицей связей \mathbf{B} выражается через сумму по всем значениям \tilde{q} величин $(\tilde{\mathcal{P}}(\mathbf{l}, \mathbf{B}; \tilde{q}))^{-1}$. Для нахождения этой суммы заметим, что каждому \tilde{q} -му изомеру $\{\mathbf{l}, \mathbf{B}\}$ -цикла соответствует $R(\mathbf{l})/\tilde{\mathcal{P}}(\mathbf{l}, \mathbf{B}; \tilde{q})$ различных корневых циклов типа $\{\mathbf{l}, \mathbf{B}\}$, если в качестве корня выбирать всевозможные звенья цикла. Тогда искомая сумма равна деленному на $R(\mathbf{l}) = l[(f_1-2)!]^{l_1} \dots [(f_v-2)!]^{l_v} \dots$ числу различных корневых циклов типа $\{\mathbf{l}, \mathbf{B}\}$. Наконец, последнее равно числу различных линейных $\{\mathbf{l}, \mathbf{B}\}$ -цепочек, которое может быть найдено методами теории графов [15]. Соответствующие значения $\tilde{c}(\mathbf{l}, \mathbf{B})$, $\tilde{c}(\mathbf{l}, \mathbf{B})$ находят с помощью теории ветвящихся случайных процессов стандартным образом из производящей функции распределения по количеству циклов, при этом нет необходимости получать явную формулу для функции этого распределения.

Проиллюстрируем общий алгоритм расчетом часто встречающейся на практике гетерополиконденсации мономеров RA' и SB^e . Якобсон и Штокмайер [11] решили эту задачу только для линейных полимеров ($f=g=2$) в двух частных случаях: для эквимольного соотношения мономеров и для случая, когда функциональные группы одного типа полностью прореагировали. Пусть N , как и прежде, общая концентрация мономерных звеньев, α_R , $\alpha_S = 1 - \alpha_R$ — мольные доли мономеров RA' и SB^e . Поскольку взаимодействуют между собой только группы разного типа, образуются только циклы четного размера, содержащие равное количество звеньев обоих типов. Пусть N_n — концентрации циклов размера $2n$ в начале условной второй стадии. Тогда концентрации оставшихся в виде мономеров звеньев RA' , SB^e равны $N_{R,0} = N(\alpha_R - \omega_n/2)$, $N_{S,0} = N(\alpha_S - \omega_n/2)$, где ω_n — доля звеньев, входящих в циклы, равная сумме по всем $n > 0$ величин $2nN_n$. Концентрация $N_{A,n}$ эффективных групп типа A, а также вероятности $\beta_{A,n}$ произвольно выбранной такой группе принадлежать циклу размера $2n$ ($n > 0$) или линейному трейлу ($n=0$) просто выражаются через вероятности $d_{R,n}$ произвольно выбранному мономерному звену R принадлежать соответствующему фрагменту

$$d_{R,0} = N_{R,0}/N\alpha_R, \quad d_{R,n} = nN_n/N\alpha_R, \quad N_{A,0} = (f-2+2d_{R,0})N\alpha_R \quad (22)$$

$$\beta_{A,0} = f d_{R,0} / (f-2+2d_{R,0}), \quad \beta_{A,n} = (f-2)d_{R,n} / (f-2+2d_{R,0})$$

Соотношения для $N_{B,n}$, $\beta_{B,n}$ и $d_{B,n}$ получаются из уравнений (22) заменой индексов A, R и величин f , α_R на B, S, g, α_S . Обозначив α_A , α_B конверсии эффективных групп A, B, запишем производящие функции F_A , F_B числа потомков одной эффективной группы соответствующего типа и производящую функцию G весового распределения по количеству циклов

$$F_A(y, s) = 1 - \alpha_A + \alpha_A \left\{ \beta_{B,0} s y_B^{g-1} + \sum_{n=1}^{\infty} \beta_{B,n} s_n y_A^{(f-2)n} y_B^{(g-2)n-1} \right\} \quad (23)$$

$$F_B(y, s) = 1 - \alpha_B + \alpha_B \left\{ \beta_{A,0} s_R y_A^{f-1} + \sum_{n=1}^{\infty} \beta_{A,n} s_n y_A^{(f-2)n-1} y_B^{(g-2)n} \right\},$$

$$G(s) = \alpha_R d_{R,0} s_R u_A^f + \alpha_S d_{S,0} s_S u_B^g + \sum_{n=1}^{\infty} (\alpha_R d_{R,n} + \alpha_S d_{S,n}) s_n u_A^{(f-2)n} u_B^{(g-2)n},$$

$$u_A(s) = F_A(u, s), \quad u_B(s) = F_B(u, s)$$

Здесь переменные s_R, s_S соответствуют мономерным звеньям R, S, не входящим в циклы; s_n — циклам размера $2n$; y_A, y_B — эффективным группам A, B. При $g=2$ отсюда найдем весовую долю молекул с t_n циклами размера $2n$ и с m_R, m_S звеньями R, S, соединяющими их

$$\begin{aligned} f_w(m_R, m_S, t) = & \frac{Q_s(m_R + m_S + 2\sigma_1) [(f-1)m_R + (f-2)\sigma_1 - \sigma_0]!}{N[(f-1)m_R + (f-2)\sigma_1 - \sigma_0 - m_S + 1]![m_S - m_R - \sigma_0 + 1]!} \times \\ & \times \alpha_A^{m_S-1} \alpha_B^{m_R+\sigma_0-1} (1 - \alpha_A)^{(f-1)m_R + (f-2)\sigma_1 - \sigma_0 - m_S + 1} (1 - \alpha_B)^{m_S - m_R - \sigma_0 + 1} \times \\ & \times \frac{(\beta_{A,0})^{m_R}}{m_R!} \prod_{n=1}^{\infty} \frac{(\beta_{A,n})^{t_n}}{t_n!} \end{aligned}$$

$$\sigma_0 = \sum_{n=1}^{\infty} t_n, \quad \sigma_1 = \sum_{n=1}^{\infty} n t_n,$$

где Q_s обозначена концентрация связей, образовавшихся при взаимодействии эффективных групп, которая в общем случае $g \geq 2$ равна

$$(f-2+2d_{R,0})\alpha_R \alpha_A N = N_{A,0} \alpha_A = Q_s = N_{B,0} \alpha_B = (g-2+2d_{S,0})\alpha_S \alpha_B N \quad (24)$$

Производящая функция G позволяет найти концентрации моноциклических молекул размера $2n$

$$\tilde{c}(n, n) = (1 - \alpha_A)^{(f-2)n} (1 - \alpha_B)^{(g-2)n} N_n \quad (25)$$

и концентрации всех древовидных молекул с m звеньями R и n звеньями S

$$\begin{aligned} \tilde{c}(m, n) = & Q_s \frac{[(f-1)m]![(g-1)n]!}{[(f-1)m-n+1]![(g-1)n-m+1]!} \times \\ & \times \alpha_A^{n-1} \alpha_B^{m-1} (1 - \alpha_A)^{(f-1)m-n+1} (1 - \alpha_B)^{(g-1)n-m+1} \frac{\beta_{A,0}^m}{m!} \frac{\beta_{B,0}^n}{n!} \end{aligned} \quad (26)$$

С другой стороны, из формул (20), (21)

$$\begin{aligned} c(m, n; q) = & [M_R k!]^m [M_S g!]^n \left(\frac{k}{z} \right)^{2n-1} \frac{1}{\mathcal{P}(m, n; q)} \\ \tilde{c}(n, n) = & [M_R k!]^n [M_S g!]^n \left(\frac{k}{z} \right)^{2n} \frac{W(n, n)}{n[(f-2)!]^n [(g-2)!]^n}, \end{aligned} \quad (27)$$

где $\mathcal{P}(m, n; q)$ — число изоморфов q -го древовидного $\{m, n\}$ -изомера, M_R, M_S — концентрации соответствующих мономеров, а $W(n, n)$ — дифференциальная функция распределения расстояния r между концами линейной цепочки с n звеньями R и n звеньями S, взятая при значении $r=0$. Вычислив число $D(m, n)$ различных корневых упорядоченных $\{m, n\}$ -деревьев с чередующимися узлами, найдем концентрацию

$$\bar{c}(m, n) = \left[\frac{f M_R k}{z} \right]^m \left[\frac{g M_S k}{z} \right]^n z \frac{[(f-1)m]![(g-1)n]!}{k m! n! [(f-1)m-n+1]![(g-1)n-m+1]!} \quad (28)$$

Сравнивая формулы (26) и (28), получим

$$\frac{fM_Rk}{z} = \frac{\alpha_B(1-\alpha_A)^{f-1}\beta_{A,0}}{1-\alpha_B}, \quad \frac{gM_Sk}{z} = \frac{\alpha_A(1-\alpha_B)^{g-1}\beta_{B,0}}{1-\alpha_A}$$

$$Q_0 \frac{(1-\alpha_A)(1-\alpha_B)}{\alpha_A\alpha_B} = \frac{z}{k}, \quad (29)$$

что позволяет с помощью формул (22), (25), (27) определить $d_{R,n}$, $d_{S,n}$,

$$N\alpha_R d_{R,n} = N\alpha_S d_{S,n} = W(n, n)\delta^n, \quad (30)$$

$$\delta = \frac{fg(f-1)(g-1)\alpha_A\alpha_B d_{R,0} d_{S,0}}{(f-2+2d_{R,0})(g-2+2d_{S,0})}$$

Величины $d_{R,0}$, $d_{S,0}$ (и следовательно, δ) выражаются через α_A , α_B

$$d_{R,0} = \frac{\alpha_B(2\alpha_R - z_{ot}/N) - (f-2)\alpha_R[k(1-\alpha_A)(1-\alpha_B) - \alpha_A\alpha_B]}{2\alpha_R(1-\alpha_A)[\alpha_B + k(1-\alpha_B)]} \quad (31)$$

$$d_{S,0} = \frac{\alpha_A(2\alpha_S - z_{ot}/N) - (g-2)\alpha_S[k(1-\alpha_A)(1-\alpha_B) - \alpha_A\alpha_B]}{2\alpha_S(1-\alpha_B)[\alpha_A + k(1-\alpha_A)]}$$

с помощью формул (24), (29) и стехиометрических соотношений для конверсий p_A , p_B функциональных групп А, В

$$fp_A\alpha_R N = z + z_{ot} = gp_B\alpha_S N, \quad fp_A = \alpha_A(f-2+2d_{R,0}) + 2(1-d_{R,0}), \quad gp_B = \alpha_B(g-2+2d_{S,0}) + 2(1-d_{S,0})$$

Наконец, α_A и α_B определяются из условий нормировки

$$\sum_{n=0}^{\infty} d_{R,n} = 1 \quad \sum_{n=0}^{\infty} d_{S,n} = 1,$$

которые с учетом уравнений (30), (31) примут вид

$$\frac{1}{N} \sum_n W(n, n)\delta^n = \frac{\alpha_B z_{ot}/N + f\alpha_R[k(1-\alpha_A)(1-\alpha_B) - \alpha_A\alpha_B]}{2(1-\alpha_A)[\alpha_B + k(1-\alpha_B)]}$$

$$\frac{1}{N} \sum_n W(n, n)\delta^n = \frac{\alpha_A z_{ot}/N + g\alpha_S[k(1-\alpha_A)(1-\alpha_B) - \alpha_A\alpha_B]}{2(1-\alpha_B)[\alpha_A + k(1-\alpha_A)]}$$

Использование общего алгоритма, предложенного в настоящей работе, не вызывает принципиальных затруднений в проведении расчета конфигурационной статистики продуктов сополиконденсации произвольной смеси исходных мономеров.

Литература

1. Flory P. J. J. Amer. Chem. Soc., 1941, v. 63, № 11, p. 3083, 3091.
2. Stockmayer W. H. J. Chem. Phys., 1943, v. 11, № 2, p. 45.
3. Кучанов С. И. Методы кинетических расчетов в химии полимеров. М.: Химия, 1978. 367 с.
4. Кучанов С. И., Брун Е. Б. Успехи химии, 1979, т. 48, вып. 2, с. 297.
5. Dobson G. R., Gordon M. J. Chem. Phys., 1965, v. 43, № 2, p. 705.
6. Королев С. В., Кучанов С. И., Слинько М. Г. Докл. АН СССР, 1981, т. 258, № 5, с. 1157.
7. Good I. J. Proc. Cambridge Phil. Soc., 1960, v. 56, № 4, p. 367.
8. Noeue C. A. J. J. Polymer Sci., 1956, v. 21, № 1, p. 11.
9. Фейнберг В. З. Докл. АН БССР, 1969, т. 13, № 12, с. 1065.
10. Dobson G. R., Gordon M. J. Chem. Phys., 1964, v. 41, № 8, p. 2389.

11. Jacobson H., Stockmayer W. H. J. Chem. Phys., 1950, v. 18, № 12, p. 1600.
12. Gordon M. Proc. Roy. Soc. A, 1962, v. 268, № 1333, p. 240.
13. Королев С. В., Кучанов С. И., Слинько М. Г. Докл. АН СССР, 1982, т. 263, № 5, с. 633.
14. Gordon M., Temple W. B. J. Chem. Soc. A, 1970, № 5, p. 729.
15. Good I. J. Proc. Cambridge Phil. Soc., 1965, v. 61, № 2, p. 499.

Московский государственный
университет им. М. В. Ломоносова

Поступила в редакцию
22.VI.1981

Научно-исследовательский
Физико-химический институт
им. Л. Я. Карпова

CONSIDERATION OF CYCLES FORMATION IN THE THEORY OF EQUILIBRIUM BRANCHED POLYCONDENSATION

Kuchanov S. I., Korolev S. V., Slin'ko M. G.

Summary

On the basis of general thermodynamic principles the weight distribution of products of equilibrium branched homopolycondensation according the number of cyclic fragments of various size has been found. The apparatus of the theory of branching random processes used for this purpose and interpreting the monocyclic molecules as particles of special type includes the assumption about the small fraction of intramolecular reaction up to gelation point. The probabilistic characteristics of auxiliary branching process are expressed with the aid of thermodynamic parameters of the system. The general algorithm permitting to perform such calculations in the framework of the same model for polycondensation of any monomer mixture is formulated. The application of this algorithm is shown for heteropolycondensation of two monomers of any functionality.