

УДК 541(64+49+515):539.199

**РАСЧЕТ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ЗВЕНЬЕВ И КОМПОЗИЦИОННОЙ
НЕОДНОРОДНОСТИ СОПОЛИМЕРОВ, ПОЛУЧЕННЫХ
ПО КОМПЛЕКСНО-РАДИКАЛЬНОМУ МЕХАНИЗМУ**

Королев С. В., Кучанов С. И.

Исходя из кинетической схемы комплексно-радикальной сополимеризации, когда параллельно с одиночным вхождением мономеров в цепь возможно их парное присоединение к ее концу в качестве комплекса, впервые приведено строгое решение задач расчета распределения звеньев и композиционной неоднородности сополимера. Показано, что, хотя его микроструктура не описывается марковской статистикой, существует простой алгоритм вычисления вероятностей произвольных последовательностей звеньев. Для функция композиционного распределения доказан нормальный закон и указаны его параметры.

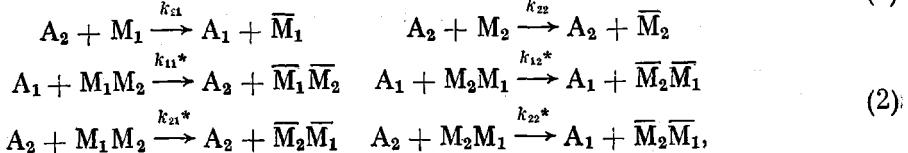
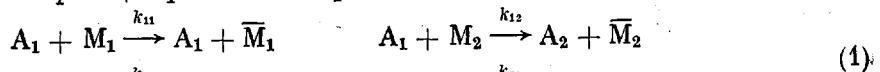
К настоящему времени экспериментально изучен целый ряд процессов радикальной сополимеризации, в ходе которых мономеры различных типов M_1 и M_2 могут, образуя комплексы $M_1\dots M_2$, входить парами в полимерную цепь при ее росте [1]. Концентрация M_{12} комплексов $M_1\dots M_2$ определяется природой мономеров и увеличивается по мере добавления в систему комплексообразователя. При этом возрастает тенденция мономерных звеньев в сополимере к чередованию, так что, увеличивая концентрацию комплексообразователя [КО], можно последовательно получать сополимеры все менее отличающиеся от строго чередующихся. Следовательно открывается возможность, варьируя [КО], синтезировать сополимеры с различным распределением звеньев, отличающиеся при одинаковом составе эксплуатационными параметрами.

Например, показано [2], что температуры стеклования эквимольного статистического и чередующегося сополимеров данной пары мономеров могут существенно различаться между собой. Экспериментально установлены [3] простые корреляционные соотношения, позволяющие по известным температурам стеклования гомополимеров T_{11} , T_{22} и чередующегося сополимера T_{12} , а также долям диад $P(M_1M_1)$, $P(M_1M_2)$ и $P(M_2M_2)$ определять температуру стеклования T_c сополимера с произвольным распределением звеньев. При наличии соответствующей теории, в рамках которой расчетным путем находятся доли диад, появляется возможность связать условия синтеза сополимера с его T_c .

Такая теория детально разработана, строго обоснована теоретически и надежно подтверждена экспериментально на примере огромного числа систем для классической радикальной полимеризации, когда мономерные звенья входят в макромолекулы в процессе их роста только поодиночке. Показано, что любые статистические характеристики подобных сополимеров могут быть стандартным образом рассчитаны с помощью хорошо развитого математического аппарата теории цепей Маркова [4, 5]. При этом доля макромолекул с заданной последовательностью чередования звеньев в образце сополимера равна вероятности соответствующей реализации некоторой цепи Маркова, параметры которой простым образом связаны с относительными активностями и составом мономерной смеси. Указанная цепь Маркова будет I, II и т. д. порядка в зависимости от того, концевой, предконцевой и т. д. кинетической моделью описывается данная система.

Цель настоящей работы — аналогичное статистическое описание продуктов комплексно-радикальной сополимеризации, когда параллельно с одиночным вхождением мономеров в цепь возможно их парное присоединение к ее концу в качестве комплекса $M_1\dots M_2$. В этом случае кинетиче-

ская схема реакций роста полимерной цепи имеет вид



где A_i — активный центр, отвечающий свободной валентности полимерного радикала, который оканчивается мономерным звеном \bar{M}_i . В рамках кинетической схемы (1), (2) ранее уже рассчитывали зависимости мгновенного состава сополимера [6, 7], а также долей различных триад и блоков мономерных звеньев в макромолекулах [8] от концентраций мономеров. Вероятностные подходы, которые использовали авторы работ [6–8] для вычисления указанных статистических характеристик, имеют ограниченное значение в отличие от общего статистического метода, использованного в настоящей работе. Этот метод позволил нам решить задачи полного расчета распределения звеньев и композиционной неоднородности сополимера.

Проведенный ранее [5] анализ кинетических уравнений классической сополимеризации, описываемой реакциями (1), показал, что распределение звеньев \bar{M}_1 и \bar{M}_2 в продуктах этого процесса описывается марковской статистикой. Аналогичный анализ сополимеризации с одновременным протеканием реакций (1) и (2) приводит к заключению о невозможности описания распределения звеньев \bar{M}_1 и \bar{M}_2 в макромолекулах с помощью цепи Маркова любого конечного порядка. Следовательно в данном случае мы имеем дело с немарковским сополимером. Общей теорией описания таких сополимеров не существует за исключением простых соотношений между вероятностями некоторых выборочных последовательностей U , вытекающих из условий статистической стационарности случайного процесса условного движения вдоль цепей сополимера [9]. Это условие выполняется практически для всех процессов радикальной сополимеризации, кроме получения олигомеров, а поэтому мы ниже также его используем.

Общая задача расчета распределения звеньев в сополимере заключается в построении конструктивного алгоритма вычисления произвольной выборочной последовательности U_n из любого числа n мономерных звеньев. Для немарковских сополимеров эта задача решена пока только для продуктов полимераналогичных превращений [5, 10]. Здесь мы дадим ее решение для продуктов комплексно-радикальной сополимеризации, для чего построим некоторую вспомогательную цепь Маркова с четырьмя состояниями S_1, S_2, S_3, S_4 . Чтобы ввести эти состояния будем различать мономерные звенья, условно «раскрашивая» их в черный и белый цвета. Звено \bar{M}_i закрашивается в черный цвет, если соответствующий ему мономер M_i присоединился к радикалу как первый мономер комплекса. В остальных случаях, когда соответствующий мономер M_i либо присоединился в одиночку либо как второй мономер комплекса, мономерное звено \bar{M}_i закрашивается в белый цвет. Теперь состояние мономерного звена характеризуется двумя признаками — его типом ($i=1, 2$) и цветом. Например будем говорить, что звено находится в состоянии S_1 , если оно первого типа и имеет белый цвет, т. е. \bar{M}_1^b . Аналогично определяются все остальные состояния S_i

$$S_1 \sim \bar{M}_1^b, \quad S_2 \sim \bar{M}_1^w, \quad S_3 \sim \bar{M}_2^b, \quad S_4 \sim \bar{M}_2^w \quad (3)$$

Отсюда ясно, что каждое состояние \bar{M}_i последовательности нераскрашенных звеньев является объединением соответствующей пары состояний последовательности раскрашенных звеньев, т. е. $\bar{M}_1 = S_1 + S_2, \bar{M}_2 = S_3 + S_4$.

Обозначив $c^{(l)}(S_i)$ концентрацию макромолекул, у которых l -ое звено находится в состоянии S_i , можно для них в пренебрежении реакциями инициирования и обрыва цепи выписать отвечающую схеме (1), (2) и соотношениям (3) систему кинетических уравнений

$$\begin{aligned}
\frac{dc^{(1)}(S_1)}{dt} &= M_1 [k_{11}R_1(l-1) + k_{21}R_2(l-1)] + M_{12}[k_{12} \cdot R_1(l-2) + k_{22} \cdot R_2(l-2)] \\
\frac{dc^{(1)}(S_2)}{dt} &= M_{12}[k_{11} \cdot R_1(l-1) + k_{21} \cdot R_2(l-1)] \\
\frac{dc^{(l)}(S_3)}{dt} &= M_2[k_{12}R_1(l-1) + k_{22}R_2(l-1)] + M_{12}[k_{11} \cdot R_1(l-2) + k_{21} \cdot R_2(l-2)] \\
\frac{dc^{(l)}(S_4)}{dt} &= M_{12}[k_{12} \cdot R_1(l-1) + k_{22} \cdot R_2(l-1)]
\end{aligned} \tag{4}$$

Концентрации $R_i(l)$ радикалов степени полимеризации l , оканчивающихся активными центрами A_i , определяются из кинетических уравнений материального баланса схемы (1), (2).

$$\begin{aligned}
\frac{dR_1(l)}{dt} &= M_1[k_{11}R_1(l-1) + k_{21}R_2(l-1)] + M_{12}[k_{12} \cdot R_1(l-2) + \\
&\quad + k_{22} \cdot R_2(l-2)] - R_1(l)[k_{11}M_1 + k_{12}M_2 + (k_{11} \cdot + k_{12} \cdot)M_{12}] \\
\frac{dR_2(l)}{dt} &= M_2[k_{12}R_1(l-1) + k_{22}R_2(l-1)] + M_{12}[k_{11} \cdot R_1(l-2) + \\
&\quad + k_{21} \cdot R_2(l-2)] - R_2(l)[k_{21}M_1 + k_{22}M_2 + (k_{21} \cdot + k_{22} \cdot)M_{12}]
\end{aligned} \tag{5}$$

Пусть $P^{(l)}(S_i)$ обозначает вероятность того, что в образовавшейся в определенный момент макромолекуле на l -ом месте от ее начала находится звено в состоянии S_i . Для того чтобы перейти к вероятностям $\langle P^{(l)}(S_i) \rangle$ обнаружить на l -ом месте звено в состоянии S_i в произвольно выбранной к моменту t макромолекуле, безотносительно ко времени ее образования, необходимо усреднить соответствующие значения мгновенных вероятностей [5]

$$\langle P^{(l)}(S_i) \rangle = \Pi^{-1} \int_0^t P^{(l)}(S_i) d\Pi = \left(\int_0^t I dt \right)^{-1} \int_0^t P^{(l)}(S_i) Idt, \tag{6}$$

где Π – концентрация всех макромолекул, образовавшихся к моменту t , а I – скорость реакции инициирования. С другой стороны из определения вероятности $\langle P^{(l)}(S_i) \rangle$ следует, что она равна доле соответствующих макромолекул, т. е. отношению концентраций $c^{(l)}(S_i)$ к Π . Поэтому из уравнений (6) вытекает соотношение

$$P^{(l)}(S_i) = \frac{1}{I} \frac{dc^{(l)}(S_i)}{dt} \tag{7}$$

Приравнивая, согласно принципу стационарных концентраций для радикалов, нуль правые части уравнений (5) и воспользовавшись уравнением (7), можно, исходя из уравнений (4), (5), получить важное рекурентное соотношение между вероятностями

$$P^{(l)}(S_j) = \sum_{i=1}^4 P^{(l-1)}(S_i) v_{ij} \quad (j=1, 2, 3, 4), \tag{8}$$

причем матрица с элементами v_{ij} имеет вид

$$Q = \begin{pmatrix} v_{11} & v_{12} & v_{13} & v_{14} \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ v_{31} & v_{32} & v_{33} & v_{34} \\ 1 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \tag{9}$$

Отличные от нуля и единицы элементы этой матрицы

$$\begin{aligned}
v_{11} &= M_1 k_{11} \Delta_1^{-1}, & v_{12} &= M_{12} k_{11} \cdot \Delta_1^{-1}, & v_{13} &= M_3 k_{12} \Delta_1^{-1}, & v_{14} &= M_{12} k_{12} \cdot \Delta_1^{-1} \\
v_{31} &= M_1 k_{21} \Delta_2^{-1}, & v_{32} &= M_{12} k_{21} \cdot \Delta_2^{-1}, & v_{33} &= M_2 k_{22} \Delta_2^{-1}, & v_{34} &= M_{12} k_{22} \cdot \Delta_2^{-1} \\
\Delta_1 &= k_{11}M_1 + k_{12}M_2 + (k_{11} \cdot + k_{12} \cdot)M_{12}, & \Delta_2 &= k_{21}M_1 + k_{22}M_2 + (k_{21} \cdot + k_{22} \cdot)M_{12}
\end{aligned} \tag{10}$$

являются функциями от двух безразмерных переменных, характеризующих состав трехкомпонентной смеси (два мономера и комплекс). Эти функции зависят от шести безразмерных кинетических параметров относительной активности, в качестве которых можно выбрать следующие:

$$\begin{aligned} r_{12} &= \frac{k_{11}}{k_{12}}, \quad r_{21} = \frac{k_{22}}{k_{21}}, \quad r_{11} = \frac{k_{11}}{k_{11}}, \quad r_{12} = \frac{k_{11}}{k_{12}}, \\ r_{21} &= \frac{k_{22}}{k_{21}}, \quad r_{22} = \frac{k_{22}}{k_{22}} \end{aligned} \quad (11)$$

Формула (8) отражает одно из основных свойств цепи Маркова. Мы строго показали, исходя из кинетических уравнений схемы, что последовательность условно раскрашенных звеньев в макромолекулах действительно образует некоторую цепь Маркова с состояниями S_1, S_2, S_3, S_4 и переходной матрицей (9). Следует еще раз подчеркнуть, что последовательность нераскрашенных звеньев \bar{M}_1 и \bar{M}_2 не является марковским случайным процессом, статистические характеристики которого, однако, могут быть выражены через переходные вероятности (10) вспомогательной цепи Маркова.

Например, компоненты π_i ($i=1, 2$) вектора π мгновенного состава сополимера, согласно формуле (3), просто связаны с компонентами $\tilde{\pi}_i$ ($i=-1, 2, 3, 4$) стационарного вектора этой цепи

$$\pi_1 = \tilde{\pi}_1 + \tilde{\pi}_2 \quad \pi_2 = \tilde{\pi}_3 + \tilde{\pi}_4 \quad (12)$$

Стандартное вычисление [5] стационарного вектора $\tilde{\pi}$ матрицы (9) дает значения его компонент

$$\begin{aligned} \tilde{\pi}_1 &= (v_{31} + v_{34}) \Delta^{-1} & \tilde{\pi}_2 &= [v_{13}v_{32} + v_{12}(1 - v_{33})] \Delta^{-1} \\ \tilde{\pi}_3 &= (v_{12} + v_{13}) \Delta^{-1} & \tilde{\pi}_4 &= [v_{14}v_{31} + v_{34}(1 - v_{11})] \Delta^{-1} \\ \Delta &= v_{13}(1 + v_{32}) + v_{31}(1 + v_{14}) + v_{12}(2 - v_{33}) + v_{34}(2 - v_{11}), \end{aligned} \quad (13)$$

подстановка которых в формулы (12) приводит, с учетом уравнений (10) и (11), к известному ранее выражению [6], связывающему мгновенный состав сополимера с текущими концентрациями мономеров и комплекса. Последняя может быть выражена через M_i и константу K равновесия по формуле

$$M_{12} = KM_1 M_2 \quad (14)$$

Подстановка уравнения (14) в уравнение (10) приводит к выражениям для v_{ij} , которые определяются не только относительным содержанием $\theta = M_2/M_1$, мономеров в смеси, но и их абсолютными концентрациями. Поэтому при комплексно-радикальной сополимеризации в отличие от классической состав сополимера также зависит от значений этих концентраций.

По известным значениям $\tilde{\pi}_i$ (13) можно выписать вероятности $P\{\bar{M}_i \bar{M}_j\}$ всех диад $\bar{M}_i \bar{M}_j$

$$\begin{aligned} P\{\bar{M}_1 \bar{M}_1\} &= \tilde{\pi}_1(v_{11} + v_{12}) & P\{\bar{M}_1 \bar{M}_2\} &= \tilde{\pi}_1(v_{13} + v_{14}) + \tilde{\pi}_2 \\ P\{\bar{M}_2 \bar{M}_1\} &= \tilde{\pi}_3(v_{31} + v_{32}) + \tilde{\pi}_4 & P\{\bar{M}_2 \bar{M}_2\} &= \tilde{\pi}_3(v_{33} + v_{34}) \end{aligned} \quad (15)$$

Легко проверить, что $P\{M_1 M_2\} = P\{M_2 M_1\}$, как это и должно быть вследствие принципа статистической стационарности случайногопроцесса. Формулы (15) выводятся из простых статистических соображений. Так диада $\bar{M}_1 \bar{M}_1$ получается, если в процессе условного движения по цепи сополимера первое звено находится в состоянии S_1 (вероятность чего $\tilde{\pi}_1$), и на следующем шаге происходит переход из S_1 в состояния S_1 или S_2 (вероятности чего, соответственно, равны v_{11} и v_{12}). Диада $\bar{M}_1 \bar{M}_2$ может быть получена тремя способами: либо если первое звено в состоянии S_1 и переход происходит в S_3 или S_4 , либо когда первое звено находится в состоянии S_2 — тогда следующее звено с вероятностью единица будет \bar{M}_2 . Аналогично выводятся остальные два соотношения (15).

Укажем теперь общий алгоритм вычисления вероятности $P\{U_n\}$ любой выборочной последовательности $U_n = \bar{M}_{i_1} \bar{M}_{i_2} \dots \bar{M}_{i_n}$ из n мономерных звеньев. Последняя однозначно определяется n -мерным вектором \mathbf{i} , компоненты которого суть целые числа равные 1 или 2. Аналогично можно определить с помощью вектора \mathbf{j} с целочисленными компонентами от 1 до 4 выборочную последовательность $V_n = S_{j_1} S_{j_2} \dots S_{j_n}$. Поскольку последовательность U_n , неокрашенных звеньев может быть получена из соответствующего условиям (3) набора последовательностей V_n окрашенных звеньев путем объединения этих V_n , то $P\{U_n\}$ равна, очевидно, сумме вероятностей всех таких последовательностей V_n , у которых на соответствующих местах стоят S_1 и S_2 вместо \bar{M}_1 , а также S_3 и S_4 вместо \bar{M}_2 . Поэтому

$$P\{\bar{M}_{i_1} \bar{M}_{i_2} \dots \bar{M}_{i_n}\} = \sum P\{S_{j_1} S_{j_2} \dots S_{j_n}\}, \quad (16)$$

где суммирование распространяется на такие вектора \mathbf{j} , каждая k -я компонента которых равна 1 и 2 в случае $i_k=1$ и равна 3 и 4 при $i_k=2$.

Поскольку последовательность раскрашенных звеньев образует цепь Маркова, то

$$P\{S_{j_1} S_{j_2} \dots S_{j_n}\} = \tilde{\pi}_{j_1} v_{j_1 j_2} v_{j_2 j_3} \dots v_{j_{n-1} j_n} \quad (17)$$

и формулу (16) можно записать в матричном виде

$$P\{\bar{M}_{i_1} \bar{M}_{i_2} \dots \bar{M}_{i_n}\} = \tilde{\pi}^{(i_1)} Q_{i_1 i_2} Q_{i_2 i_3} \dots Q_{i_{n-1} i_n} \mathbf{1}^T \quad (18)$$

Здесь $\tilde{\pi}^{(1)}\{\tilde{\pi}_1, \tilde{\pi}_2\}$, $\tilde{\pi}^{(2)}\{\tilde{\pi}_3, \tilde{\pi}_4\}$, $\mathbf{1}\{1, 1\}$ – двумерные векторы, $\mathbf{1}^T$ – вектор-столбец транспонированный к $\mathbf{1}$, а Q_{ij} – матрицы второго порядка

$$\begin{aligned} Q_{11} &= \begin{pmatrix} v_{11} & v_{12} \\ 0 & 0 \end{pmatrix} & Q_{12} &= \begin{pmatrix} v_{13} & v_{14} \\ 1 & 0 \end{pmatrix} & Q_{21} &= \begin{pmatrix} v_{31} & v_{32} \\ 1 & 0 \end{pmatrix} \\ Q_{22} &= \begin{pmatrix} v_{33} & v_{34} \\ 0 & 0 \end{pmatrix} \end{aligned} \quad (19)$$

Интересно отметить, что формула (18) по своей структуре напоминает (17), но в отличие от нее вместо скалярных сомножителей в формуле (18) стоят матрицы (19), которые являются матричными клетками для матрицы (9).

Соотношение (18) с учетом формул (13) и (19) позволяет вычислить вероятность произвольной последовательности U_n мономерных звеньев и тем самым полностью описывает их распределение в сополимере, полученным по комплексно-радикальному механизму. В качестве примера применения формулы (18) приведем выражения для долей всех триад звеньев M_i

$$\begin{aligned} P\{\bar{M}_1 \bar{M}_1 \bar{M}_1\} &= \tilde{\pi}_1 v_{11} (v_{11} + v_{12}), \quad P\{\bar{M}_1 \bar{M}_1 \bar{M}_2\} = P\{\bar{M}_2 \bar{M}_1 \bar{M}_1\} = \\ &= (\tilde{\pi}_3 v_{31} + \tilde{\pi}_4) (v_{11} + v_{12}) \\ P\{\bar{M}_1 \bar{M}_2 \bar{M}_1\} &= (\tilde{\pi}_1 v_{13} + \tilde{\pi}_2) (v_{31} + v_{32}) + \tilde{\pi}_1 v_{14} \\ P\{\bar{M}_2 \bar{M}_1 \bar{M}_2\} &= (\tilde{\pi}_3 v_{31} + \tilde{\pi}_4) (v_{13} + v_{14}) + \tilde{\pi}_3 v_{32} \\ P\{\bar{M}_1 \bar{M}_2 \bar{M}_2\} &= P\{\bar{M}_2 \bar{M}_2 \bar{M}_1\} = (\tilde{\pi}_4 v_{33} + \tilde{\pi}_2) (v_{33} + v_{34}) \\ P\{\bar{M}_2 \bar{M}_2 \bar{M}_2\} &= \tilde{\pi}_3 v_{33} (v_{33} + v_{34}) \end{aligned} \quad (20)$$

Экспериментальное измерение триад, например с помощью метода ЯМР высокого разрешения, при различных концентрациях исходных мономеров и комплексообразователя позволяет, исходя из формул (20) с учетом формул (10), (13), (14), проанализировать вопрос об адекватности примененной здесь кинетической модели сополимеризации и найти параметры (11) этой модели.

Приведем еще некоторые статистические характеристики сополимеров [5], образующихся согласно схеме (1) и (2). Так, пользуясь определением дуплета $U_n = \bar{M}_i^n$, его вероятность, согласно формуле (18) равна

$$P\{\bar{M}_1^n\} = \tilde{\pi}_1 v_{11}^{n-2} (v_{11} + v_{12}) \quad P\{\bar{M}_2^n\} = \tilde{\pi}_3 v_{33}^{n-2} (v_{33} + v_{34}), \quad n \geq 2 \quad (21)$$

Числовые $f_N^i(n)$ и весовые $f_W^i(n)$ функции распределения по длинам блоков звеньев \bar{M}_i имеют при $n \geq 2$ вид

$$f_N^1(n) = \frac{P\{\bar{M}_2 \bar{M}_1^n \bar{M}_2\}}{P\{\bar{M}_2 \bar{M}_1\}} = \frac{(\bar{\pi}_3 v_{31} + \bar{\pi}_4) (v_{11} + v_{12}) (1 - v_{11})}{\bar{\pi}_3 (v_{31} + v_{32}) + \bar{\pi}_4} v_{11}^{n-2} \quad (22)$$

$$f_N^2(n) = \frac{P\{\bar{M}_1 \bar{M}_2^n \bar{M}_1\}}{P\{\bar{M}_1 \bar{M}_2\}} = \frac{(\bar{\pi}_1 v_{13} + \bar{\pi}_2) (v_{33} + v_{34}) (1 - v_{33})}{\bar{\pi}_1 (v_{13} + v_{14}) + \bar{\pi}_2} v_{33}^{n-2}$$

$$f_W^1(n) = \frac{(\bar{\pi}_3 v_{31} + \bar{\pi}_4) (v_{11} + v_{12}) (1 - v_{11}) n v_{11}^{n-2}}{\bar{\pi}_1 + \bar{\pi}_2} \quad (23)$$

$$f_W^2(n) = \frac{(\bar{\pi}_1 v_{13} + \bar{\pi}_2) (v_{33} + v_{34}) (1 - v_{33}) n v_{33}^{n-2}}{\bar{\pi}_3 + \bar{\pi}_4}, \quad (23)$$

а соответствующие им средние значения длин блоков равны

$$\begin{aligned} L_N^1 &= \frac{\bar{\pi}_1 + \bar{\pi}_2}{\bar{\pi}_3 (v_{31} + v_{32}) + \bar{\pi}_4} \quad L_N^2 = \frac{\bar{\pi}_3 + \bar{\pi}_4}{\bar{\pi}_1 (v_{13} + v_{14}) + \bar{\pi}_2} \\ L_W^1 &= \frac{(\bar{\pi}_3 v_{31} + \bar{\pi}_4) (1 + v_{11} + 3v_{12} - v_{11}v_{12})}{(\bar{\pi}_1 + \bar{\pi}_2) (1 - v_{11})^2} + \frac{\bar{\pi}_3 v_{32}}{\bar{\pi}_1 + \bar{\pi}_2} \\ L_W^2 &= \frac{(\bar{\pi}_1 v_{13} + \bar{\pi}_2) (1 + v_{33} + 3v_{34} - v_{33}v_{34})}{(\bar{\pi}_3 + \bar{\pi}_4) (1 - v_{33})^2} + \frac{\bar{\pi}_1 v_{14}}{\bar{\pi}_3 + \bar{\pi}_4} \end{aligned} \quad (24)$$

Важной характеристикой микроструктуры является корреляционная матрица Q^* , каждый элемент которой $P\{\bar{M}_i X^n \bar{M}_j\}$ равен вероятности обнаружить определенную пару звеньев \bar{M}_i и \bar{M}_j , разделенную произвольной последовательностью X^n длины n . Символ X здесь означает любое из звеньев \bar{M}_1 , или \bar{M}_2 . Скорость приближения $P\{\bar{M}_i X^n \bar{M}_j\}$ к $P\{\bar{M}_i \bar{M}_j\}$ с ростом n характеризует скорость убывания корреляции между состояниями (типами звеньев) по мере их удаленности друг от друга вдоль цепи сополимера. Для вычисления элементов матрицы Q^* нужно воспользоваться соотношениями (3), из которых следуют равенства типа

$$P\{\bar{M}_i X^n \bar{M}_2\} = P\{S_1 Y^n S_3\} + P\{S_1 Y^n S_4\} + P\{S_2 Y^n S_3\} + P\{S_2 Y^n S_4\}, \quad (25)$$

где $P\{S_i Y^n S_j\}$ – элементы корреляционной матрицы цепи Маркова с состояниями S_1, S_2, S_3, S_4 , а Y – любое из них. Поскольку $P\{S_i Y^n S_j\}$ равно произведению $\bar{\pi}_i$ на элемент $v_{ij}^{(n)}$ матрицы Q^n , то совокупность равенств типа (25) приводит к простому выражению для элементов матрицы Q^*

$$P\{\bar{M}_i X^n \bar{M}_j\} = \alpha_i Q^n \beta_j^T, \quad (26)$$

где векторы α_i и β_j имеют следующие компоненты

$$\alpha_1\{\bar{\pi}_1, \bar{\pi}_2, 0, 0\}, \quad \alpha_2\{0, 0, \bar{\pi}_3, \bar{\pi}_4\}, \quad \beta_1\{1, 1, 0, 0\}, \quad \beta_2\{0, 0, 1, 1\} \quad (27)$$

Из формулы (26) следует экспоненциальный закон убывания с ростом n корреляций между состояниями, характерный для марковских сополимеров, хотя рассматриваемая последовательность нераскрашенных звеньев \bar{M}_i не является цепью Маркова.

Одной из основных задач статистического описания сополимеров является расчет их композиционной неоднородности, т. е. распределения макромолекул по составу, который в нашем случае определяется долей ξ_i в них мономерных звеньев \bar{M}_i . Так как здесь рассматривается сополимер достаточно большой степени полимеризации l , то переменную ξ_i можно, как обычно, считать пробегающей непрерывное множество значений от 0 до 1. Она простым способом $\xi_i = \xi_1 + \xi_2$ выражается через доли ξ_i раскрашенных мономерных звеньев S_i . Поскольку эти звенья образуют цепь Маркова с переходной матрицей (9), то композиционное распределение асимптотически при больших l будет характеризоваться нормальным законом, аналогичным тому, который описывает неоднородность продуктов классиче-

ской сополимеризации [5, стр. 49]. Однако параметры этого закона — средний состав π и индекс однородности последовательностей D в рассматриваемом нами случае вычисляется по-иному. Первый из них находится по формуле (12), а второй — по формуле

$$D = D_{11} + D_{12} + D_{21} + D_{22}, \quad (28)$$

где D_{ij} — индексы однородности последовательностей в цепи раскрашенных звеньев. Величины D_{ij} вычисляются стандартным образом [5, стр. 351], поскольку эта последовательность марковская.

Остановимся теперь на естественно возникающем вопросе о том, не существуют ли такие специальные значения кинетических констант k_{ij} , k_{ij}^* , при которых немарковская в общем случае последовательность нераскрашенных звеньев \bar{M}_i становится марковской. Математическим условием этого является возможность укрупнения [11] цепи Маркова из раскрашенных звеньев до состояний $M_1=S_1+S_2$, $M_2=S_3+S_4$. Как показал анализ, возможны четыре различных случая такого укрупнения

1. $k_{11}^* = k_{12}^* = k_{21}^* = k_{22}^* = 0$
 2. $k_{11} = k_{11}^* = k_{22} = k_{22}^* = 0$
 3. a) $k_{12} = k_{11}^* = 0$
 4. a) $k_{11}^* = k_{21}^* = k_{22} = k_{22}^* = 0$
 - b) $k_{21} = k_{22}^* = 0$
 - b) $k_{11} = k_{11}^* = k_{12}^* = k_{22}^*$,
- (29)

из которых первые два являются тривиальными и отвечают соответственно классической сополимеризации без комплексов и строго чередующемуся сополимеру. Случаи 3 и 4 относятся к сополимеру, в котором звенья одного из типов (\bar{M}_2 для случая a и \bar{M}_1 для случая b) входят в макромолекулы изолированно. Матрицы переходных вероятностей для этих случаев имеют вид

$$Q^{(a)} = \begin{pmatrix} v_{11}' & v_{12}' \\ 1 & 0 \end{pmatrix}, \quad Q^{(b)} = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ v_{21}' & v_{22}' \end{pmatrix} \quad (30)$$

причем их элементы для случаев 3 и 4 соответственно равны

$$\begin{aligned} v_{11}' &= v_{11}, & v_{12}' &= v_{12}, & v_{21}' &= v_{33}, & v_{22}' &= v_{31} \\ v_{11}' &= \frac{k_{11}\bar{M}_1}{\Delta_1}, & v_{12}' &= \frac{k_{12}\bar{M}_2 + k_{12}^*\bar{M}_{12}}{\Delta_1}, & v_{21}' &= \frac{k_{21}\bar{M}_1 + k_{21}^*\bar{M}_{12}}{\Delta_2}, \\ v_{22}' &= \frac{k_{22}\bar{M}_2}{\Delta_2} \end{aligned} \quad (31)$$

Особенностью сополимеров, образующихся по схеме (1), (2) в случаях 3 и 4, является то, что все вероятности переходов в случайной последовательности раскрашенных звеньев оказываются не зависящими от их цвета и определяются только типами звеньев. Отметим, что случаи 3 и 4 не исчерпывают все кинетические условия образования сополимеров с изолированными звеньями в рамках схемы (1), (2). Например, если равны нулю только k_{11} и k_{11}^* , то получается сополимер с изолированными \bar{M}_1 , статистика звеньев \bar{M}_i в котором не марковская.

Во всех случаях (29) последовательность неокрашенных звеньев является, естественно, и цепью Маркова второго порядка. Однако существуют условия, при которых эта последовательность является цепью Маркова второго порядка, не будучи цепью Маркова первого порядка. Этими условиями являются следующие:

1. a) $k_{11} = k_{11}^* = k_{12}^* = k_{22} = 0$
 2. a) $k_{11} = k_{12}^* = k_{21}^* = k_{22}^* = 0$
 3. $k_{11} = k_{12}^* = k_{21}^* = k_{22} = 0$
 - b) $k_{11} = k_{22} = k_{21}^* = k_{22}^* = 0$
 - b) $k_{11}^* = k_{12}^* = k_{21}^* = k_{22} = 0$
- (32)

Условия (32) накладывают определенные ограничения на характер чередования звеньев в сополимере. Так, в случаях 1б, 2а, 3, звенья типа \bar{M}_1 входят в сополимер изолировано или парами, в случае 1а — только изолиро-

вано; соответственно звенья типа \bar{M}_2 входят в сополимер изолировано или парами в случаях 1а, 2б и 3 и только изолировано в случае 1б. Необходимо подчеркнуть, что в общем случае, когда все константы отличны от нуля, последовательность неокрашенных звеньев не является цепью Маркова никакого конечного порядка.

При исследовании вопроса относительности обратимости случайной последовательности нераскрашенных звеньев нам удалось сформулировать достаточные условия, которые совпадают с условиями обратимости цепи Маркова для раскрашенных звеньев. Первые два из этих условий совпадают со случаями 1 и 3 (29), а третье $k_{11}^* = k_{22}^*$ содержит, как частные, случаи 2 и 4 (29). Следовательно при $k_{11}^* = k_{22}^*$, но, например $k_{11} \neq 0$ и $k_{22} \neq 0$, образуются симметричные сополимеры, последовательности звеньев M_i в которых описываются обратимым не марковским случайным процессом. Следует подчеркнуть, что сформулированные условия симметрии сополимера не являются необходимыми. Например, если все константы k_{11} , k_{12} , k_{21} , k_{22} , k_{12}^* , k_{21}^* равны нулю, то переходная матрица (9) будет состоять из нулей за исключением элементов $v_{12} = v_{23} = v_{34} = v_{41} = 1$. Соответствующая цепь Маркова необратима, хотя образующийся сополимер, очевидно, симметричен, поскольку его макромолекулы состоят из чередующихся диад $\bar{M}_1\bar{M}_1$ и $\bar{M}_2\bar{M}_2$.

Изложенная выше теория допускает простые обобщения, первым из которых является учет возможности образования комплексов M_{11} и M_{22} из пар однотипных звеньев. Можно показать, что в этом случае введенная ранее вспомогательная цепь Маркова из раскрашенных звеньев S_i поменяет, вообще говоря, порядок с первого на второй. Однако при одновременном выполнении соотношений

$$\frac{k_{1,11}^*}{k_{1,12}^*} = \frac{k_{2,11}^*}{k_{2,12}^*} = k_1 \quad \frac{k_{1,22}^*}{k_{1,21}^*} = \frac{k_{2,22}^*}{k_{2,21}^*} = k_2 \quad (33)$$

между константами $k_{s,ij}^*$, присоединения комплекса M_{ij} к радикалу s -го типа указанная цепь Маркова сохраняет первый порядок, а ее переходная матрица

$$Q = \begin{pmatrix} v_{11} & v_{12} & v_{13} & v_{14} \\ v_{21} & 0 & v_{23} & 0 \\ v_{31} & v_{32} & v_{33} & v_{34} \\ v_{41} & 0 & v_{43} & 0 \end{pmatrix} \quad (34)$$

имеет следующие элементы

$$\begin{aligned} v_{11} &= \frac{k_{11}M_1}{\Delta_1}, & v_{12} &= \frac{(k_1M_{11} + M_{12})k_{1,12}^*}{\Delta_1} \\ v_{13} &= \frac{k_{12}M_2}{\Delta_1}, & v_{14} &= \frac{(k_2M_{22} + M_{12})k_{1,21}^*}{\Delta_1} \\ v_{31} &= \frac{k_{21}M_1}{\Delta_2}, & v_{32} &= \frac{(k_1M_{11} + M_{12})k_{2,12}^*}{\Delta_2} \\ v_{33} &= \frac{k_{22}M_2}{\Delta_2}, & v_{34} &= \frac{(k_2M_{22} + M_{12})k_{2,21}^*}{\Delta_2} \\ v_{21} &= \frac{k_1M_{11}}{k_1M_{11} + M_{12}}, & v_{23} &= \frac{M_{12}}{k_1M_{11} + M_{12}}, & v_{41} &= \frac{M_{12}}{k_2M_{22} + M_{12}} \\ v_{43} &= \frac{k_2M_{22}}{k_2M_{22} + M_{12}} \end{aligned} \quad (35)$$

$$\Delta_1 = k_{11}M_1 + k_{1,12}^*(k_1M_{11} + M_{12}) + k_{12}M_2 + k_{1,21}^*(k_2M_{22} + M_{12})$$

$$\Delta_2 = k_{21}M_1 + k_{2,12}(k_1M_{11} + M_{12}) + k_{22}M_2 + k_{2,21}(k_2M_{22} + M_{12})$$

Формулы (12), (18), (26), (27) остаются справедливыми, однако входящие в них значения стационарного вектора и клеточных матриц Q_{ij} определяются исходя из матрицы (34) вместо матрицы (9). В этом случае

$$\begin{aligned}\tilde{\pi}_1 &= [v_{31} + v_{34} + v_{43}(v_{32} - v_{34})] \Delta^{-1} \\ \tilde{\pi}_2 &= [v_{13}v_{32} + v_{12}(1 - v_{33}) + v_{43}(v_{14}v_{32} - v_{12}v_{34})] \Delta^{-1} \\ \tilde{\pi}_3 &= [v_{12} + v_{13} + v_{21}(v_{14} - v_{12})] \Delta^{-1} \\ \tilde{\pi}_4 &= [v_{14}v_{31} + v_{34}(1 - v_{11}) + v_{21}(v_{14}v_{32} - v_{12}v_{34})] \Delta^{-1} \\ \Delta &= v_{13}(1 + v_{32}) + v_{31}(1 + v_{14}) + v_{12}(2 - v_{33}) + v_{34}(2 - v_{11}) + \\ &+ v_{43}(v_{32} - v_{34} + v_{14}v_{32} - v_{12}v_{34}) + v_{21}(v_{14} - v_{12} + v_{14}v_{32} - v_{12}v_{34})\end{aligned}\tag{36}$$

Следующее обобщение можно сделать, рассмотрев систему произвольного числа m мономеров, способных к образованию $m(m+1)/2$ всевозможных попарных комплексов. При этом принцип условного раскрашивания звеньев остается прежним. Можно показать, что последовательность раскрашенных звеньев будет образовывать цепь Маркова второго порядка с $2m$ состояниями. Соответствующие формулы, аналогичные вышеприведенным, могут быть получены теми же методами.

ЛИТЕРАТУРА

1. Зубов В. П., Кабанов В. А. В кн.: Итоги науки и техники. Серия Химия и технология высокомолек. соед. М.: ВИНИТИ, 1977, т. 9, с. 56.
2. Hirooka M., Kato T. Polymer Letters, 1974, v. 12, N 1, p. 31.
3. Johnston N. W. Amer. Chem. Soc. Polymer Preprints, 1973, v. 14, N 1, p. 46.
4. Markov Chains and Monte Carlo Calculations in Polymer Science / Ed Lowry. N. Y.: Marcel Dekker Inc., 1970.
5. Кучанов С. И. Методы кинетических расчетов в химии полимеров. М.: Химия, 1978.
6. Seiner J. Q., Litt M. Macromolecules, 1971, v. 4, N 3, p. 308.
7. Spencer H. G. J. Polymer Sci., Polymer Chem. Ed., 1975, v. 13, N 5, p. 1253.
8. Cais R. E., Farmer R. G., Hill D. J. T., O'Donnell J. H. Macromolecules, 1979, v. 12, N 5, p. 835.
9. Coleman B. D., Fox T. J. J. Polymer Sci. A, 1963, v. 1, N 10, p. 3183.
10. Платэ Н. А., Литманович А. Д., Ноа О. В. Макромолекулярные реакции. М.: Химия, 1977. 255 с.
11. Кемени Дж., Снелл Дж. Конечные цепи Маркова, Пер. с англ. М.: Наука, 1970, 271 с.

Московский государственный
университет им. М. В. Ломоносова

Поступила в редакцию
18.XII.1980

CALCULATION OF UNITS DISTRIBUTION AND COMPOSITIONAL HETEROGENEITY OF COPOLYMERS SYNTHESIZED FOLLOWING COMPLEX-RADICAL MECHANISM

Korolev S. V., Kutchanov S. I.

Summary

The problem of the calculation of units distribution and compositional heterogeneity of copolymers has been for the first time precisely solved basing on the kinetic scheme of complex-radical copolymerization, when besides the single incorporation of monomers into the chain their paired addition to the chain end (as a complex) is possible. Although the microstructure of a copolymer is not described by Markovian statistics the simple algorithm of the calculation of probabilities of any sequences of units exists. The normal law of the compositional distribution function is proved and its parameters are given.