

УДК 541(64+49+515):539.199

**КОНФИГУРАЦИОННАЯ СТАТИСТИКА СОПОЛИМЕРОВ,
ПОЛУЧЕННЫХ ПО КОМПЛЕКСНО-РАДИКАЛЬНОМУ
МЕХАНИЗМУ**

Королев С. В., Кучанов С. И.

Дано исчерпывающее статистическое описание конфигурационной структуры виниловых сополимеров, полученных по комплексно-радикальному механизму, с учетом стереохимических конфигураций заместителей в мономерных звеньях макромолекул.

В настоящей работе рассмотрена задача статистического описания сополимеров, цепи которых растут как в результате поодиночного присоединения виниловых мономеров, так и параллельно попарного присоединения их в виде комплекса $M_1 \dots M_2$. По сравнению с предыдущей работой [1] здесь решается более общая задача расчета распределения звеньев в сополимере с учетом их взаимных стереоконфигураций, т. е. микротактичности полимерной цепи.

При выборе кинетической схемы комплексно-радикальной сополимеризации будем предполагать (так же как и при описании тактичности гомополимеров [2]), что вероятность фиксации определенной взаимной конфигурации заместителей пары соседних мономерных звеньев не зависит от типов конфигураций остальных звеньев. При этом вероятность δ_i (или $1-\delta_i$) того, что вторая из фиксируемых конфигураций при присоединении комплекса будет изотактической i (или синдиотактической s) определяется только типом того мономера M_i , в комплексе, который первым входит в полимерную цепь. В работе [2], естественно, был только один подобный параметр δ , поскольку в гомополимеризации не возникает различия в том, какой стороной присоединяется комплекс к радикалу.

Поскольку каждая пара соседних мономерных звеньев в макромолекуле характеризуется определенным типом i или s взаимной конфигурации их заместителей, то схематически фрагмент цепи сополимера может быть условно изображен в виде $\sim \bar{M}_1 i \bar{M}_2 \bar{M}_3 i \bar{M}_4 \sim$. Для полного статистического описания конфигурационной структуры такого сополимера необходимо построить алгоритм расчета вероятностей $P\{U_k\}$ произвольных последовательностей U_k мономерных звеньев, которые здесь различаются как способом чередования этих звеньев, так и их стереоконфигурациями. Далее будут рассмотрены в рамках кинетической модели два случая. В случае I взаимная конфигурация заместителей концевого и предконцевого звеньев в макрорадикале предполагается фиксированный, в то время как в случае II такая фиксация отсутствует вследствие свободного вращения растущего радикального конца вокруг углерод-углеродной связи. В случае II, который в радикальной сополимеризации реализуется, по-видимому, чаще [3], конфигурация между последней парой звеньев на конце цепи остается неопределенной вплоть до момента присоединения следующего мономера или комплекса. Однако при полимеризации некоторых мономеров (например, метилметакрилата [4]) возможна ситуация, когда растущий радикальный конец не может свободно вращаться вследствие большого значения соответствующего энергетического барьера. Такие системы, очевидно, относятся к случаю I.

Учитывая сделанные предположения относительно механизма реакций, приведем кинетическую схему реакций роста полимерной цепи, содержащую оба упомянутых выше случая

	I	II
$\Lambda_l + M_j - \begin{cases} \xrightarrow{k_{ij}^i} A_j + \\ \xrightarrow{k_{ij}^s} A_j + \end{cases}$	$\bar{M}_l i \bar{M}_j$	$X_i \bar{M}_l x \bar{M}_j$
$A_l + M_1 M_2 - \begin{cases} \xrightarrow{k_{l1}^{*i} \delta_1} A_2 + \\ \xrightarrow{k_{l1}^{*i} (1-\delta_1)} A_2 + \\ \xrightarrow{k_{l1}^{*s} \delta_1} A_2 + \\ \xrightarrow{k_{l1}^{*s} (1-\delta_1)} A_2 + \end{cases}$	$\bar{M}_l i \bar{M}_1 i \bar{M}_2$	$X_i \bar{M}_l i \bar{M}_1 x \bar{M}_2$
$A_l + M_2 M_1 - \begin{cases} \xrightarrow{k_{l2}^{*i} \delta_2} A_1 + \\ \xrightarrow{k_{l2}^{*i} (1-\delta_2)} A_1 + \\ \xrightarrow{k_{l2}^{*s} \delta_2} A_1 + \\ \xrightarrow{k_{l2}^{*s} (1-\delta_2)} A_1 + \end{cases}$	$\bar{M}_l i \bar{M}_2 i \bar{M}_1$	$X_i \bar{M}_l i \bar{M}_2 x \bar{M}_1$
	$\bar{M}_l i \bar{M}_2 s \bar{M}_1$	$X_i \bar{M}_l s \bar{M}_2 x \bar{M}_1$
	$\bar{M}_l s \bar{M}_2 i \bar{M}_1$	$X_s \bar{M}_l i \bar{M}_2 x \bar{M}_1$
	$\bar{M}_l s \bar{M}_2 s \bar{M}_1$	$X_s \bar{M}_l s \bar{M}_2 x \bar{M}_1$

Здесь X означает любое из звеньев \bar{M}_1 или \bar{M}_2 , а x — любую из стереоконфигураций i или s . Условно окрасим звенья \bar{M}_i в полимерной цепи так же, как мы делали это в работе [1]. Затем построим вспомогательную цепь Маркова с состояниями S_i ($i=1-8$), которые выберем для случаев I и II схемы (1)

$$(I) \quad S_1 \sim X_i \bar{M}_1^6, \quad S_2 \sim X_s \bar{M}_1^6, \quad S_3 \sim X_i \bar{M}_1^4, \quad S_4 \sim X_s \bar{M}_1^4 \\ S_5 \sim X_i \bar{M}_2^6, \quad S_6 \sim X_s \bar{M}_2^6, \quad S_7 \sim X_i \bar{M}_2^4, \quad S_8 \sim X_s \bar{M}_2^4 \quad (2)$$

$$(II) \quad S_1 \sim X_i X_x \bar{M}_1^6, \quad S_2 \sim X_s X_x \bar{M}_1^6, \quad S_3 \sim X_i X_x \bar{M}_1^4, \quad S_4 \sim X_s X_x \bar{M}_1^4 \\ S_5 \sim X_i X_x \bar{M}_2^6, \quad S_6 \sim X_s X_x \bar{M}_2^6, \quad S_7 \sim X_i X_x \bar{M}_2^4, \quad S_8 \sim X_s X_x \bar{M}_2^4 \quad (3)$$

Исходя из системы кинетических уравнений, аналогичных уравнениям (4), (5) работы [1], можно строго показать, что состояния S_i действительно образуют цепь Маркова. Отметим, что вероятностная мера этого случайного процесса одинакова для обоих случаев I и II. Разница между ними проявляется в выражениях для вероятностей реально наблюдаемых последовательностей мономерных звеньев \bar{M}_i с учетом конфигураций их заместителей через вероятности соответствующих последовательностей состояний S_i цепи Маркова, с переходной матрицей

$$Q = \begin{pmatrix} v_{11} & v_{12} & v_{13} & v_{14} & v_{15} & v_{16} & v_{17} & v_{18} \\ v_{21} & v_{22} & v_{23} & v_{24} & v_{25} & v_{26} & v_{27} & v_{28} \\ 0 & 0 & 0 & 0 & v_{35} & v_{36} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & v_{45} & v_{46} & 0 & 0 \\ v_{51} & v_{52} & v_{53} & v_{54} & v_{55} & v_{56} & v_{57} & v_{58} \\ v_{61} & v_{62} & v_{63} & v_{64} & v_{65} & v_{66} & v_{67} & v_{68} \\ v_{71} & v_{72} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ v_{81} & v_{82} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}, \quad (4)$$

которая получается из матрицы [1, уравнение (9)] заменой каждого элемента [1, уравнение (10)] на квадратную матрицу второго порядка с одинаковыми строками

$$M_i k_{ji} \Delta_j^{-1} \rightarrow \begin{pmatrix} M_i k_{ji}^i \Delta_j^{-1} & M_i k_{ji}^s \Delta_j^{-1} \\ M_i k_{ji}^s \Delta_j^{-1} & M_i k_{ji}^i \Delta_j^{-1} \end{pmatrix}, \quad (5)$$

$$M_{12}k_{jl} \cdot \Delta_j^{-1} \rightarrow \begin{pmatrix} M_{12}k_{jl}^{**} \Delta_j^{-1} & M_{12}k_{jl}^{**} \Delta_j^{-1} \\ M_{12}k_{jl}^{**} \Delta_j^{-1} & M_{12}k_{jl}^{**} \Delta_j^{-1} \end{pmatrix},$$

где Δ_j — те же, что в работе [1, уравнение (10)], если обозначить $k_{ji} = k_{jl}^{**} + k_{jl}^*$, $k_{ji}^* = k_{jl}^{**} + k_{jl}^{**}$. Нуевые элементы матрицы [1, уравнение (9)] перейдут в нуевые матрицы, а единичные элементы, отвечающие переходам из \bar{M}_1^* в \bar{M}_2^* и из \bar{M}_2^* в \bar{M}_1^* , перейдут соответственно

$$1 \rightarrow \begin{pmatrix} \delta_1 & 1-\delta_1 \\ \delta_1 & 1-\delta_1 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} v_{35} & v_{36} \\ v_{45} & v_{46} \end{pmatrix} \quad (6)$$

$$1 \rightarrow \begin{pmatrix} \delta_2 & 1-\delta_2 \\ \delta_2 & 1-\delta_2 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} v_{71} & v_{72} \\ v_{81} & v_{82} \end{pmatrix}$$

Стационарный вектор π матрицы (4) вычисляется, как и в работе [1], стандартным образом. Его компоненты π_i ($i=1-8$) позволяют, например, найти долю мономерных звеньев, вошедших в макромолекулу в составе комплексов. Эта доля равна $2(\pi_3 + \pi_4 + \pi_7 + \pi_8)$.

Найденная цепь Маркова всегда укрупняется до состояний $\bar{M}_1^* = S_1 + S_2$, $\bar{M}_1^* = S_3 + S_4$, $\bar{M}_2^* = S_5 + S_6$, $\bar{M}_2^* = S_7 + S_8$, введенных в работе [1]. При этом переходная матрица укрупненной цепи, естественно, совпадает с матрицей (9) работы [1]. Следовательно, все формулы в работе [1], описывающие статистику распределения звеньев безотносительно к их взаимным конфигурациям, остаются справедливыми. Таким образом, это фундаментальное свойство, известное ранее в теории классической сополимеризации в рамках концевой модели, обобщено нами для схемы (1).

Теперь перейдем к решению задачи описания распределения звеньев в сополимере с учетом типов стереоконфигураций, фиксирующихся в ходе присоединения их к цепи. Общие формулы, позволяющие рассчитать вероятность произвольной выборочной последовательности звеньев с заданной стереоконфигурацией, выводятся исходя из тех же соображений, что и в работе [1]. Однако они имеют различный вид в зависимости от того, какой случай схемы (1) реализуется в ходе сополимеризации. Для иллюстрации приведем вывод выражений для вероятностей диад. Будем обозначать стереоконфигурацию звеньев в этой диаде t_α так что $\alpha=1$ соответствует изо-, а $\alpha=2$ -синдиоприсоединению. Тогда в случае I на схеме (1) получим

$$\begin{aligned} P\{\bar{M}_j t_\alpha \bar{M}_k\} &= P\{X_i \bar{M}_j t_\alpha \bar{M}_k\} + P\{X_s \bar{M}_j t_\alpha \bar{M}_k\} = \\ &= P\{S_4 S_5\} + P\{S_1 S_7\} + P\{S_3 S_5\} + P\{S_3 S_7\} + \\ &\quad + P\{S_2 S_5\} + P\{S_2 S_7\} + P\{S_4 S_5\} + P\{S_4 S_7\} \end{aligned} \quad (7)$$

или, учитывая $P\{S_i S_j\} = \pi_i v_{ij}$, для произвольной диады $\bar{M}_j t_\alpha \bar{M}_k$,

$$P\{\bar{M}_j t_\alpha \bar{M}_k\} = \sum \pi_i v_{im} v_{mn} \quad (8)$$

где суммирование проводится по индексам $l=1, 2, 3, 4$ или $5, 6, 7, 8$ соответственно при $j=1$ или $j=2$; $m=1, 3$; $m=2, 4$; $m=5, 7$; $m=6, 8$ соответственно $\alpha=1$, $k=1$; $\alpha=2$, $k=1$; $\alpha=1$, $k=2$, $\alpha=2$, $k=2$. В случае II на схеме (1) аналогично получаем

$$P\{\bar{M}_j t_\alpha \bar{M}_k\} = \sum \pi_l v_{lm} v_{mn} \quad (9)$$

где l (m) пробегает значения 1, 2, 3, 4 при $j=1$ ($k=1$) и пробегает значения 5, 6, 7, 8 при $j=2$ ($k=2$), а $n=1, 3, 5, 7$ или $2, 4, 6, 8$ при $\alpha=1$ или $\alpha=2$ соответственно.

Поскольку функциональная зависимость π_i и v_{lm} от концентраций мономеров одинакова для случаев I и II, то вследствие различия формул (8) и (9), появляется возможность экспериментально различать эти случаи путем изучения зависимости от концентраций M_1 и M_2 долей различных диад. Отметим, что указанное различие имеется и в случае классической сополимеризации в отсутствие комплексов. Обобщением (8), (9) и

[1, уравнение (18)] является формулы для вероятности $P\{\bar{M}_{j_1}t_{\alpha_1}\bar{M}_{j_2}t_{\alpha_2}\dots\bar{M}_{j_{n-1}}t_{\alpha_{n-1}}\bar{M}_{j_n}\}$ произвольной последовательности звеньев с учетом их стереоконфигураций. В случае I эта вероятность определяется по формуле

$$P\{\bar{M}_{j_1}t_{\alpha_1}\dots\bar{M}_{j_{n-1}}t_{\alpha_{n-1}}\bar{M}_{j_n}\} = \tilde{\pi}^{(j_1)} Q_{j_1 j_2}^{(\alpha_1)} \cdot Q_{j_2 j_3}^{\alpha_1 \alpha_2} \dots Q_{j_{n-1} j_n}^{\alpha_{n-1} \alpha_n} \mathbf{1}^T, \quad (10)$$

где введены $\tilde{\pi}^{(1)}\{\tilde{\pi}_1, \tilde{\pi}_2, \tilde{\pi}_3, \tilde{\pi}_4\}, \tilde{\pi}^{(2)}\{\tilde{\pi}_5, \tilde{\pi}_6, \tilde{\pi}_7, \tilde{\pi}_8\}, \mathbf{1}\{1, 1, 1\}$. Матрицы $Q_{ij}^{\alpha\beta}$ размера (2×2) получаются из матрицы (4) следующим образом: выбираются строки (столбцы) 1, 3; 2, 4; 5, 7; 6, 8 соответственно при $i=\alpha=1$ ($j=\beta=1$); $i=1, \alpha=2$ ($j=1, \beta=2$); $i=2, \alpha=1$ ($j=2, \beta=1$); $i=\alpha=2$ ($j=\beta=2$). Матрица $Q_{ij}^{(\beta)}$ размера 4×2 имеет строки 1, 3 равные соответственно строкам 1, 2 матрицы $Q_{ij}^{(1)}$ и строки 2, 4 равные строкам 1, 2 матрицы $Q_{ij}^{(2)}$. В случае II

$$P\{\bar{M}_{j_1}t_{\alpha_1}\dots\bar{M}_{j_{n-1}}t_{\alpha_{n-1}}\bar{M}_{j_n}\} = \tilde{\pi}^{(j_1)} Q_{j_1 j_2} Q_{j_2 j_3}^{(\alpha_1)} \cdot Q_{j_3 j_4}^{\alpha_1 \alpha_2} \dots Q_{j_{n-1} j_n}^{\alpha_{n-3} \alpha_{n-2}} Q_{j_n}^{\alpha_{n-2} \alpha_{n-1}} \mathbf{1}^T \quad (11)$$

Здесь матрицы $Q_{ij}^{\alpha\beta}, Q_{ij}^{(\beta)}$ те же что и в уравнении (10); столбцы 1, 3 ($2, 4$) матрицы Q_{ij} размера 4×4 совпадают соответственно со столбцами 1, 2 матрицы $Q_{ij}^{(1)} (Q_{ij}^{(2)})$, а матрица $Q_{ij}^{\alpha\beta}$ размера 2×4 имеет столбцы 1, 2 ($3, 4$), совпадающие со столбцами 1, 2 матрицы $Q_{j_1}^{\alpha\beta} (Q_{j_2}^{\alpha\beta})$. Вектор $\mathbf{1}\{1, 1, 1, 1\}$ здесь в отличие от уравнения (10) четырехмерный.

Представляет интерес вопрос о том, когда последовательность реально наблюдаемых диад $\bar{M}_j t_\alpha \bar{M}_k$ сама является цепью Маркова. Это будет при выполнении одного из следующих условий (одинаковых для обоих случаев I и II):

1. $k_{11}^* = k_{12}^* = k_{21}^* = k_{22}^* = 0$
 2. $k_{11} = k_{11}^* = k_{22} = k_{22}^* = 0, \delta_1 = \frac{\mathbf{M}_2 k_{12}^i + \mathbf{M}_{12} k_{12}^{*i}}{\mathbf{M}_2 k_{12} + \mathbf{M}_{12} k_{12}^*}, \delta_2 = \frac{\mathbf{M}_1 k_{21}^i + \mathbf{M}_{12} k_{21}^{*i}}{\mathbf{M}_1 k_{21} + \mathbf{M}_{12} k_{21}^*}$
 3. a) $k_{12} = k_{11}^* = 0; \delta_1 = k_{21} = k_{22}^* = 0$
4. a) $k_{11}^* = k_{21}^* = k_{22}^* = k_{22} = 0, \delta_2 = k_{21}^i/k_{21}$
b) $k_{11}^* = k_{11}^* = k_{12}^* = k_{22}^* = 0, \delta_1 = k_{12}^i/k_{12}$
 5. a) $k_{11} = k_{11}^* = k_{12}^* = k_{22} = 0, \delta_1 = k_{12}^i/k_{12}$
b) $k_{22} = k_{22}^* = k_{21}^* = k_{11} = 0, \delta_2 = k_{21}^i/k_{21}$
 6. a) $k_{11} = k_{12}^* = k_{22}^* = k_{21}^* = 0$
b) $k_{22} = k_{21}^* = k_{11}^* = k_{12}^* = 0$
 7. $k_{11} = k_{12}^* = k_{21}^* = k_{22} = 0$.
- (12)

Как видно, случаи б получаются из случаев а заменой индексов 1 и 2, поэтому далее мы их особо не рассматриваем.

Условия 1, 3, 6, 7 совпадают с соответствующими условиями работы [1, уравнения (29), (32)], а остальные получены из оставшихся [1, (29), (32)] добавлением определенных соотношений между параметрами δ_i и кинетическими константами. То, что из системы (12) следуют уравнения работы [1] является естественным, поскольку в соответствии с фундаментальным свойством рассматриваемой модели марковская последовательность с состояниями $\bar{M}_j t_\alpha \bar{M}_k$ всегда укрупняется до состояний $\bar{M}_j \bar{M}_k$. Это свидетельствует о том, что реализацию полимерной цепи, образованной согласно схеме (1), при условиях (12) можно получить, разыгрывая сначала соответствующую цепь Маркова с состояниями \bar{M}_j или $\bar{M}_j \bar{M}_k$, а затем для каждой фиксированной пары соседних звеньев разыгрывая конфигурацию их присоединения. В таком случае можно ввести некоторый случайный процесс условного движения по заданным реализациям указанной марковской цепи, состояниями i и s которого будут изо- и синдиоконфигурации заместителей соседних мономерных звеньев. Вообще говоря, вероятность появления состояния i может зависеть не только от типов этих звеньев, но и от типов их соседей. Существуют однако условия, при которых такая зависимость отсутствует. При этом соответствующий случайный процесс будет состоять в том, что внутри каждой встре-

чающейся в ходе движения по цепи диады $\bar{M}_j \bar{M}_k$ разыгрывается независимо от ее окружения конфигурация заместителей. Вероятность изоприсоединения в таком «псевдодернулевском» случайному процессе обозначим σ_{jk} , которая равна, очевидно, условной вероятности появления состояния i внутри диады $\bar{M}_j \bar{M}_k = \bar{M}_j x \bar{M}_k$

$$\sigma_{jk} = P\{\bar{M}_j i \bar{M}_k\} / P\{\bar{M}_j \bar{M}_k\} \quad (13)$$

Это позволяет простым образом вычислять вероятности произвольных последовательностей звеньев с учетом их стереоконфигураций по известным вероятностям этих последовательностей без такого учета, алгоритм вычисления которых приведен в работе [1]. Например

$$P\{\bar{M}_1 i \bar{M}_2 s \bar{M}_1\} = P\{\bar{M}_1 \bar{M}_2 \bar{M}_1\} \sigma_{12} (1 - \sigma_{21}) \quad (14)$$

Как показал анализ, выполнение одного из условий системы (12) является необходимым для того, чтобы введенный выше случайный процесс был «псевдодернулевским». При этом в случае I схемы (1) условия 1–4 являются достаточными, а условия 5–7 следует дополнить соответствующими равенствами

5. a) $\delta_2 = (M_1 k_{21}^i + M_{12} k_{21}^{*i}) / (M_1 k_{21} + M_{12} k_{21}^*)$
 6. a) $\delta_1 = k_{12}^i / k_{12}^*$
 7. $\delta_1 = k_{12}^i / k_{12}, \quad \delta_2 = k_{21}^i / k_{21}$
- (15)

В случае II условия 2 – достаточные, остальные дополняем равенствами

1. $k_{j1}^i / k_{j1} = k_{j2}^i / k_{j2}$
 3. a) $k_{11}^i / k_{11} = k_{12}^{*i} / k_{12}^*$
 4. a) $k_{11}^i / k_{11} = k_{12}^i / k_{12} = k_{12}^{*i} / k_{12}^*$
- (16)
-
5. a) $k_{21}^i / k_{21} = k_{21}^{*i} / k_{21}^* = k_{22}^{*i} / k_{22}^*$
 6. a) $k_{12}^i / k_{12} = k_{11}^{*i} / k_{11}^*, \quad k_{21}^i / k_{21} = k_{22}^{*i} / k_{22}^*$
 7. $k_{12}^i / k_{12} = k_{11}^{*i} / k_{11}^*$

Отметим, что если знаменатель в каком-либо члене равенства обращается в нуль (при этом обязательно равен нулю и числитель), то это равенство следует считать автоматически выполненным.

Параметрами σ_{jk} такого «псевдодернулевского» процесса являются для каждого из случаев 1–7 соответственно следующие величины:
в случае I

1. $\sigma_{jk} = k_{jk}^i / k_{jk}$
 2. $\sigma_{12} = \delta_1, \quad \sigma_{21} = \delta_2$
 3. a) $\sigma_{11} = k_{11}^i / k_{11}, \quad \sigma_{12} = k_{12}^{*i} / k_{12}^*, \quad \sigma_{21} = \delta_2$
 4. a) $\sigma_{11} = k_{11}^i / k_{11}, \quad \sigma_{12} = (M_2 k_{12}^i + M_{12} k_{12}^{*i}) / (M_2 k_{12} + M_{12} k_{12}^*), \quad \sigma_{21} = \delta_2$
 5. a) $\sigma_{12} = k_{12}^i / k_{12}, \quad \sigma_{21} = \delta_2, \quad \sigma_{22} = k_{22}^{*i} / k_{22}^*$
- (17)
-
6. a) $\sigma_{11} = k_{11}^i / k_{11}, \quad \sigma_{12} = \delta_1, \quad \sigma_{21} = k_{21}^i / k_{21}, \quad \sigma_{22} = k_{22}^i / k_{22}$
 7. $\sigma_{jj} = k_{jj}^{*i} / k_{jj}^*, \quad \sigma_{12} = \delta_1, \quad \sigma_{21} = \delta_2$

в случае II

1. $\sigma_{jk} = k_{kj}^i / k_{kj}$
 2. $\sigma_{12} = \delta_2, \quad \sigma_{21} = \delta_1$
 3. a), 4. a) $\sigma_{11} = k_{11}^i / k_{11}, \quad \sigma_{12} = \delta_2$
 5. a) $\sigma_{12} = k_{21}^i / k_{21}, \quad \sigma_{21} = k_{12}^i / k_{12}, \quad \sigma_{22} = \delta_2$
 6. a) $\sigma_{11} = \delta_1, \quad \sigma_{12} = k_{21}^i / k_{21}, \quad \sigma_{21} = k_{12}^i / k_{12}$
 7. $\sigma_{jj} = \delta_j, \quad \sigma_{12} = k_{21}^i / k_{21}, \quad \sigma_{21} = k_{12}^i / k_{12}$
- (18)

Отсутствие некоторых σ_{jk} связано с тем, что в каждом из случаев 2–5 их значения не определены, поскольку соответствующие диады отсутствуют.

Для практики особый интерес представляет случай получения строго чередующегося сополимера, реализуемый при достаточной концентрации комплексообразователя в системе. Поскольку распределение звеньев \bar{M}_1, \bar{M}_2

во всех макромолекулах такого сополимера имеет вид $\sim \bar{M}_1 \bar{M}_2 \bar{M}_1 \bar{M}_2 \bar{M}_1 \sim$, то здесь как и в гомополимере макромолекулы кроме степени полимеризации различаются только последовательностью стереоконфигураций мономерных звеньев. Однако при описании тактичности чередующихся сополимеров появляются существенные отличия по сравнению с гомополимерами, связанные с необходимостью различать выборочные последовательности U_k конфигураций по типам начального и концевого окаймляющих U_k мономерных звеньев. Так, диады $\bar{M}_1 i \bar{M}_2$ и $\bar{M}_2 i \bar{M}_1$ имеют разные вероятности, хотя экспериментально они неразличимы. То же самое относится к $\bar{M}_1 s \bar{M}_2$ и $\bar{M}_2 s \bar{M}_1$, а также к парам триад $\bar{M}_1 i \bar{M}_2 s \bar{M}_1$ и $\bar{M}_1 s \bar{M}_2 i \bar{M}_1$, $\bar{M}_2 i \bar{M}_1 s \bar{M}_2$ и $\bar{M}_2 s \bar{M}_1 i \bar{M}_2$. Спектроскопические измерения позволяют определять лишь $P(i) = P\{\bar{M}_1 i \bar{M}_2\} + P\{\bar{M}_2 i \bar{M}_1\}$, а также по отдельности величины $P(\bar{M}_1 i \bar{M}_2 s \bar{M}_1) = P\{\bar{M}_1 i \bar{M}_2 s \bar{M}_1\} + P\{\bar{M}_1 s \bar{M}_2 i \bar{M}_1\}$ и $P(\bar{M}_2 i \bar{M}_1 s \bar{M}_2) = P\{\bar{M}_2 i \bar{M}_1 s \bar{M}_2\} + P\{\bar{M}_2 s \bar{M}_1 i \bar{M}_2\}$. Сумма последних двух величин $P(is)$ задает совместно с $P(i)$ коэффициент микрогетерогенности

$$K_m = \frac{P(is)}{2P(i)P(s)}, \quad (19)$$

равенство которого единице является необходимым условием того, что тактичность чередующегося сополимера может быть описана статистикой Бернулли.

Практический интерес представляет нахождение таких соотношений между кинетическими константами, при которых независимо от концентраций мономеров значение $K_m=1$. Как показал анализ, указанными соотношениями являются

$$k_{jk}^i/k_{jk}^{*i} = k_{jk}^{*i}/k_{jk}^* = \delta_1 = \delta_2 = \sigma, \quad (20)$$

которые в рамках рассматриваемой кинетической схемы (1) оказываются и достаточными условиями для описания тактичности сополимера схемой Бернулли с параметром σ . Интересно, что при невыполнении уравнения (20) тактичность сополимера не может быть описана цепью Маркова. Однако в этом случае при выполнении соотношений строки 2 формул (12) случайный процесс условного движения по полимерной цепи с состояниями i и s будет « псевдобернуллевским », с параметрами

$$\delta_1 = k_{12}^i/k_{12} = k_{12}^{*i}/k_{12}^*, \quad \delta_2 = k_{21}^i/k_{21} = k_{21}^{*i}/k_{21}^*, \quad (21)$$

причем $\sigma_{12} = \delta_1$, $\sigma_{21} = \delta_2$ в случае I и $\sigma_{12} = \delta_2$, $\sigma_{21} = \delta_1$ в случае II.

В заключение отметим следующее возможное обобщение рассмотренной модели. Если при присоединении комплекса две фиксируемые связи не являются независимыми друг от друга, то в кинетической схеме (1) вместо констант скоростей $k_{ij}^i \delta_j$, $k_{ij}^{*i} \delta_j$ удобно ввести $k_{ij}^i \delta_j^{ii}$, $k_{ij}^{*i} \delta_j^{is}$, $k_{ij}^* \delta_j^{si}$ и $k_{ij}^* \delta_j^{ss}$. При этом, например, $k_{12}^{*i} \delta_2^{is}$ есть константа скорости такого присоединения комплекса $\bar{M}_2 \bar{M}_1$ к радикалу A_1 , при котором первая из фиксируемых связей будет i , а вторая s . Тогда можно показать, что надлежащим выбором большего числа состояний ($M_i t_a \bar{M}_k^6$, $M_i t_a \bar{M}_k^4$ в случае I, и $Xt_a \bar{M}_j \cdot x \bar{M}_k^6$, $Xt_a \bar{M}_j \cdot x \bar{M}_k^4$ в случае II), опять получаем вспомогательную цепь Маркова, позволяющую рассчитать статистические характеристики сополимера аналогично тому, как это сделано в настоящей работе.

Авторы благодарят В. А. Кабанова и В. П. Зубова за формулировку задачи и обсуждение результатов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Королев С. В., Кучанов С. И. Высокомолек. соед. А, 1982, т. 24, № 3, с. 645.
2. Pyun C. W., Fox T. G. J. Polymer Sci. A-2, 1971, v. 9, N 4, p. 615.
3. Оудиан Дж. Основы химии полимеров. М.: Мир, 1974, с. 494.
4. Bawn C. E. H., Janes W. H., North A. M. J. Polymer. Sci. C, 1963, N 4, p. 427.

Московский государственный
университет им. М. В. Ломоносова

Поступила в редакцию
18.XII.1980

CONFIGURATIONAL STATISTICS OF COPOLYMERS SYNTHESIZED FOLLOWING COMPLEX-RADICAL MECHANISM

Korolev S. V., Kutchanov S. I.

Summary

The configurational statistics of vinyl copolymers synthesized following complex-radical mechanism is described taking into account the stereochemistry of substituents configurations in monomer units of macromolecules.