ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Том (А) XXV 1983 № 11

УДК 541.64:542.954

ПРИМЕНИМОСТЬ СТАТИСТИЧЕСКОГО ПОДХОДА ДЛЯ ОПИСАНИЯ ПРОЦЕССОВ НЕРАВНОВЕСНОЙ ПОЛИКОНДЕНСАЦИИ

Иржак В. И., Тай М. Л.

На основе результатов исследования процессов самосборки найдены условия применимости статистического подхода для описания кинетики процессов неравновесной поликонденсации и предложен алгоритм расчета для следующих случаев линейной поликонденсации: чередующейся сополиконденсации двух мономеров, реакционная способность одного из которых подчиняется «эффекту соседа»; чередующейся сополиконденсации n мономеров типа А и l мономеров типа В, причем реакционная способность мономеров типа А подчиняется «эффекту соседа»; сополиконденсации мономеров А и В, причем реакционная способность А подчиняется «эффекту соседа» и возможно образование либо блока A_2, либо блоков A_i, где i – любое число.

Решение полной системы дифференциальных уравнений, описывающей кинетику процесса неравновесной поликонденсации, обычно весьма затруднительно. Поэтому начиная с Флори [1] развивается статистический метод (см. библиографию [2]), сущность которого заключается во введении допущений, имеющих статистическую природу и позволяющих свести решение полной системы дифференциальных уравнений к решению системы, которой удовлетворяют концентрации некоторых выделенных компонент, например функциональных групп. После отыскания этих величин концентрации всех остальных компонент и полное состояние системы определяются соотношениями, выражающими математически введенные специальные допущения.

Недостаток статистического подхода — необходимость доказательства обоснованности его применения в каждом конкретном случае. Критерием применимости служит совпадение результатов, полученных независимо кинетическим и статистическим путем. Именно так решали задачу в работах [2—5], где наряду с аналитическим исследованием использовали и численные расчеты [3, 5].

Точность совпадения результатов расчетов, выполненных различными методами, должна определяться возможностями экспериментальной проверки, хотя интерес представляет прежде всего отыскание условий, при выполнении которых решение системы дифференциальных уравнений, описывающей процесс полностью, может быть найдено точно при помощи более простой системы уравнений.

Именно эта задача рассмотрена в данной работе. В основе решения лежит предложенный нами подход [6], опирающийся на результаты исследования процессов самосборки [7—9]. Его сущность можно сформулировать так: переход от кинетического описания к статистическому возможен тогда, когда в фазовом пространстве исходной системы дифференциальных уравнений имеется инвариантное многообразие состояний, которое не может покинуть фазовая точка. При этом размерность такого многообразия равна числу независимых характеристик, определяющих процесс при статистическом подходе. Таким образом, статистический и кинетический подходы эквивалентны тогда, когда в фазовом пространстве полной системы имеется инвариантное многообразие, на котором система находится в начальный момент времени. Такие многообразия состояний найдены в ра-

ботах [7—9] для моделей процессов самосборки отрезков, линейных цепей и деревьев. В данной работе изложены необходимые результаты исследования моделей самосборки, показано, как они используются для описания процессов поликонденсации, и приведены примеры, иллюстрирующие расчеты в некоторых конкретных случаях.

В моделях самосборки рассматривали взаимодействие n различных элементов, которые могут объединяться между собой в компоненты, состоящие из двух, трех и более элементов. Различные модели самосборки отличаются наборами допустимых компонент (мономеров, отрезков, цепей, деревьев) и взаимодействий. Так, в модели самосборки отрезков, предложенной Леонтовичем [7], каждая компонента представляет собой отрезок [i, j], состоящий из связанных в порядке нумерации элементов $i, i+1, \ldots j$; $1 \leqslant i \leqslant j \leqslant n$. При этом [i, i] — изолированный элемент i; допустимыми взаимодействиями являются объединение отрезков [i, k] и [k+1, j] в отрезок [i, j] и распадение [i, j] на [i, k] и [k+1, j], где $1 \leqslant i \leqslant k < j \leqslant n$. В модели самосборки цепей [8] элементы могут объединяться в произвольном порядке в сколь угодно длинные линейные цепи. Допустимыми взаимодействиями являются объединение и распад цепей.

В работе [8] доказано, что процессы самосборки удобно описывать при помощи концентраций блоков связей во всех компонентах системы. Так,

$$y_{ij} = \sum_{l=1}^{i} \sum_{k=j}^{n} x_{lk}$$

представляет собой концентрацию блока связей между элементами $i \ldots j$ во всех отрезках, имеющихся в системе в данный момент времени; x_{lk} — концентрация отрезков $[l, k]$.

Концентрация блоков связей однозначно определяется через концентрации компонент и наоборот

$$x_{ij} = y_{ij} - y_{i-1,\,j} - y_{i,\,j+1} + y_{i-1,\,j+1}, \tag{1}$$

где $y_{0i} = y_{i,n+1} = 0$.

В работе [8] введено множество состояний хаоса[1] процесса самосборки. По определению процесс самосборки отрезков находится в состоянии хаоса в момент t, если

$$\frac{y_{ij}(t)}{y_{ii}(t)} = \prod_{k=i}^{j=1} \frac{y_{k,k+1}(t)}{y_{kk}} \quad 1 \leqslant i < j \leqslant n \tag{2}$$

Соотношение (2) означает, что в состоянии хаоса концентрации всех блоков связей выражаются через концентрации блоков, содержащих только одну связь $y_{k,\,k+1}$, и концентрации элементов y_{kk}, которые представляют собой постоянные во времени величины. Условие хаоса для всех концентраций блоков связей выполняется в начальный момент времени, если в этот момент нет никаких связей между элементами, т. е. $y_{ij}(0) = 0$, $1 \leqslant i < j \leqslant n$.

В работе [8] доказана теорема об инвариантности состояния хаоса во времени, если константы скорости образования и разрыва связей зависят только от непосредственно взаимодействующих элементов. Эта теорема обосновывает эквивалентность результатов, получаемых кинетическим и статистическим методами, поскольку отношения $y_{ij}(t)/y_{ii}(t)$ и $y_{k,\,k+1}(t)/y_{kk}$ имеют простой статистический смысл. Действительно, все концентрации связей блоков, а следовательно, и компонент системы определяются величинами $y_{k,\,k+1}(t)$ и y_{kk} согласно уравнению (2). При этом $y_{ii}(t) = y_{ii}(0)$, а $y_{k,\,k+1}(t)$ удовлетворяют уравнениям

$$y_{k,\,k+1} = (y_{kk} - y_{k,\,k+1})\, p_{k,\,k+1} (y_{k+1,\,k+1} - y_{k,\,k+1}) - y_{k,\,k+1} q_{k,\,k+1}, \tag{3}$$

где $y_{k,\,k+1}(0) = 0$, а $p_{k,\,k+1}$ и $q_{k,\,k+1}$ — константы скорости образования и разрыва связи между элементами k и $k+1$ соответственно ($k = 1, 2, \ldots, n-1$).

[1] Понятие хаоса в том же смысле ранее использовано Кацем [10], а условие (2) аналогично «больцмановскому свойству» уравнения Больцмана.

Понятие хаоса и аналогичная теорема об инвариантности состояния хаоса для процессов самосборки отрезков с «эффектом соседа», т. е. с зависимыми от связей взаимодействующих элементов константами скорости реакций, сформулированы в работе [9]. Дополнительное условие в этом случае состоит в требовании распадения процесса самосборки на гнезда, т. е. такие блоки связей, что константы скорости образования и разрыва связей между элементами, входящими в данное гнездо, не зависят от наличия связей с элементами, не принадлежащими этому гнезду. Для процесса самосборки отрезков, распадающегося на r гнезд, $\langle I_m I_{m+1}\rangle$, $m=1,\ldots,r$; $1=I_1<\ldots I_{r+1}=n$, условие хаоса заключается в том, что для всех $1\leqslant i<I_m<\ldots<I_{m+s}<j\leqslant n$ выполняется

$$\frac{y_{ij}}{y_{I_{m-1}}}=\frac{y_{iI_n}}{y_{I_{m-1}}}\cdot\frac{y_{I_{m+s},j}}{y_{I_{m+s}}}\prod_{k=m}^{m+s-1}\frac{y_{I_kI_{k+1}}}{y_{I_k}} \tag{4}$$

Условие (4) означает, что все концентрации блоков связей, содержащих связи более чем одного гнезда, выражаются через концентрации блоков связей отдельных гнезд и имеют простой статистический смысл.

Состояние хаоса в случае процессов самосборки линейных цепей с «эффектом соседа» также сохраняется при условии возможности разбиения процесса на гнезда. При этом концентрации блоков связей каждого гнезда удовлетворяют системе уравнений, аналогичной (3): в правых частях суммируются все возможные способы образования и разрыва соответствующего блока связей. Ввиду их громоздкости в общем виде ниже приведены конкретные примеры, в которых выписаны эти уравнения.

В процессе линейной сополиконденсации элементами являются мономерные звенья, компонентами — всевозможные линейные цепи, а интенсивности образования и разрыва связей между компонентами определяются константами скорости соответствующих реакций. Поэтому процесс поликонденсации представляет собой частный случай модели самосборки.

Понятие блоков связей не имеет точного аналога в химии полимеров. Так, для гомополимеров концентрации блоков связей выражаются через неполные нулевой и первый моменты распределения по длинам цепей

$$y_n=\sum_{k\geqslant n}(k-n+1)x_k=\sum_{k\geqslant n}kx_k-(n-1)\sum_{k\geqslant n}x_k$$

В случае сополимеров концентрации $x(\alpha,\beta,\ldots,\gamma)$ цепей $(\alpha,\beta,\ldots,\gamma)$ связаны с концентрациями блоков связей равенствами [8]

$$x(\alpha,\beta,\ldots,\gamma)=y(\alpha,\beta,\ldots,\gamma)-\sum_{\delta}y(\alpha,\beta,\ldots,\gamma,\delta)-$$

$$-\sum_{\nu}\left[y(\nu,\alpha,\beta,\ldots,\gamma)-\sum_{\delta}y(\nu,\alpha,\beta,\ldots,\gamma,\delta)\right],$$

обобщающими равенства (1.45) в работе [3] так же, как понятие блока связей обобщает понятие туплета.

Обоснование адекватности статистического и кинетического подходов получается с помощью представления о состоянии хаоса. Для этого необходимо, чтобы процесс распадался на гнезда, т. е. блоки связей, образование и разрыв которых не зависел от связей, не входящих в гнездо. Концентрации блоков связей отдельных гнезд находят из системы дифференциальных уравнений, правые части которых зависят только от этих концентраций, остальные — из условий хаоса, т. е. статистически. Так, при сополиконденсации без «эффекта соседа» гнездами являются блоки, содержащие одну связь. Их концентрации находят из системы уравнений, аналогичных уравнению (3)

$$y(\alpha\beta)=\left\{y(\alpha)-\sum_{\gamma}y(\alpha\gamma)\right\}p_{\alpha\beta}\left\{y(\beta)-\sum_{\gamma}y(\alpha\gamma)\right\}-y(\alpha\beta)q_{\alpha\beta},$$

где $y(\alpha\beta)$ — концентрация блоков связей, состоящих из элементов α и β. Остальные концентрации блоков связей и всех компонент находят из равенств, аналогичных равенствам (1) и (2).

Распадение процесса сополиконденсации с «эффектом соседа» на гнезда возможно только тогда, когда существуют связи или элементы с независимыми константами скорости. Именно поэтому применение статистических методов принципиально невозможно для системы, рассмотренной в работе [3] (линейная поликонденсация одного мономера с «эффектом соседа»). Гнездо в этом случае образовать не удается: оно представляет собой блок связей бесконечной длины. Ясно, что в этом случае статистическое рассмотрение теряет смысл.

Приведем примеры, чтобы показать, как использовать предлагаемую методику для описания процессов сополиконденсации.

Пример 1. Сополиконденсация мономеров А и В, причем реакционная способность А подчиняется «эффекту соседа», связи А—А и В—В отсутствуют.

Все возможные компоненты такого процесса представляют собой цепи $(AB)_iA$, $B(AB)_i$, $(AB)_{i+1}$, $i=0, 1, 2, \ldots$. Состояние процесса в каждый момент времени определяется совокупностью концентраций цепей $x_{(AB)_iA}, x_{B(BA)_i}, x_{(AB)_{i+1}}$ или концентраций блоков связей $y_{(AB)_i}$ $y_{B(AB)_i}, y_{(AB)_{i+1}}$ при этом

$$x_{(AB)_iA}=y_{(AB)_iA}-2y_{(AB)_{i+1}}+y_{B(AB)_{i+1}}$$

$$x_{B(AB)_i}=y_{B(AB)_i}-2y_{(AB)_{i+1}}+y_{(AB)_{i+1}A} \tag{5}$$

$$x_{(AB)_{i+1}}=y_{(AB)_{i+1}}-y_{B(AB)_{i+1}}-y_{(AB)_{i+1}A}+y_{(AB)_{i+2}}$$

Константы скорости реакций разрыва связей приняты равными 0, а образования удовлетворяют соотношению

$$p(AA)=p(BB)=0$$

$$p\{A, B\}=p\{A, B(AB)_i\}=p\{A, B(AB)_iA\}=p, \tag{6}$$

$$p\{(AB)_iA, B(AB)_j\}=p\{B(AB)_iA, B(AB)_j\}=$$

$$=p\{B(AB)_iA, (BA)_{j+1}\}=p\{(AB_iA, (BA)_{j+1}\}=\bar{p},$$

где $i=0, 1, \ldots; j=0, 1, \ldots$.

Уравнения для концентраций блоков связей имеют вид

$$\dot{y}_{(AB)_{i+1}}=[(y_A-y_{AB})p+(y_{AB}-y_{BAB})(\bar{p}-p)][y_{B(AB)_i}-y_{(AB)_{i+1}}]+$$

$$+\bar{p}\sum_{k=1}^{i}\{[y_{(AB)_k}-y_{(AB)_kA}][y_{(AB)_{i-k+1}}-y_{B(AB)_{i-k+1}}]+$$

$$+[y_{(AB)_kA}-y_{(AB)_{k+1}}][y_{B(AB)_{i-k}}-y_{(AB)_{i-k+1}}]$$

$$\dot{y}_{A(BA)_i}=2[(y_A-y_{AB})p+(y_{BA}-y_{BAB})(\bar{p}-p)][y_{(BA)_i}-y_{A(BA)_i}]+$$

$$+2\bar{p}\sum_{k=1}^{i}[y_{(AB)_k}-y_{(AB)_kA}][y_{(AB)_{i-k}A}-y_{(BA)_{i-k+1}}] \tag{7}$$

$$\dot{y}_{B(AB)_i}=2\bar{p}\sum_{k=1}^{i}[y_{(BA)_k}-y_{(BA)_kB}][y_{B(AB)_{i-k}}-y_{(AB)_{i-k+1}}],$$

$$y_{(AB)_{i+1}}(0)=y_{(AB)_{i+1}A}=(0)=y_{B(AB)_{i+1}}(0)=0,$$

где $i=0, 1, 2, \ldots$.

Все уравнения этой системы содержат конечное число слагаемых, поэтому она проще, чем система уравнений для концентрации цепей, правые части которой содержат бесконечные суммы. Ее решение упрощается, если воспользоваться условиями хаоса и распадением на гнезда. В данном случае гнездами являются блоки связей B(AB), и две концентрации блоков связей y_{AB} и y_{BAB} определяют все остальные равенствами

$$\frac{y_{(AB)_iA}}{y_B}=\left(\frac{y_{AB}}{y_B}\right)^2\left(\frac{y_{BAB}}{y_B}\right)^i \quad \frac{y_{B(AB)_i}}{y_B}=\left(\frac{y_{BAB}}{y_B}\right)^i$$
$$\frac{y_{(AB)_{i+1}}}{y_B}=\left(\frac{y_{AB}}{y_B}\right)\left(\frac{y_{BAB}}{y_B}\right)^i \tag{8}$$

в соответствии с общей методикой уравнения для y_{AB} и y_{BAB} получают из системы (7)

$$\dot{y}_{AB}=[(y_A-y_{AB})p+(y_{AB}-y_{BAB})(\bar{p}-p)](y_B-y_{AB})$$
$$\dot{y}_{BAB}=2\bar{p}(y_B-y_{AB})(y_{AB}-y_{BAB}), \tag{9}$$

где $y_{AB}(0)=y_{BAB}(0)=0$; y_A и y_B — концентрации элементов A и B.

Таким образом, полное описание рассматриваемого процесса сополиконденсации определяется равенствами (9) и решением системы двух уравнений (9). Полученный результат совпадает с приводимым в работах [2, 3], где было обосновано применение статистического подхода для такого процесса. Здесь интерес представляет принцип применения представления о распадении процесса на гнезда.

Пример 2. Пусть в процессе сополиконденсации участвуют n элементов типа A (A_1, A_2, ... A_n), подчиняющиеся «эффекту соседа», и l элементов типа B (B_1, B_2, ... B_l), реакционная способность которых не зависит от наличия или отсутствия других связей, причем реакция протекает только между элементами типа A и типа B, но не A с A или B с B. Этот пример представляет собой обобщение примера 1 и приведен здесь в связи с гипотезой Кучанова: «...условием квазиидеальности поликонденсационной системы будет следующее: каждое мономерное звено с зависимыми функциональными группами в любой молекуле рассматриваемой системы соединено только со звеньями с независимыми группами» [11].

Простое обобщение предыдущего примера сразу приводит к обоснованию статистического подхода. Действительно, используя аналогичные обозначения $p_{A_rB_s}$ и $p_{B_kA_rB_s}$ констант скорости образования связи между A_r и B_s, $r=1, 2, \ldots n$, $s=1, 2, \ldots l$, при условии, что A_r ни с каким элементом не связан или связан, соответственно получаем систему уравнений для $y_{A_rB_s}$ и $y_{B_kA_rB_s}$, причем блок $B_kA_rB_s$ представляет собой гнездо

$$\dot{y}_{A_rB_s}=\left[\left(y_{A_r}-\sum_{\nu=1}^{l}y_{A_rB_\nu}\right)p_{A_rB_s}+\sum_{\nu=1}^{l}\left(y_{A_rB_\nu}-\sum_{\mu=1}^{l}y_{B_\mu A_rB_\nu}\right)\times\right.$$
$$\left.\times(p_{B_\nu A_rB_s}-p_{A_rB_s})\right]\left(y_{B_s}-\sum_{\nu=1}^{n}y_{A_\nu B_s}\right) \tag{10}$$

$$\dot{y}_{B_kA_rB_s}=p_{B_kA_rB_s}\left(y_{B_k}-\sum_{\nu=1}^{n}y_{A_\nu B_k}\right)\left(y_{A_rB_s}-\sum_{\nu=1}^{l}y_{B_\nu A_rB_s}\right)+$$
$$+p_{B_kA_rB_s}\left(y_{B_kA_r}-\sum_{\nu=1}^{l}y_{B_kA_rB_\nu}\right)\left(y_{B_s}-\sum_{\nu=1}^{n}y_{A_\nu B_s}\right)$$

Концентрации всех остальных блоков связей получаются после отыскания $y_{B_kA_rB_s}$ и $y_{A_rB_s}$ с помощью условия хаоса в соответствии с уравнением (4) аналогично равенству (8). Таким образом, гипотеза Кучанова получает обоснование.

Пример 3. Пусть из двух элементов А и В первый подчиняется «эффекту соседа» и может образовывать связи как с А, так и с В, но пара АА может реагировать только с В. В данном случае гнездами являются блоки связей ВАВ и ВААВ. Все концентрации блоков, содержащих k звезд ВАВ и n гнезд ВААВ ($k+n>0$, k, $n=0, 1\ldots$), а на концах s блоков АВ и l блоков ААВ ($s+l=0, 1, 2$), выражаются в виде

$$\left(\frac{y_{BAB}}{y_B}\right)^k \left(\frac{y_{BAAB}}{y_B}\right)^n \left(\frac{y_{AB}}{y_B}\right)^s \left(\frac{y_{AAB}}{y_B}\right)^l$$

Концентрации y_{AA}, y_{AB}, y_{AAB}, y_{BAB}, y_{BAAB} удовлетворяют системе уравнений

$$\begin{gathered}
\dot{y}_{AA}=(y_A-y_{AA}-y_{AB})^2 p_{AA}+(y_{AB}-y_{AAB}-y_{BAB})\,[(y_A-y_{AA}-y_{AB})(p_{A,\,AB}-p_{AA})+\\
+(y_{AB}-y_{AAB}-y_{BAB})(p_{BA,\,AB}-2p_{A,\,AB}+p_{AA})]\\
\dot{y}_{AB}=[(y_A-y_{AB}-y_{AA})p_{AB}+(y_{AA}-y_{AAB})(p_{AA,\,B}-p_{AB})+\\
+(y_{AB}-y_{AAB}-y_{BAB})(p_{BA,\,B}-p_{AB})]\,(y_B-y_{AB})\\
\dot{y}_{BAB}=2p_{BA,\,A}(y_{AB}-y_{AAB}-y_{BAB})(y_B-y_{AB})\\
\dot{y}_{AAB}=[(y_A-y_{AA}-y_{AB})p_{A,\,AB}+(y_{AB}-y_{AAB}-y_{BAB})(p_{BA,\,AB}-p_{A,\,AB})]\,(y_{AB}-\\
-y_{AAB}-y_{BAB})+(y_{AA}-y_{AAB})p_{AA,\,B}(y_B-y_{AB})\\
\dot{y}_{BAAB}=2p_{AA,\,B}(y_{AAB}-y_{BAAB})(y_B-y_{AB})+p_{BA,\,AB}(y_{AB}-y_{AAB}-y_{BAB})^2,
\end{gathered} \tag{11}$$

где обозначения констант введены так же, как и в примере 1. Таким образом, обосновано применение статистического подхода хотя и для экзотической системы, но не удовлетворяющей гипотезе Кучанова. Применимость статистического метода оказывается более широкой.

Пример 4. Пусть в процессе сополиконденсации элементов А и В допускается возможность реакции между любыми элементами, т. е. образования любой последовательности связанных элементов А и В. При этом реакционная способность только элемента А подчиняется «эффекту соседа». В этом случае гнездами являются блоки связей BA_iB, $i=0, 1, 2, \ldots$. Для отыскания концентраций y_{BA_iB} требуется решить систему из $3(i+1)$ уравнений, $i\geqslant 1$. Концентрации блоков связей, имеющих n_k гнезда BA_kB, $k=0, 1, 2, \ldots$ и концевые блоки A_lB и BA_r, равны

$$\frac{y_{A_lB}}{y_B}\cdot\frac{y_{BA_r}}{y_B}\cdot\prod_{k=0}^{\infty}\left(\frac{y_{BA_kB}}{y_B}\right)^{n_k}$$

Поскольку y_{BA_kB} экспоненциально убывает с увеличением k начиная с некоторого его значения, в этом выражении можно учитывать только конечное число сомножителей. Возникающая при этом погрешность тем меньше, чем больше максимальная длина гнезда, учитываемого при расчете. С другой стороны, допустимая погрешность расчета должна соответствовать возможностям экспериментального определения вычисляемых параметров полимерной системы.

Таким образом, то обстоятельство, что все экспериментальные методы имеют ограниченную точность, позволяет существенно уменьшить необходимое число дифференциальных уравнений и тем самым расширить границы применимости статистического подхода для описания процессов линейной сополиконденсации.

В заключение сделаем два замечания.

Во-первых, в примерах 1,3 и 4 ради простоты рассмотрены процессы только с двумя элементами, хотя, как в примере 2, результаты обобщаются и на более сложные системы. Во-вторых, в настоящей работе мы огра-

ничились исследованием процессов линейной сополиконденсации. Принципиально такие же результаты получаются и для трехмерной поликонденсации, поскольку и в этом случае процесс полностью описывается как концентрациями компонент, так и концентрациями блоков связей.

Таким образом, вопрос о применимости статистического подхода к описанию кинетики неравновесной поликонденсации сводится к задаче о разбиении процесса на гнезда в терминах концентраций блоков связей.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Flory P. J.* Principles of Polymer Chemistry. N. Y.: Cornell Univ. Press, 1953, p. 672.
2. *Иржак В. И., Розенберг Б. А., Ениколопян Н. С.* Сетчатые полимеры. М.: Наука, 1979, с. 248.
3. *Кучанов С. И.* Методы кинетических расчетов в химии полимеров. М.: Химия, 1978, с. 368.
4. *Dusek K.* Polymer Bull., 1979, v. 1, № 7, p. 523.
5. *Mikes J., Dusek K.* In: Meeting on Macromolecules: VII Discus. Conf. Karlovy Vary, 1980, C 55.
6. *Иржак В. И., Тай М. Л.* Докл. АН СССР, 1981, т. 259, № 4, с. 856.
7. *Леонтович А. М.* Проблемы передачи информации, 1975, т. 11, № 4, с. 97.
8. *Тай М. Л.* Проблемы передачи информации, 1979, т. 15, № 4, с. 40.
9. *Тай М. Л.* Проблемы передачи информации, 1981, т. 17, № 1, с. 53.
10. *Кац М.* Вероятность и смежные вопросы в физике. М.: Мир, 1965, с. 407.
11. *Кучанов С. И.* Докл. АН СССР, 1979, т. 249, № 4, с. 899.

Отделение Института химической физики АН СССР

Научно-исследовательский институт
прикладной математики и кибернетики
при Горьковском государственном университете
им. Н. И. Лобачевского

Поступила в редакцию
26.V.1982

APPLICABILITY OF STATISTICAL APPROACH TO DESCRIPTION OF PROCESSES OF NON-EQUILIBRIUM POLYCONDENSATION

Irzhak V. I., Tai M. L.

Summary

The conditions of applicability of statistical approach to describe the kinetics of processes of non-equilibrium polycondensation have been found basing on results of the study of self-assembly processes. The algorithm of calculation is proposed for following cases of linear polycondensation: alternating copolycondensation of two monomers, the reactivity of one of them being obeyed to «neighboring group effect»; alternating copolycondensation of n monomers of A type and l monomers of B type, the reactivity of A monomers being obeyed to «neighboring group effect»; copolycondensation of A and B monomers, the reactivity of A monomers being obeyed to «neighboring group effect», and the formation of $-A_2-$ or $-A_i-$ blocks is possible, where i is any number.