

УДК 541.64:539.199

КОНФИГУРАЦИОННАЯ СТАТИСТИКА РАЗВЕТВЛЕННЫХ ПОЛИКОНДЕНСАЦИОННЫХ ПОЛИМЕРОВ

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

Предложен подход к описанию конфигурационной статистики разветвленных полимеров, учитывающий разновенность макромолекул, возникающую вследствие того, что мономерные звенья одного типа различаются между собой числом прореагировавших в них групп. В рамках этого подхода конфигурационная статистика характеризуется долями произвольных выборочных последовательностей с различными значениями числа мономерных звеньев в них. Каждая такая последовательность представляет собой фрагмент молекулы, состоящий из k соединенных между собой мономерных звеньев с учетом топологии соединяющих их связей. Приведены соотношения между долями последовательностей с разными значениями k , которые могут быть использованы при обработке данных ЯМР-спектроскопии. Сформулирован алгоритм вычисления вероятностей произвольных последовательностей с помощью методов теории ветвящихся случайных процессов.

Конфигурация разветвленной макромолекулы определяется характером распределения связей между входящими в ее состав мономерными звеньями. При одном и том же их числе в зависимости от указанного распределения возможно существование различных топологических изомеров аналогично хорошо известной изомерии парафинов. Однако при типичных значениях степени полимеризации макромолекул число их изомеров настолько велико, что описание полимерных образцов с помощью задания концентраций химически индивидуальных соединений, как это принято в химии низкомолекулярных соединений, становится практически бессмысленным.

Аналогичная проблема возникает в случае линейных сополимеров вследствие изомерии, связанной с различным характером распределения звеньев в их макромолекулах. В этом случае конфигурационное описание сополимера осуществляется с помощью задания вероятностей $P(U_k)$ различных выборочных последовательностей (U_k) из k звеньев [1–4]. С ростом k информация о конфигурационной структуре сополимера становится все более детальной, и исчерпывающее описание такой структуры подразумевает построение конструктивного алгоритма вычисления вероятностей любых последовательностей. Цель настоящей работы — перенесение подобного подхода на разветвленные полимеры.

Как известно, многие физико-химические свойства разветвленных макромолекул определяются их конфигурационной и конформационной структурой. Некоторые из них (средние размеры, интенсивность светорассеяния, гидродинамический радиус Стокса, второй вириальный коэффициент) зависят от числа последовательностей всех размеров [5]. Другие свойства, так называемые структурно-аддитивные (энталпия образования, энталпия сгорания, плотность, энтропия [6–9]), а также температура стеклования [8, 10] зависят от числа в макромолекулах некоторых фрагментов малого размера (атомов или связей, а также пар, троек атомов или связей). Имеется успешный опыт предсказания структурно-аддитивных свойств олигомерных углеводородов [6, 7, 9], однако до сих пор не решена типичная для полимерных систем задача определения их для смеси большого числа индивидуальных соединений. Наличие алгоритма вычисления

вероятностей различных выборочных последовательностей позволит, таким образом, определять указанные физико-химические свойства полимера.

Топология макромолекулы характеризуется ее молекулярным графом, близким по смыслу к структурной формуле [1]. Важной особенностью поликонденсационных полимеров является то обстоятельство, что число разветвляющих звеньев в них обычно сравнимо с общим числом мономерных звеньев. Это принципиально отличает их от полимеров типа сшитого каучука, в которых межузловые цепи содержат большие количества звеньев. В то время как в случае сшитых полимеров типа каучуков вершины графа соответствуют сшивкам, а ребра — межузловым цепям случайной длины, на молекулярных графах продуктов поликонденсации удобнее изображать также бифункциональные звенья. При этом ребра графа отвечают связям фиксированной длины, и конфигурационная структура молекулы полностью определяется его топологией. Типичными примерами полимеров, для описания конфигурационной статистики которых применима развитая ниже теория, являются феноло-, мочевино- и меламиноформальдегидные смолы.

Итак, узлы молекулярного графа (вершины степени больше единицы) соответствуют мономерным звеньям, ребра — связям, а висячие вершины — непрореагировавшим функциональным группам. Для обозначения на графах различий в химической природе указанных фрагментов элементы графа условно раскрашиваются в разные цвета. Под выборочной последовательностью (U_k) , называемой k -адой, мы будем понимать связный подграф молекулярного графа, состоящий из k узлов вместе со всеми выходящими из них ребрами. Часть из них (внутренние ребра) соединяют узлы последовательности (U_k) между собой и с висячими вершинами, остальные (соединяющие, или связзывающие ребра [11]) — с другими узлами графа, не вошедшими в (U_k) . На рис. 1 изображены все не содержащие циклов монады (U_1) , диады (U_2) и триады (U_3) для случая гомополиконденсации мономера с тремя одинаковыми группами типа 1,3,5-триметилбензола.

Предложенный способ построения иерархической последовательности подграфов не является единственным возможным. Так, Гордон и Кеннеди [7] предложили относить к одному иерархическому уровню все подграфы данного диаметра [11]. Сходный принцип классификации подграфов использовали авторы работ [6, 9], которые рассматривали в качестве определяющих структурно-аддитивные свойства такие фрагменты, как атомы и связи с учетом их первого, второго и последующих окружений. Структурно-аддитивное свойство \mathcal{P} олигомерных химически индивидуальных соединений представляется в простейшем случае в виде

$$\mathcal{P} = \sum n_q \mathcal{P}_q, \quad (1)$$

где n_q — число различных фрагментов q -го типа, а \mathcal{P}_q — удельный вклад свойства \mathcal{P} на q -й фрагмент. В простейших случаях такие фрагменты [9] совпадают с введенными выше монадами или диадами. Например, для алканов монады соответствуют атомам, а диады — связям с учетом их первого окружения [9]. Множество последовательностей (U_k) со значениями $k \geq 3$ содержат, наряду с фрагментами, необходимыми для вычисления структурно-аддитивных свойств, еще и k -ады, не входящие в число рассматриваемых в работах [6, 9] (например $(U_{3,2})$, $(U_{3,5})$ и другие, имеющие соединяющее ребро у центрального звена (рис. 1)). Однако учет такого рода последовательностей необходим при расчете средних размеров макромолекул и других упомянутых выше характеристик. Кроме того, предлагаемый в настоящей работе способ построения иерархической последовательности фрагментов позволяет установить между числами соответствующих им подграфов некоторые соотношения, которые могут быть использованы при обработке данных ЯМР-спектроскопии.

Необходимо обратить внимание на одно принципиальное отличие при расчете структурно-аддитивных свойств полимеров с помощью формул, аналогичных соотношению (1), по сравнению с таким расчетом для оли-

гомеров. В то время как при известных из эксперимента значениях \mathcal{P}_q во втором случае достаточно просто пересчитать числа n_q различных фрагментов в молекуле данного химического соединения, в первом случае свойство \mathcal{P} определяется с помощью формулы (1), где вместо n_q следует подставить средние по всему полимерному образцу числа \bar{n}_q таких фрагментов. Для их теоретического определения необходимо решить соответствующую кинетическую или термодинамическую задачу. Следует отметить, что идея использования подобных введенных нами выборочных последовательностей для описания топологии разветвленных полимеров была высказана Зиабицким и Валасеком [12], однако новых практических результатов при расчете конфигурационной статистики макромолекул с помощью этой идеи до сих пор получено не было.

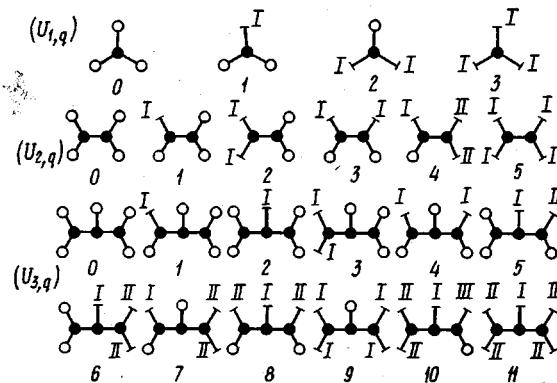


Рис. 1. Все различные не содержащие циклов монады (U_1), диады (U_2) и триады (U_3), являющиеся фрагментами образующихся в ходе трехфункциональной поликонденсации молекул. Арабскими цифрами обозначены их номера q , римскими – классы эквивалентности соединяющих ребер. Вершины черного цвета соответствуют мономерным звеньям, белого – непрореагировавшим функциональным группам

Разветвленные гомополимеры (в отличие от линейных) можно рассматривать как разнозвенные [13], состоящие из звеньев разного рода. Род звена, общее определение которого дано в работе [14], в случае f -функциональной гомополиконденсации мономера SA^f определяется одним числом i , равным количеству связей, соединяющих его с другими звеньями. Например, изображенные на рис. 1 монады с числом i внешних ребер соответствуют звеньям рода i . Самым простым способом описания топологической структуры гомополимера является задание долей λ_i звеньев рода i . Дальнейшие уровни детализации состоят в указании долей $P(U_{2,q})$, $P(U_{3,q})$, ... различных диад ($U_{2,q}$), триад ($U_{3,q}$), ..., пронумерованных индексом q отдельно для каждого набора последовательностей (U_k) с данным k . С помощью теории стационарных случайных процессов для линейных сополимеров по известным $P(U_{k,q})$ вычисляют вероятности всех последовательностей с числом звеньев $k-1$ и меньше [2]. При этом обычно пре-небрегают влиянием концевых эффектов, пользуясь формулами, выведенными для макромолекул с бесконечным числом звеньев. Аналогичные соотношения между $P(U_{k,q})$ и $P(U_{k-1,q})$ могут быть получены для разветвленных полимеров при условии, что долями k -ад, не содержащих соединяющих ребер (например, $(U_{1,0})$, $(U_{2,0})$, $(U_{3,0})$ на рис. 1), можно пренебречь. Однако для продуктов разветвленной поликонденсации (в отличие от продуктов полимеризации) это условие, вообще говоря, не выполняется. Поэтому удобнее ввести в рассмотрение отнесенные к одному мономерному звену числа $c(U_{k,q})$ последовательностей ($U_{k,q}$). Для них можно получить подобные соотношения, которые носят стехиометрический характер и выполняются для любого полимерного образца независимо от условий его образования. Эти соотношения могут быть использованы для обработки данных ЯМР-спектроскопии в тех случаях, когда соответствующие последовательности разрешаются спектроскопически. Эффектив-

ность использования аналогичных соотношений в случае линейных сополимеров хорошо известна [3].

Как уже отмечалось выше, величины $c(U_{k,q})$ определяют многие свойства полимера, зависящие от его конфигурационной структуры. Они могут быть сравнительно просто вычислены прямым кинетическим методом в рамках простейших моделей лишь при малых значениях k , однако с увеличением k такой расчет становится громоздким и практически нецелесообразным. В случае линейных сополимеров задача вычисления $c(U_{k,q})$ решается для произвольных k с помощью теории случайных процессов, реализация которых соответствует отдельные макромолекулы. Наиболее часто для этой цели применяется хорошо разработанный аппарат теории цепей Маркова. Для основных общепринятых моделей роста цепи при линейной сополимеризации и сополиконденсации правомерность такого описания строго доказана теоретически и подтверждена экспериментально [1]. В других случаях указанная теория, вообще говоря, не применима, однако тем не менее такие немарковские сополимеры допускают приближенное описание их конфигурационной статистики с помощью цепей Маркова первого, второго и последующих порядков [15]. Увеличение порядка цепи Маркова соответствует учету все более дальних взаимных влияний звеньев макромолекулы. При этом точность приближенного описания возрастает, правда за счет одновременного увеличения количества вероятностных параметров случайного процесса и определяющих их кинетических параметров.

Аналогом цепей Маркова, описывающих линейные сополимеры, в случае разветвленных древообразных макромолекул служат ветвящиеся случайные процессы [16]. Их применимость для описания произвольной идеальной [17] сополиконденсации, а также произвольной равновесной сополиконденсации с учетом эффекта замещения первого порядка [17, 18] строго доказана [1, 14, 18–20]. Теперь нами обоснована их применимость в случае равновесной гомополиконденсации мономера SA^f для модели с эффектом замещения второго порядка в отсутствие циклообразования. Высказано предположение [21], что подобным образом описываются продукты равновесной поликонденсации с эффектом замещения произвольного порядка, поскольку в этом случае вероятность любой молекулы не зависит от порядка образования ее связей. Поэтому можно считать, что они образуются путем присоединения мономеров в очередности, соответствующей представлению молекулы в виде реализации некоторого случайного ветвящегося процесса [21]. Для неравновесной поликонденсации ветвящийся процесс хотя и не соответствует, вообще говоря, кинетической модели с эффектом замещения первого порядка [22], однако в ряде случаев, по-видимому, может служить хорошим приближением для описания конфигурационной статистики образующегося полимера [23]. Есть основания ожидать, что для произвольной кинетической модели или реального полимерного образца можно построить иерархическую последовательность таких процессов, все более точно описывающих конфигурационную статистику продуктов разветвленной поликонденсации. Это объясняется тем, что при наличии химических эффектов только ближнего порядка [17] статистические корреляции в распределении звеньев вдоль полимерной цепи оказываются конечными [24]. Для построения такой иерархической последовательности, однако, требуется некоторое обобщение существующей теории, аналогичное переходу к цепям Маркова более чем первого порядка, поскольку обычный ветвящийся процесс не позволяет учесть корреляции между вероятностями размножения различных частиц, соответствующих мономерным звеньям. Необходимость учета таких корреляций возникает при расчете вероятностей различных конфигураций разветвленных макромолекул в рамках всех моделей, учитывающих эффекты ближнего порядка, за исключением упомянутой выше равновесной поликонденсации с эффектом замещения первого порядка.

Теория ветвящихся процессов позволяет найти вероятности выборочных последовательностей ($U_{k,q}$) произвольного размера k с помощью небольшого количества вероятностных параметров, которые в свою очередь

выражаются через величины $c(U_{k,q})$ с малыми значениями k . Последние, как уже отмечалось, могут быть измерены экспериментально или вычислены теоретически при наличии соответствующей кинетической схемы поликонденсационного процесса. Кроме того, вероятностные параметры можно выразить через концентрации наиболее низкомолекулярных продуктов реакции, измеренных, например, хроматографическими методами. Отметим, что задача построения общего алгоритма расчета вероятностей произвольных выборочных последовательностей решена в настоящей работе впервые. Знание этих вероятностей позволяет вычислить упомянутые выше макроскопические характеристики системы. Поскольку для некоторых кинетических схем строго доказана применимость теории ветвящихся процессов для описания конфигурационной статистики соответствующих полимеров, сравнение вычисленных теоретически долей различных

Значения коэффициента топологической стехиометрии $\alpha(2, r; 3, q)$ для диад и триад, изображенных на рис. 1

r	$\alpha(2, r, 3, q)$ при q , равном											
	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
1	2	1	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0
2	0	0	2	0	0	1	1	0	0	0	0	0
3	0	1	0	0	2	0	0	1	0	0	0	0
4	0	0	0	1	0	1	0	1	2	2	1	0
5	0	0	0	0	0	0	1	0	0	0	1	2

k -ад для начальных значений k с их экспериментальными величинами, найденными, например, с помощью ЯМР-спектроскопии, позволяет решить вопрос об адекватности описания выбранной моделью реальной поликонденсационной системы.

Для установления связей вероятностей различных последовательностей выделим в произвольной молекуле некоторую $(k-1)$ -аду ($U_{k-1,r}$), содержащую $L(k-1, r)$ соединяющих ребер. Если $(U_{k-1,r})$ не совпадает с молекулой $(k-1)$ -мера, т. е. $L(k-1, r) \neq 0$, то она является подграфом $L(k-1, r)$ разных k -ад, каждая из которых содержит наряду с $(k-1)$ узлами последовательности ($U_{k-1,r}$) еще один узел молекулярного графа, с которым ($U_{k-1,r}$) соединена некоторым своим соединяющим ребром. Таким образом, отнесенное к одному мономерному звену число $c(U_{k-1,r})$ таких $(k-1)$ -ад в $L(k-1, r)$ раз меньше общего числа различных k -ад, если каждую из последних учитывать столько раз, сколько подграфов типа ($U_{k-1,r}$) она содержит

$$c(U_{k-1,r}) = \sum_q \alpha(k-1, r; k, q) c(U_{k,q}) / L(k-1, r) \quad (2)$$

Здесь коэффициент топологической стехиометрии $\alpha(k-1, r; k, q)$ обозначает число подграфов ($U_{k-1,r}$) в ($U_{k,q}$) (таблица). Стоящие в правой части соотношения (2) слагаемые не являются независимыми. Так, если $L(k-1, r)$ соединяющих ребра $(k-1)$ -ады ($U_{k-1,r}$) составляют $A(k-1, r)$ классов эквивалентности α (рис. 1) относительно группы автоморфизмов графа ($U_{k-1,r}$) [11, 25], то все k -ады с отличным от нуля коэффициентом $\alpha(k-1, r; k, q)$ разбиваются на $A(k-1, r)$ классов, в α -й из которых входят k -ады, получающиеся добавлением к $(k-1)$ узлам ($U_{k-1,r}$) еще одного узла, соединенного с ($U_{k-1,r}$) соединяющим ребром из α -го класса эквивалентности. При этом обобщением равенства (2) является

$$c(U_{k-1,r}) = \sum_{\alpha} \alpha(k-1, r; k, q) c(U_{k,q}) / \sigma_{\alpha}(k-1, r), \quad (3)$$

где подстрочный индекс α у знака суммы означает суммирование по k -адам только из α -го класса, а $\sigma_{\alpha}(k-1, r)$ — число элементов α -го класса эквивалентности соединяющих ребер ($U_{k-1,r}$). Таким образом, каждой последовательности ($U_{k-1,r}$) соответствуют $A(k-1, r)-1$ связей на числа

$c(U_{k,q})$. Например, диада $(U_{2,4})$ содержит два класса эквивалентности соединяющих ребер (рис. 4). Добавлением узлов к ребру из класса I можно получить триады $(U_{3,3})$, $(U_{3,7})$ и $(U_{3,9})$, а добавлением узлов к одному из ребер класса II – триады $(U_{3,5})$, $(U_{3,8})$, $(U_{3,10})$. Поэтому из соотношения (3) с учетом таблицы получаем

$$c(U_{2,4}) = c(U_{3,3}) + c(U_{3,7}) + 2c(U_{3,9}) = (c(U_{3,5}) + 2c(U_{3,8}) + c(U_{3,10})) / 2$$

Для разветвленных сополимеров подобными рассуждениями могут быть получены связи на числа $c(U_{1,q})$ монад. Для этого следует ввести понятие 0-ады, состоящей из одной связи и не содержащей звеньев, и записать для нее аналогичные соотношению (3) уравнения [9]. В результате получим столько линейных соотношений на числа $c(U_{1,q})$, сколько существует различных типов связей, соединяющих попарно отличающиеся по типу звенья. В некоторых случаях удобно в качестве элементарных структурных единиц рассматривать не монады, а их фрагменты. Например, при исследовании мочевиноформальдегидных смол спектроскопически различимы метиленовые мостики между вторичными атомами азота, вторичным и третичным и между двумя третичными атомами [26, 27]. Поэтому можно составить аналогичные соотношению (3) уравнения, выражающие числа связей двух видов (между вторичным атомом азота и звеном CH_2 (остатком формальдегида) и между третичным атомом азота и звеном CH_2) через числа различных монад – звеньев мочевины и CH_2 . В результате получим два линейных соотношения, связывающие числа таких монад. Поскольку числа всех монад-звеньев CH_2 определяются спектроскопически с высокой точностью, а из монад мочевины надежно разрешаются лишь свободная и монозамещенная мочевина [26], полученные таким образом соотношения совместно с условием нормировки чисел монад мочевины позволяют найти числа монад, соответствующих симметрично и асимметрично дизамещенной, а также тризамещенной мочевине (тетразамещенная мочевина в исследованных смолах практически отсутствует [28]). Возможность вычисления этих величин окажет существенную помощь при отнесении сигналов групп СО мочевины, которые в настоящее время не идентифицированы [26]. Наконец, отметим еще один альтернативный способ построения иерархической последовательности подграфов, в которой k -ада характеризуется количеством k не мономерных звеньев, а связей, в ней содержащихся.

Данные ЯМР-спектроскопии позволяют получить не сами числа $c(U_{k,q})$ различных k -ад, а их доли $P(U_{k,q}) = c(U_{k,q}) / c_k$, где c_k – общее число всех k -ад на одно мономерное звено. Поскольку из соотношений (2), (3) не могут быть найдены числа $(k-1)$ -меров, у которых $L(k-1, r) = 0$, вероятности остальных $(k-1)$ -ад вычисляются по $P(U_{k,q})$ лишь с точностью до неопределенного множителя S . Если рассматривать бесконечную сетку (гель-фракцию), в которой такие конечные $(k-1)$ -меры отсутствуют, то множитель S определяется из условия нормировки вероятностей $P(U_{k-1,r})$. В случае линейных сополимеров при этом получаются известные соотношения между $P(U_{k-1,r})$ и $P(U_{k,q})$ [2, 3], для вывода которых мы (в отличие от авторов этих работ) не предполагали статистической стационарности случайного процесса условного движения по макромолекулам. Для разветвленных полимеров такие предельные (для бесконечных молекул) соотношения и более общие ((2), (3)) могут быть применены для обработки данных ЯМР-спектроскопии, так же как их линейные аналоги [3]. Заметим, что приведенные формулы применимы для содержащих циклы последовательностей. При подсчете в них чисел $L(k, q)$, $\sigma_a(k, q)$ любые несколько ребер, соединяющих $(U_{k,q})$ с некоторым узлом, не принадлежащим $(U_{k,q})$, следует учитывать как одно соединяющее ребро. Однако при расчете чисел $c(U_{k,q})$ таких k -ад с помощью теории ветвящихся процессов возникают принципиальные трудности, поэтому ниже мы ограничиваемся только древообразными молекулами.

Как известно, для применения теории случайных процессов при описании конфигурационной статистики линейных разнозвездных полимеров необходимо выбрать одно из двух возможных направлений условного движе-



Рис. 2. Все различные направленные диады, соответствующие ненаправленной диаде $(U_{2,2})$, изображенной на рис. 1

ния вдоль макромолекулы. При этом вводится в рассмотрение понятие направленных последовательностей $\{U_{k,q}\}$, каждая из которых получается из ненаправленной k -ады $(U_{k,q})$ в результате выбора в качестве начального одного из ее крайних звеньев [1–4]. Удобство использования направленных последовательностей заключается в том, что их вероятности (допли) $P\{U_{k,q}\}$, через которые выражаются $P(U_{k,q})$, могут быть вычислены методами теории случайных процессов. Аналогичная процедура использована нами для нахождения вероятностей k -ад разветвленных полимеров.

Последовательности $(U_{k,q})$ поставим в соответствие различные упорядоченные (или направленные) k -ады $\{U_{k,q}\}_r$, которые получаются из $(U_{k,q})$ последовательным выбором в качестве корня всех k ее узлов и перестановкой всеми способами остальных ее вершин (рис. 2). Индекс r меняется от 1 до числа $D(k,q)$, равного числу различных таких направленных k -ад. Гордон с соавторами [29] показал, как следует устанавливать соответствие между случайным набором молекулярных графов («молекулярным лесом») и набором «корневых деревьев» (клоном), чтобы вероятности таких корневых деревьев позволяли рассчитывать ММР и другие характеристики представляемого молекулярным лесом полимера. Для некоторых упомянутых выше кинетических моделей поликонденсации можно показать, что вероятностная мера клона совпадает с вероятностной мерой, индуцируемой на множестве корневых деревьев (статистическом лесе) некоторым ветвящимся процессом. Поскольку вероятности корневых деревьев (представляющих «истории семейств» [16]) находятся в теории ветвящихся процессов стандартным образом, это дает возможность вычислять ММР полимера.

Обобщая указанную в работе [29] процедуру на случай произвольных подграфов (k -ад) молекулярных графов, мы получили следующий результат. Если $P\{U_{k,q}\}_r$ есть суммарная вероятность всех упорядоченных корневых деревьев, начинающихся с $\{U_{k,q}\}_r$, то число $c(U_{k,q})$ выражается через $P\{U_{k,q}\}_r$ как

$$kc(U_{k,q}) = \sum_r P\{U_{k,q}\}_r = kP\{U_{k,q}\}_\alpha D_\alpha(k,q) / \sigma_\alpha(k,q), \quad (4)$$

где $D_\alpha(k,q)$ – число соответствующих $(U_{k,q})$ направленных k -ад с корнем из α -го класса эквивалентности вершин $(U_{k,q})$, содержащего $\sigma_\alpha(k,q)$ элементов, а $P\{U_{k,q}\}_\alpha$ – вероятность одной такой k -ады (одинаковая для всех $D_\alpha(k,q)$ этих k -ад). Оказывается, что произведение вероятности направленной k -ады на степень ее корня одинаково для всех $D(k,q)$ направленных k -ад, отвечающих $(U_{k,q})$. Поэтому для k -ад с вершинами одинаковой степени вероятности $P\{U_{k,q}\}_\alpha = P\{U_{k,q}\}$ не зависят от α , и

$$kc(U_{k,q}) = D(k,q)P\{U_{k,q}\} \quad (5)$$

Стоящие в формулах (4), (5) числа D , D_α , σ_α задаются только топологией k -ады $(U_{k,q})$ и не зависят от условий синтеза полимера, которые определяют $c(U_{k,q})$ и связанные с ними вероятности $P\{U_{k,q}\}_r$. Величины $D(k,q)$, $D_\alpha(k,q)$ могут быть вычислены в общем случае методами теории графов, однако для малых k их проще найти прямым перебором. Вероятности $P\{U_{k,q}\}_r$ легко вычисляются для произвольного статистического леса, поскольку частицы ветвящегося процесса размножаются независимо, и вероятность любого упорядоченного дерева (история семейства) представляется в виде произведения вероятностей рождения различными частицами определенного для этой истории семейства потомства.

Отметим, что молекулярные графы и их подграфы $(U_{k,q})$ можно изображать без висячих вершин, соответствующих непрореагировавшим функциональным группам. Такие деревья будем называть T -деревьями в

отличие от рассматривавшихся до сих пор D -деревьев с непрореагировавшими группами. Все результаты при этом остаются в силе, следует лишь числа D , D_a различных D -деревьев заменить на соответствующие им числа T , T_a T -деревьев.

С некоторыми приложениями предложенной теории можно ознакомиться в работе [30].

ЛИТЕРАТУРА

1. Кучанов С. И. Методы кинетических расчетов в химии полимеров. М.: Химия, 1978. 367 с.
2. Ito K., Yamashita Y. J. Polymer Sci. A, 1965, v. 3, № 6, p. 2165.
3. Frish H. L., Mallow C. L., Bovey F. A. J. Chem. Phys., 1966, v. 45, № 5, p. 1565.
4. Markov Chains and Monte Carlo Calculation in Polymer Science / Ed. Lowry G. G. N. Y.: Marcel Dekker Inc., 1970. 329 p.
5. Kajiwara K. J. Chem. Phys., 1971, v. 54, № 1, p. 296.
6. Татевский В. М. Химическое строение углеводородов и закономерности в их физико-химических свойствах. М.: Изд-во МГУ, 1953. 320 с.
7. Gordon M., Kennedy J. W. J. Chem. Soc. Faraday Trans, II, 1973, v. 69, № 4, p. 484.
8. Ван-Кревелен Д. В. Свойства и химическое строение полимеров. М.: Химия, 1976. 108 с.
9. Яровой С. С. Методы расчета физико-химических свойств углеводородов. М.: Химия, 1978. 256 с.
10. Becker R. Plaste und Katuschuk, 1975, B. 22, № 10, S. 790.
11. Ore O. Теория графов. 2-е изд. М.: Наука, 1980. 336 с.
12. Ziabicky A., Walasek J. Macromolecules, 1978, v. 11, № 3, p. 471.
13. Коршак В. В. Разнозвенность полимеров. М.: Наука, 1977. 301 с.
14. Королев С. В., Кучанов С. И., Слинько М. Г. Докл. АН СССР, 1982, т. 262, № 6, с. 1422.
15. Платэ Н. А., Литманович А. Д., Ноа О. В. Макромолекулярные реакции. М.: Химия, 1977. 256 с.
16. Харрис Т. Теория ветвящихся случайных процессов. М.: Мир, 1966. 355 с.
17. Кучанов С. И., Брун Е. Б. Успехи химии, 1979, т. 48, № 2, с. 297.
18. Gordon M., Scantlebury G. R. Trans. Faraday Soc., 1964, v. 60, № 3, p. 604.
19. Королев С. В., Кучанов С. И., Слинько М. Г. Докл. АН СССР, 1981, т. 258, № 5.
20. Королев С. В., Кучанов С. И., Слинько М. Г. Докл. АН СССР, 1982, т. 263, № 3.
21. Брун Е. Б., Кучанов С. И. Высокомолек. соед. А, 1979, т. 21, № 6, с. 1393.
22. Кучанов С. И. Докл. АН СССР, 1979, т. 249, № 4, с. 899.
23. Mikeš J., Dusek K. Macromolecules, 1982, v. 15, № 1, p. 93.
24. Брун Е. Б., Кучанов С. И. Докл. АН СССР, 1981, т. 257, № 4, с. 907.
25. Харари Ф. Теория графов. М.: Мир, 1973. 300 с.
26. Слоним И. Я., Алексеева С. Г., Урман Л. Г., Аршава Б. М., Аксельрод Б. Л., Гурман И. М. Высокомолек. соед. А, 1977, т. 19, № 4, с. 776.
27. Слоним И. Я., Алексеева С. Г., Урман Л. Г., Аршава Б. М., Аксельрод Б. Л., Гурман И. М., Смирнова Л. Н. Высокомолек. соед. А, 1978, т. 20, № 10, с. 2286.
28. Слоним И. Я., Алексеева С. Г., Урман Л. Г., Аршава Б. М., Аксельрод Б. Л. Высокомолек. соед. А, 1978, т. 20, № 7, с. 1477.
29. Gordon M., Parker T. G., Temple W. B. J. Combinatorial Theory B, 1971, v. 11, № 2.
30. Korolev S. V., Kuchanov S. I., Slin'ko M. G. Polymer J., 1983, v. 15, № 11, p. 775, 785.

Московский государственный
университет им. М. В. Ломоносова

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

Поступила в редакцию
31.V.1982

CONFIGURATIONAL STATISTICS OF BRANCHED POLYCONDENSATION-TYPE POLYMERS

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

Summary

The approach towards the description of configurational statistics of branched polymers is suggested. It accounts for chain-unit non-uniformity of macromolecules arising due to that the monomeric units of one type differ in the number of its reacted groups. Within the framework of this approach configurational statistics is characterized by the fractions of arbitrary sequences of choice of various lengths. Each sequence represents a molecular fragment consisting of k interconnected monomeric units the topology of interconnecting bonds having been taken into account. Interrelationships between the fractions of sequences with various k values that may be made use of in the treatment of NMR-spectroscopy data are given. The algorithm for computation of the probabilities for arbitrary sequences with the aid of the methods of branching random processes theory is formulated.