

## ОБ УРАВНЕНИЯХ ТЕОРИИ МНОГОКОМПОНЕНТНОЙ СОПОЛИМЕРИЗАЦИИ

Кучанов С. И.

При увеличении числа компонентов в сополимере расширяются возможности придания ему комплекса различных эксплуатационных свойств. Установление их зависимости от начальной стехиометрии мономерной смеси путем прямого перебора возможных вариантов по всей области составов уже для термополимера представляет собой весьма трудоемкую экспериментальную задачу. Что касается сополимеров с большим чем три числом компонентов, то она вообще представляется практически малореальной. Это значительно затрудняет разработку процессов получения новых многокомпонентных сополимеров, потенциальное число которых очень велико даже на основе широко используемых в настоящее время в промышленности мономеров. При выборе оптимальных условий получения этих продуктов с необходимыми физико-химическими и механическими свойствами весьма эффективен метод математического моделирования, позволяющий путем расчета состава, строения и композиционной неоднородности сополимеров прогнозировать их некоторые эксплуатационные параметры.

Методы расчета указанных статистических характеристик продуктов сополимеризации произвольного числа  $m$  типов мономеров детально разработаны [1] и основаны на решении системы динамических уравнений:

$$(1-p) \frac{dx_i}{dp} = x_i - \pi_i(x), \quad x_i(0) = x_i^0 (i = 1, 2, \dots, m), \quad \sum_{i=1}^m x_i = \sum_{i=1}^m \pi_i = 1, \quad (1)$$

описывающей изменение состава мономерной смеси с конверсией  $p$ . Состав характеризуется вектором  $x$ , каждая из  $m$  компонент которого  $x_i$  равна мольной доле  $i$ -го мономера. Зависимость компонент  $\pi_i$  вектора  $\pi$  мгновенного состава сополимера от  $x$  определяется из рассмотрения кинетической схемы радикальных реакций роста цепи в рамках «концевой» модели. Общее решение этой задачи было дано в работе Уоллинга и Бриггса [2]

$$\pi_i = \Pi_i / \Pi, \quad \Pi = \sum_{i=1}^m \Pi_i, \quad \Pi_i = x_i D_i(x) \sum_{j=1}^m a_{ij} x_j, \quad a_{ij} = 1/r_{ij}, \quad (2)$$

где величины  $D_i$  заданы в виде некоторых определителей  $(m-1)$ -го порядка. Они, однако, имеют несимметричный громоздкий вид, из которого трудно понять характер зависимости состава многокомпонентного сополимера  $\pi$  от состава мономерной смеси  $x$  и относительных активностей  $r_{ij}$ . Неудивительно поэтому, что при расчетах процессов сополимеризации более чем трех мономеров обычно исходят не из общих формул Уоллинга и Бритгса [2], а пользуются [3, 4] упрощенным их вариантом [5–7], когда значения  $D_i$  не зависят от  $x$  и равны  $r_{ii}/r_{11}$ . Однако применимость этих упрощенных формул ограничена лишь статистически симметричными сополимерами [1], при синтезе которых относительные активности радикалов  $r_{ij}$  удовлетворяют известной схеме Алфрея – Прайса  $Q - e$  [5, 8]. Приведем здесь очень простой оригинальный алгоритм, позволяющий без учета указанного ограничения сразу написать явные выражения для состава многокомпонентного сополимера.

Этот алгоритм легко выводится из условий квазистационарности для концентраций макрорадикалов с помощью известного теоретико-графового соотношения, используемого при расчете кинетики катализитических [9]

и ферментативных [10] реакций. Поясним его сначала на простом примере терполимеризации, где Алфреем и Голдфингером [11] были найдены выражения

$$\begin{aligned}x_1 D_1 &= a_{21} a_{31} x_1^2 + a_{21} a_{32} x_1 x_2 + a_{23} a_{31} x_1 x_3 \\x_2 D_2 &= a_{12} a_{31} x_1 x_2 + a_{12} a_{32} x_2^2 + a_{13} a_{32} x_2 x_3 \\x_3 D_3 &= a_{13} a_{21} x_1 x_3 + a_{12} a_{23} x_2 x_3 + a_{13} a_{23} x_3^2\end{aligned}\quad (3)$$

Каждому из слагаемых в правых частях этих формул можно поставить во взаимно однозначное соответствие определенный граф, наборы которых приведены на рис. 1 в том же порядке, как и слагаемые в выражениях (3).

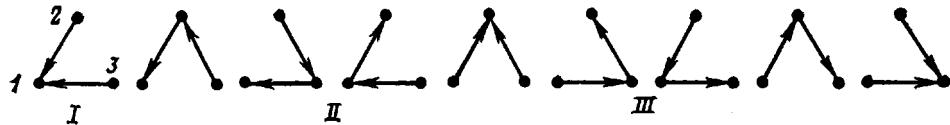


Рис. 1. Три набора орграфов, отвечающих соответственно каждой из формул (3)

Каждому множителю  $a_{ij}x_j$  в формулах (3) на изображенных на рис. 1 ориентированных графах (орграфах), как легко заметить, отвечает стрелка (дуга), соединяющая  $i$ -ю точку (вершину) с  $j$ -й. С помощью такого соответствия можно, наоборот, по известному набору графов рис. 1 автоматически записать аналитические формулы (3). Эта процедура не меняется при переходе к сополимерам с числом компонентов  $m > 3$ , так что для получения аналогичных (3) формул при  $m > 3$  требуется лишь указать соответствующие наборы орграфов. Оказывается (и это основной резуль-

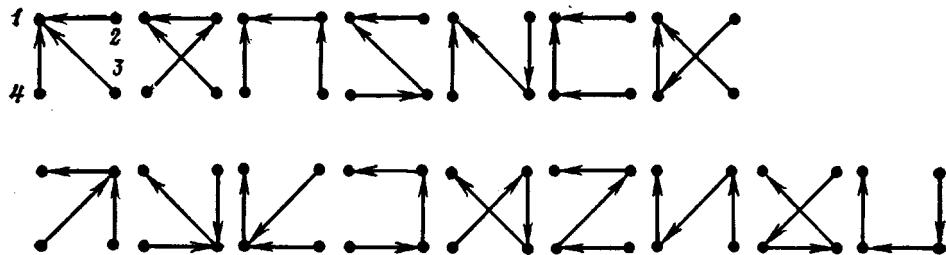


Рис. 2. Полный набор входящих деревьев с корнем в вершине 1 для случая  $m=4$

тат настоящей работы), что каждый из этих  $m$  наборов, отвечающий своей компоненте  $\pi_i$  вектора состава сополимера (2), содержит все  $m$ -вершинные входящие деревья с корнем в  $i$ -й вершине. К ним по определению относят графы без циклов, любая из вершин которых соединена единственной последовательностью (маршрутом) дуг, одинаково ориентированных в направлении вершины с номером  $i$  [12, с. 232]. Если все  $a_{ij} \neq 0$ , то, согласно матричной теореме о деревьях для орграфов [12, с. 239], число последних в каждом из  $m$  наборов одинаково и равно  $m^{m-2}$ .

Любой  $i$ -й из этих наборов, если поменять в нем местами номера вершин  $i$  и  $j$ , может быть переведен в любой другой  $j$ -й набор. Это легко увидеть, в частности, на рис. 1. Поэтому достаточно ограничиться построением только одного набора, например с  $i=1$ , входящих деревьев, по которому находится выражение для  $x_1 D_1$ . Если в нем сделать инверсию индексов 1 и  $i$ , получится формула для  $x_i D_i$ . Это позволяет, исходя только из выраже-

ния для  $x_1 D_1$ , путем соответствующих инверсиям переобозначений индексов сразу выписать формулы для всех компонентов (2) вектора  $\pi$  состава сополимера.

Рассмотрим в качестве примера четырехкомпонентную сополимеризацию. В соответствии с указанным выше алгоритмом каждому из орграфов на рис. 2 в выражении для  $x_1 D_1$  отвечает свое слагаемое, так что

$$\begin{aligned} x_1 D_1 = & a_{21} a_{31} a_{41} x_1^3 + (a_{21} a_{31} a_{42} + a_{21} a_{32} a_{41}) x_1^2 x_2 + \\ & + (a_{21} a_{31} a_{43} + a_{23} a_{31} a_{41}) x_1^2 x_3 + (a_{21} a_{34} a_{41} + a_{24} a_{31} a_{41}) x_1^2 x_4 + \\ & + a_{21} a_{32} a_{42} x_1 x_2^2 + a_{23} a_{31} a_{43} x_1 x_3^2 + a_{24} a_{34} a_{41} x_1 x_4^2 + \\ & + (a_{21} a_{32} a_{43} + a_{23} a_{31} a_{42}) x_1 x_2 x_3 + (a_{21} a_{34} a_{42} + a_{24} a_{32} a_{41}) \cdot \\ & \cdot x_1 x_2 x_4 + (a_{24} a_{31} a_{43} + a_{23} a_{34} a_{41}) x_1 x_3 x_4 \end{aligned} \quad (4)$$

Слагаемые в этой формуле записаны в той же последовательности, что и соответствующие им орграфы на рис. 2. Выражение для  $x_2 D_2$  получается из формулы (4), если заменить цифры 1 и 2 в индексах входящих в нее величин соответственно на цифры 2 и 1. Аналогично путем инверсии индексов 1 и 3 или 1 и 4 в формуле (4) находятся выражения для  $x_3 D_3$  или  $x_4 D_4$ . Тем самым с учетом соотношений (2) получаются окончательные формулы состава четырехкомпонентного сополимера в виде, пригодном для расчетов процесса на глубоких конверсиях по динамическим уравнениям (1). Такие формулы ранее были известны для терполимера [11], а в случае  $m=4$  они приводятся впервые.

При выводе подобных формул для сополимеров с количеством компонентов свыше четырех принципиальных трудностей не возникает, однако число орграфов в наборе становится чрезесчур большим. Уже при  $m=5$  оно слишком велико ( $5^3=125$ ) для прямого перебора, который без помощи ЭВМ становится весьма утомительным. Однако некоторые общие заключения о характере функциональной зависимости состава сополимера  $\pi$  от состава мономерной смеси  $x$  и обратных значений относительных активностей  $a_{ij}=1/r_{ij}$  можно сделать для сополимеризации произвольного числа  $m$  мономеров.

Любой из компонентов  $\pi_i$  вектора состава  $\pi$  представляет собой отношение однородных полиномов  $m$ -й степени переменных  $x_1, x_2, \dots, x_m$ , поскольку все величины  $D_i$  аналогичны полиномам степени  $m-2$ . Последнее утверждение следует из того, что произвольное  $m$ -вершинное входящее дерево содержит ровно  $m-1$  дугу, концу каждой из которых отвечает множитель, равный компоненте вектора  $x$ . В таком дереве из любой вершины кроме корня выходит всегда единственная дуга, а поэтому все коэффициенты полинома  $x_i D_i$  представляют собой произведения  $a_{2\alpha} a_{3\beta} \dots a_{m\omega}$  ( $m-1$ ) сомножителя, где упорядоченный набор чисел  $\{\alpha, \beta, \dots, \omega\}$  однозначно характеризует соответствующий орграф. На ЭВМ несложно реализовать алгоритм нахождения всех таких наборов при заданном  $m$  и тем самым определить аналитическую формулу для мгновенного состава  $m$ -компонентного сополимера, удобную для расчетов динамики его изменения с конверсией исходя из решения уравнений (1).

## ЛИТЕРАТУРА

1. Кучанов С. И. Методы кинетических расчетов в химии полимеров. М.: Химия, 1978. 367 с.
2. Walling C., Briggs E. R. J. Amer. Chem. Soc., 1945, v. 67, p. 1774.
3. Seiner J. A. J. Polymer. Sci. A, 1965, v. 3, № 7, p. 2401.
4. Friedman E. J. Polymer. Sci. B, 1965, v. 3, № 10, p. 815.
5. Fordyce R. G., Chapin E. C., Ham G. E. J. Amer. Chem. Soc., 1948, v. 70, p. 2489.
6. Valvassori A., Sartori G. Rend. Inst. Lombardo Sci. A, 1962, v. 96, p. 107.

7. *Han G. E.* J. Polymer Sci. A, 1964, v. 2, p. 2735.
8. *Алфрей Т., Борнер Д., Марк Г.* Сополимеризация. М.: Изд-во иностр. лит., 1953, 265 с.
9. *Яблонский Г. С., Быков В. И., Горбань А. Н.* Кинетические модели каталитических реакций. Новосибирск: Наука, 1983. 216 с.
10. *Волькенштейн М. В., Гольдштейн Б. И.* Докл. АН СССР, 1966, т. 170, № 4, с. 963.
11. *Alfrey T., Goldfinger G.* J. Chem. Phys., 1944, v. 12, № 7, p. 322.
12. *Xappari Ф.* Теория графов. М.: Мир, 1973. 300 с.

Московский государственный  
университет им. М. В. Ломоносова

Поступила в редакцию  
20.V.1985