

ния выражен очень слабо. Типичная термограмма представлена на рисунке.

Все синтезированные полимеры III обладают широким интервалом существования ЖК-фазы. Они являются первым примером ЖК-алкиленароматических полимеров с мета-соединением ароматических ядер. Определение типа мезофазы затруднительно, так как полиэфирамиды III имеют нехарактеристические текстуры, типичные для ЖК-полимеров с мезогенными группами в основной цепи.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Otterholm B., Hilsson M., Lagerwall S. T., Skapp K. // Liquid Cryst. 1987. V. 2. № 6. P. 757.
2. Sinta R., Gaudina R. A., Hinns R. A., Rogers H. G. // Macromolecules. 1987. V. 20. № 10. P. 2374.
3. Bilibin A. Yu., Tencovtev A. V., Skorokhodov S. S. // Makromolek. Chem. Rapid Commun. 1985. B. 6. № 2. S. 209.
4. Husk G. R., Cassidy P. E., Gembert K. L. // Macromolecules. 1988. V. 21. № 5. P. 1234.
5. Котон М. М., Жукова Т. И., Флоринский Ф. С., Бессонов М. И., Кузнецов И. П., Лайус Л. А. // Журн. прикл. химии. 1977. № 10. С. 2354.

Институт высокомолекулярных соединений  
АН СССР

Поступила в редакцию  
2.XI.1988

УДК 541.64:539.199

#### О СРЕДНЕМ РАССТОЯНИИ МЕЖДУ ОДНОТИПНЫМИ ЗВЕНЬЯМИ В ПРОДУКТАХ ПОЛИМЕРАЛОГИЧНЫХ РЕАКЦИЙ

Таршиш М. С., Засыпкин Д. В., Браудо Е. Е.

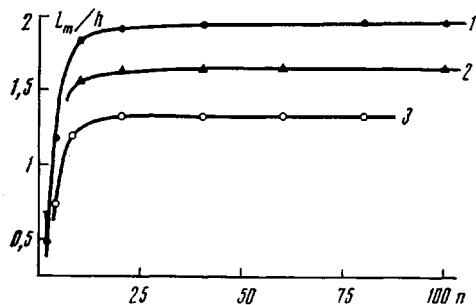
Информация о средних расстояниях между звеньями одного и того же вида в молекулах разнозвездных линейных полимеров может оказаться необходимой для описания их конформации и физико-химических свойств. Так, согласно ряду теорий [1–3], коллигативные и транспортные свойства линейных полиэлектролитов определяются линейной плотностью заряда, которая в свою очередь зависит лишь от валентности заряженных групп и проекции среднего расстояния между ними на ось симметрии макромолекулы.

Рассмотрим полимераналогичную реакцию превращения звеньев А в звенья В, причем степень конверсии  $\alpha < 1$ . Возможны следующие крайние случаи.

1. Предельно кооперативный процесс, когда превращение  $i$ -го звена влечет за собой с вероятностью, равной единице, превращения в  $i+1$ -м и в  $i-1$ -м звеньях. В этом случае новые звенья В будут возникать только по соседству с уже существующими.

2. Предельно антикооперативный процесс, в котором превращение в  $i$ -м звене исключает превращение в соседних звеньях. При этом звенья обоих типов будут распределены по цепи равномерно, и степень конверсии не может быть выше 0,5.

3. Реакция, в которой превращение в  $i$ -м звене не оказывает влияния на вероятность превращения в других звеньях, т. е. отсутствует статистическая связь между событиями — реакциями в различных звеньях цепи (кооперативные эффекты). В этом случае задача о среднем расстоянии между прореагировавшими звеньями может быть сформулирована следующим образом: имеется линейная цепь из  $n$  звеньев с шагом  $h$ , в ко-



Зависимость среднего нормированного расстояния между прореагировавшими звенями от степени полимеризации  $n$  при фиксированной степени конверсии  $\alpha$ .  $\alpha=0,50$  (1);  $0,60$  (2) и  $0,75$  (3)

торой прореагировало  $m$  звеньев, что соответствует степени конверсии  $\alpha=m/n$ ; определить среднее расстояние  $L_m$  между центрами соседних прореагировавших звеньев.

Если  $r$  — среднее расстояние между крайними элементами выборки, отнесенное к шагу  $h$ , то среднее, нормированное по  $h$  расстояние между соседними элементами выборки

$$\bar{P}_m = \frac{r}{m-1}$$

Математическое ожидание этой величины

$$M(\bar{P}_m) = \frac{1}{m-1} M(r)$$

Вероятность  $P(r)$  получения  $r$  представляет собой отношение числа сочетаний, соответствующих  $r$ , к общему числу сочетаний  $C_n^m$ .

Число сочетаний, в которых реализуется число  $r$ , равно

$$(n-r) C_{r-1}^{m-2}$$

Таким образом,

$$P(r) = \frac{(n-r) C_{r-1}^{m-2}}{C_n^m}$$

Поскольку

$$M(r) = \sum_{r=m-1}^{r=n-1} \frac{r(n-r) C_{r-1}^{m-2}}{C_n^m},$$

получаем

$$M(\bar{P}_m) = \frac{1}{m-1} \sum_{r=m-1}^{r=n-1} \frac{r(n-r) C_{r-1}^{m-2}}{C_n^m}$$

и

$$L_m = [M(\bar{P}_m)] h$$

После преобразований окончательно имеем

$$L_m = \left\{ \frac{m(n-m)!}{n!} \sum_{r=m-1}^{r=n-1} \frac{(n-r)r!}{(r-m+1)!} \right\} h \quad (1)$$

Формула (1) открывает возможность расчета среднего расстояния между центрами прореагировавших звеньев цепи, если известны средненесущенная степень полимеризации  $n$  и степень конверсии  $\alpha=m/n$ . Для расчета воспользуемся первым приближением Стирлинга. После преобра-

зований получим

$$L_m = \left\{ em \left( \frac{n-m}{n} \right)^{1/2} \sum_{r=m}^{r=n-1} \frac{(n-r)r^{1/2}}{(r-m+1)^{3/2}} \left( \frac{n-m}{n} \right)^{n-r} \left( \frac{r}{n} \right)^m \times \right. \\ \left. \times \left[ \frac{r(n-m)}{n(r-m+1)} \right]^{r-m} \right\} h, \quad (2)$$

где  $e$  — основание натурального логарифма.

Расчеты по формуле (2) проводили на микро-ЭВМ «Дуэт-16» («Пана факом», Япония).

Зависимость  $L_m/h$  от  $n$  для трех значений  $\alpha$  представлена на рисунке. Точное значение факториала заключено в интервале

$$(2\pi n)^{1/2} n^n e^{-n} < n! < (2\pi n)^{1/2} n^n e^{-n + 1/12n} \quad (3)$$

Значения  $L_m/h$ , показанные на рисунке, отвечают нижней оценке факториала в неравенстве (3).

Абсолютная ошибка аппроксимации факториала не превышает  $n! (e^{1/12n} - 1) \approx \frac{(n-1)!}{12}$ , а относительная ошибка —  $1/12n$ . Незначительная величина относительной ошибки позволяет рассматривать абсолютную ошибку аппроксимации факториала как малое приращение функции. Это открывает возможность использования при расчете абсолютной ошибки  $L_m/h$  формулы дифференциала этой функции.

Из рисунка видно, что с ростом длины цепи  $L_m/h$  быстро увеличивается, достигая постоянного значения при  $n=20-40$ . Иными словами, для полимеров ( $n>40$ )  $L_m$  от длины цепи не зависит.

Значение  $\Delta(L_m/h)$  при  $\alpha=0,5$  составляет для  $n=4$  и 6 соответственно 0,205 и 0,200. Ограниченнность функции  $(L_m/h)=f(n)$  определяет уменьшение ее абсолютной ошибки с ростом  $n$ .

Вторая особенность графиков  $L_m/h=f(n)$  заключается в том, что предельное значение  $L_m$  оказывается равным расстоянию между прореагировавшими звенями при их равномерном распределении по цепи. Следовательно, если  $n>40$ , антикооперативные эффекты при полимераналогичных реакциях не проявляются в величине среднего расстояния между прореагировавшими звенями и в отсутствие положительных кооперативных эффектов это расстояние может быть рассчитано по формуле  $L_m = \frac{1}{\alpha} h$ , где  $\alpha=m/n$ .

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Katchalsky A. // Pure Appl. Chem. 1971, V. 26, № 3/4. P. 327.
2. Oosawa F. Polyelectrolytes. N. Y., 1971. P. 19.
3. Manning G. S. Polyelectrolytes/Ed. by Sélégny E. Dordrecht, 1974. P. 9.

Институт элементоорганических  
соединений им. А. Н. Несмейнова АН СССР

Поступила в редакцию  
14.XI.1988