

УДК 541(127+64)

© 1990 г. Е. Б. Брун, А. О. Малахов

**КИНЕТИКА И СТАТИСТИКА НЕОБРАТИМЫХ
ВНУТРИМОЛЕКУЛЯРНЫХ РЕАКЦИЙ В ПОЛИМЕРНЫХ ЦЕПЯХ
С НЕСИММЕТРИЧНЫМ КООПЕРАТИВНЫМ ЭФФЕКТОМ**

Предложен общий подход расчета необратимых реакций превращения соседних по цепи групп при наличии кооперативного эффекта. Обсуждена роль симметрии этого эффекта в таких реакциях. Сформулировано условие замыкания кинетических уравнений, основанное на существовании экранирующих последовательностей. Для модели кооперативного эффекта первого порядка выведена замкнутая система уравнений, позволяющая провести полное описание кинетики реакции и строения цепей образующихся продуктов. Случай кооперативного эффекта более высокого порядка проанализирован на примере асимметричной кинетической модели.

Внутримолекулярные реакции в полимерных цепях часто происходят в результате превращений соседних по цепи групп. Поскольку при этом не требуется сближения удаленных участков цепи, скорость таких реакций зависит в первую очередь не от конформаций макромолекул, а от природы реагирующих групп и их непосредственного окружения (внутримолекулярные реакции первого типа по терминологии авторов работы [1]). Поэтому для описания кинетики данных реакций (часто их называют реакциями изоляции), в том числе и при наличии кооперативных эффектов, связанных с изменением реакционной способности активного центра при протекании реакции на соседних участках цепи («эффект соседа»), как правило, достаточно использовать лишь небольшое число кинетических констант [1].

К указанным реакциям можно отнести эlimинирование низкомолекулярных соединений в цепях виниловых, винилиденовых и других полимеров при нагревании, облучении или участии низкомолекулярных агентов и катализаторов. Например, в случае дегидрохлорирования ПВХ превращение соседних единиц цепи CH_2 (A) и CHCl (B) приводит к отщеплению HCl и образованию вместо элементарного звена AB ненасыщенного фрагмента $\text{CH}=\text{CH}-$ (C).

Реакция сопровождается заметным ускоряющим влиянием образовавшихся двойных связей на конверсию соседнего к ним насыщенного звена макромолекулы. Этот кооперативный эффект (КЭ) обусловливает формирование уже на ранних стадиях реакции достаточно длинных полиеновых последовательностей [2]. Образующийся при эlimинировании ненасыщенный фрагмент не всегда содержит неполярную двойную связь, как в приведенном выше примере. Так, аналогичная реакция в ПВДХ или поли-1,2-дихлорэтилене приводит к образованию несимметричного звена $\text{CCl}=\text{CH}$ с поляризованной двойной связью.

В ряде работ [2–5] развит математический аппарат, позволяющий в рамках модели «эффекта соседа» и ее непосредственных обобщений проводить расчет кинетики необратимых внутримолекулярных реакций между функциональными группами заместителей в соседних виниловых или винилиденовых звеньях (типа реакции дехлорирования ПВХ). При этом предполагаемое влияние прореагировавшей группы на реакционную способность ее еще не прореагировавших соседей слева и справа по цепи всегда одинаково. В данном случае макромолекулы исходного полимера

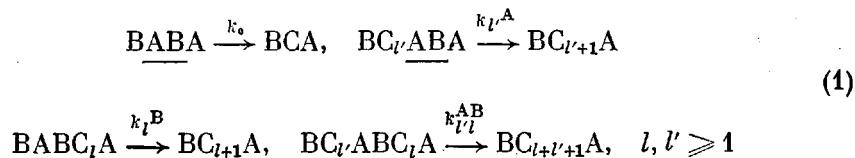
представляются в виде цепочек однотипных единиц, на которых в ходе реакции образуются последовательности единиц двух разных видов не-прореагировавших (исходных) и прореагировавших. В реакциях подобного типа возможный КЭ не должен быть заметным, поскольку активный центр всегда экранирован от прореагировавших групп единицей исходной цепи А или В (например, группой СН₂ при дехлорировании ПВХ). Во всяком случае, нам неизвестны примеры, когда наличие КЭ в таких системах было бы доказано экспериментально.

Совершенно другая ситуация возникает, когда химическое превращение происходит внутри элементарного звена АВ. В этом случае прореагировавшее звено (или звенья) непосредственно граничит с реагирующей функциональной группой и его влияние может различаться в зависимости от того, какая из единиц А или В находится с ним рядом, даже если этот заместитель С является симметричным. Так, при дегидрохлорировании ПВХ известен эффект хлоралильного ускорения, когда присутствие полисопряженного сегмента существенно для превращения элементарного звена, только если он соседствует с СНCl-единицей [7]. Поэтому в общем случае КЭ является несимметричным и при описании кинетики и статистики реакции исходную полимерную цепь нельзя представить как последовательность одинаковых единиц.

Аналогичное замечание можно сделать и относительно попыток описать кинетику элиминирования в полимерах с помощью формальной схемы последовательных реакций [6, 8–10]. Их можно признать корректными лишь для начальной стадии реакции, поскольку такая схема не учитывает конкретную статистику распределения групп А, В и С в модифицированном полимере. Несимметричность КЭ может быть обусловлена как неравноценностью окружения прореагировавшей пары единиц — случай виниловых полимеров («внешняя» асимметрия КЭ), так и дополнительно к ней «внутренней» асимметрией самой прореагировавшей пары — случай винилиденовых полимеров.

В настоящей работе предложен общий подход к расчету кинетики и статистики необратимых внутримолекулярных реакций соседних групп с несимметричным КЭ в полимерах, построенных из двух чередующихся единиц. Проведен количественный анализ строения полимерных цепей. В частности, изучено влияние симметрии и величины КЭ на характер изменения с конверсией распределения по длинам последовательностей из прореагировавших звеньев.

Расчет такого распределения в продуктах внутримолекулярных реакций соседних групп до сих пор проводился лишь в отсутствие «эффекта соседа», т. е. для случайных реакций [11]. В случае реакций элиминирования в виниловых цепях указанными последовательностями являются полиеновые кластеры, АС_lВ (С_l означает (—CH=CH—)_l), распределение которых по длинам, т. е. по числу $l \geq 1$ сопряженных двойных связей, во многом определяет свойства полимера как полисопряженной системы [12]. В частности, влияние полиэна на активность соседнего звена АВ может зависеть от его длины l [13]. Поскольку это влияние связано в основном с эффектом сопряжения π-электронов, который через насыщенный фрагмент практически не передается [14], схему элементарных реакций можно представить в виде (подчеркнутое реакционное звено)



Обозначим через m_A и m_B порядки КЭ для констант $k_{l'}^A$ и k_l^B соответственно, т. е. положим $k_{l'}^A = k_{m_A}^A$, $k_l^B = k_{m_B}^B$, $k_{l'l}^{AB} = k_{m_A, m_B}^{AB}$ при $l' \geq m_A$, $l \geq m_B$. Значения m_A и m_B зависят от механизма конкретной реакции в полимере. Анализ, проведенный для процесса элиминирования в виниловых цепях [13], показал, что порядки КЭ меняются от 1 до 10–15.

Важный частный случай схемы (1) соответствует ситуации, когда влияние последовательностей C_i распространяется только в одном направлении (в сторону одной из единиц, например В). В этом случае $m_A=0$, $m_B=m>1$.

Для расчета кинетики и статистики внутримолекулярных реакций соседних групп нужно составить и решить соответствующую выбранной схеме элементарных реакций (1) замкнутую систему кинетических уравнений для вероятностей (концентраций) $\{U\}$ необходимых последовательностей U из единиц А, В и С в цепях сополимера. Условие замыкания зависит от свойств вероятностной меры, определенной на множестве всех возможных последовательностей. Наиболее просто замыкание можно провести для марковской вероятностной меры [15]. В этом случае произвольные последовательности U и V , разделенные любой фиксированной последовательностью S из n единиц (n — порядок конечной цепи Маркова), должны быть статистически независимыми, т. е.

$$\Lambda_S = \{USV\}/\{US\} - \{SV\}/\{SV\}/\{S\} = 0 \quad (2)$$

Однако строение продуктов внутримолекулярных реакций соседних групп не описывается марковской статистикой даже в простейшем случае $m=0$ (отсутствие КЭ), поскольку соотношение (2) никогда не выполняется для последовательностей S , состоящих из одних прореагировавших единиц. В то же время для последовательностей из непрореагировавших групп это соотношение часто имеет место, начиная с некоторой длины n [16]. Будем в дальнейшем любую такую последовательность S называть экранирующей, а само соотношение (2) свойством экранировки. Именно наличие экранирующих последовательностей позволило описать кинетику и статистику полимераналогичных превращений с эффектом соседа [1], а также реакций соседних звеньев с симметричным КЭ [2–5, 16].

Очевидно, что в исходном гомополимере, состоящем только из непрореагировавших звеньев, условие экранировки (2) выполняется для любой последовательности. Можно сформулировать в виде теоремы общее требование на кинетическую модель произвольной реакции модификации этих звеньев, выполнение которого достаточно, чтобы заданная последовательность S из n непрореагировавших единиц оставалась экранирующей в ходе всего процесса: скорость превращения каждой функциональной группы из S в любом возможном акте реакции может зависеть либо от состояния групп, находящихся слева от S , либо справа, но не должна зависеть одновременно от тех и других. При этом, как следствие, вероятность любых превращений, происходящих слева от S , не зависит от расположения групп справа от нее, и наоборот.

Для доказательства заметим, что скорость изменения $d\{Z\}/dt$ вероятности любой последовательности Z всегда можно представить в виде некоторой линейной комбинации вероятностей нескольких последовательностей, умноженных на те или иные кинетические константы элементарных реакций. В результате каждой из таких реакций последовательность Z либо исчезает (тогда соответствующее слагаемое берется со знаком минус), либо образуется (знак плюс).

Согласно сформулированному выше правилу, кинетические константы, входящие в уравнения для скоростей изменения вероятностей последовательностей USV , US , SV и S из формулы (2), содержащих экранирующую последовательность S , не зависят одновременно от состояния групп, находящихся по обе стороны от S . Выписав соответствующие линейные комбинации и сгруппировав их таким образом, чтобы получить уравнение для производной

$$\frac{d}{dt}(\{S\}\{USV\} - \{US\}\{SV\}),$$

нетрудно убедиться, что если в какой-то момент времени t $\Lambda_S=0$, то при этом значении t и $d\Lambda_S/dt=0$.

Поскольку для исходной цепочки ($t=0$) $\Lambda_S=0$, в силу теоремы Коши о единственности решения системы дифференциальных уравнений первого порядка вероятности указанных последовательностей должны удов-

петворять свойству экранировки (2) и в любой последующий момент времени.

Применим изложенное выше для внутримолекулярных реакций, протекающих по схеме (1) в бесконечных цепях, первоначально состоящих только из чередующихся единиц А и В. Для этого отметим следующие очевидные общие свойства распределения вероятностей:

$$\{UC\} = \{U\} - \{UA\} - \{UB\}, \quad \{A\} + \{B\} + 2\{C\} = 1 \quad (3)$$

$$\{U\} = \{\bar{U}\}, \quad \{A\} = \{B\}, \quad (4)$$

где U – произвольная последовательность единиц, \bar{U} составлена из тех же, что и U , единиц, но взятых в обратном порядке, например, $U=ABAC$, $\bar{U}=CABA$. Соотношения (3) отражают общие условия стационарности вероятностей меры, справедливые для любых бесконечных цепей, и выбор ее нормировки: вероятность $\{Z\}$ произвольной последовательности Z равна доле таких последовательностей, приходящейся на одну единицу исходной цепи, для которой $\{A\} = \{B\} = \frac{1}{2}$. Первое равенство (4) вытекает из сохранения в ходе реакции свойства обратимости случайного процесса условного движения вдоль бесконечной цепи [15], а второе – из стехиометрии реакции и начального распределения звеньев.

Используя равенства (3) и (4), нетрудно получить также общее соотношение для расчета средней длины кластеров из прореагировавших групп:

$$\langle l \rangle = \frac{\sum_{l=1}^{\infty} l \{AC_l B\}}{\sum_{l=1}^{\infty} \{AC_l B\}} = \frac{\{C\}}{2\{AC\}} = \frac{1-2\{A\}}{4(\{A\}-\{AB\})} \quad (5)$$

Действительно, из соотношений (3) и (4) следует

$$\begin{aligned} \sum_{l=1}^{\infty} \{AC_l B\} &= \sum_{l=1}^{\infty} [\{AC_l\} - \{AC_{l+1}\}] = \{AC\} = \{A\} - \{AB\} \\ \sum_{l=1}^{\infty} l \{AC_l B\} &= \sum_{l=1}^{\infty} \{AC_l\} = \sum_{l=1}^{\infty} \{C_l B\} = \{C\} - \sum_{l=1}^{\infty} \{C_l B\} = \frac{1}{2} \{C\} \end{aligned}$$

Согласно схеме (1), константа скорости превращения любой пары АВ не зависит от состояния участка цепи, отделенного от нее хотя бы одной непрореагировавшей единицей. Следовательно, с учетом сформулированных выше достаточных условий экранировки в продуктах реакций (1) экранирующими являются триады АВА и ВАВ, что позволяет сразу, не решая соответствующих кинетических уравнений, получить ряд общих соотношений для вероятностей последовательностей, содержащих блоки из непрореагировавших групп произвольной длины. Для этого введем безразмерное время $\tau = k_0 t$ и отнесем все кинетические константы, входящие в формулу (1), к k_0 . Другими словами, чтобы не прибегать к новым обозначениям для относительных констант, положим в формуле (1) $k_0 = 1$. Обозначим еще $(Z)_n$ любую последовательность, состоящую из n одинаковых фрагментов через Z . Тогда получим

$$\{U(AB)_n AV\} = \frac{\{UABA\} \{ABA\}}{\{ABA\}} e^{-2(n-1)\tau} \quad (6)$$

$$\{U(BA)_n BV\} = \frac{\{UBAB\} \{BABV\}}{\{BAB\}} e^{-2(n-1)\tau}, \quad n \geq 1$$

$$\{U(AB)_n V\} = \frac{\{UABA\} \{BABV\}}{\{ABA\}^{\nu_2} \{BAB\}^{\nu_2}} e^{-(2n-3)\tau}, \quad n \geq 2$$

Здесь U и V – любые возможные последовательности, в том числе и пустые, т. е. не содержащие ни одной группы.

Перейдем к рассмотрению конкретных моделей, имеющих практический интерес [13, 17]. Начнем с несимметричного КЭ первого порядка $m_A = m_B = 1$: $k_{l'}^A = k^A$, $k_l^B = k^B$, $k_{l'l}^{AB} = k^{AB}$ ($l, l' \geq 1$). В этом случае замкнутая система уравнений для расчета кинетики внутримолекулярных реакций, полученная с учетом соотношений (6), имеет вид

$$\begin{aligned} \frac{d\{ABA\}}{d\tau} &= -2(1-k^A+k^B) \{ABAB\} - 2[k^A + (1-k^B)e^{-2\tau}] \{ABA\} \\ \frac{d\{BAB\}}{d\tau} &= -2(1-k^B+k^A) \{ABAB\} - 2[k^B + (1-k^A)e^{-2\tau}] \{BAB\} \\ \frac{d\{AB\}}{d\tau} &= -k^{AB} \{AB\} - (3-2k^A-2k^B+k^{AB}) \{ABAB\} - \\ &\quad -(2k^A-k^{AB}) \{ABA\} - (2k^B-k^{AB}) \{BAB\} \\ \frac{d\{A\}}{d\tau} &= -2k^{AB} \{AB\} - 2(1-k^A-k^B+k^{AB}) \{ABAB\} - \\ &\quad -2(k^A-k^{AB}) \{ABA\} - 2(k^B-k^{AB}) \{BAB\} \\ \{ABAB\} &= \{ABA\}^{\nu_2} \{BAB\}^{\nu_2} e^{-\tau} \end{aligned} \tag{7}$$

Эту систему следует решать с начальным условием $\{ABA\} = \{BAB\} = \{AB\} = \{A\} = 1/2$ при $\tau = 0$.

Соотношения (6) позволяют также провести в рассматриваемом случае $m_A = m_B = 1$ исчерпывающее описание статистики распределения групп методом, использованным в работе [18] при расчете микроструктуры продуктов полимераналогичных превращений. Вероятность любой последовательности с учетом формул (6) и условия стационарности (3) легко выражается через вероятности так называемых базисных последовательностей, содержащих блоки C_i прореагировавших групп, разделенных одиночными единицами А и В или их парами АВ. По краям в таких последовательностях могут находиться любые комбинации из одной, двух или трех непрореагировавших групп. Для каждого набора базисных последовательностей, количество прореагировавших групп в которых не превосходит любого заданного числа n , получается замкнутая система кинетических уравнений. Например, для простейшего случая $n=1$ имеем девять уравнений, решаемые совместно с уравнениями (7)

$$\begin{aligned} \frac{d\{ACB\}}{d\tau} &= -k^{AB} [\{ACBA\} + \{BACB\}] - (k^B - k^{AB}) \{ACBAB\} - \\ &\quad - (k^A - k^{AB}) \{BCABA\} + \{ABAB\} \\ \frac{d\{ABCAB\}}{d\tau} &= -2k^{AB} \{ABCAB\} - [2k^A - k^{AB} + v_B(1-k^A)] \{ABCABA\} - \\ &\quad - [2k^B - k^{AB} + v_A(1-k^B)] \{BACBAB\} + \{ABAB\} e^{-2\tau} \\ \frac{d\{ABACBAB\}}{d\tau} &= -[2(k^A + k^B) + v_A + v_B + (k^A - k^B)(v_A - v_B) + \\ &\quad + (2 - k^A - k^B)e^{-2\tau}] \{ABACBAB\} + \{ABAB\} e^{-4\tau} \end{aligned} \tag{8}$$

$$\begin{aligned}
\frac{d\{ACBA\}}{d\tau} &= -k^{AB}[\{ACBA\} + \{ABCAB\}] - (k^A - k^{AB})\{ABCABA\} - \\
&\quad -(2k^B - k^{AB} + v_A - k^B v_A)\{ACBAB\} + \{ABA\}e^{-2\tau} \\
\frac{d\{ACBAB\}}{d\tau} &= -[2k^B + v_B(1+k^A - k^B) + e^{-2\tau}(1-k^A)]\{ACBAB\} - \\
&\quad -k^{AB}\{BACBAB\} - (k^A - k^{AB})\{ABACBAB\} + \{ABAB\}e^{-2\tau} \\
\frac{d\{ABCABA\}}{d\tau} &= -[2k^A + k^{AB} + v_B(1-k^A + k^B) + e^{-2\tau}(1-k^B)]\{ABCABA\} - \\
&\quad -[2k^B - k^{AB} + v_A(1-k^B)]\{ABACBAB\} + \{ABA\}e^{-4\tau} \\
v_A &= \{ABAB\}/\{BAB\}, \quad v_B = \{ABAB\}/\{ABA\}
\end{aligned}$$

Аналогичные уравнения для вероятностей $\{BCAB\}$, $\{BCABA\}$ и $\{BACBAB\}$ получаются из трех последних дифференциальных уравнений (8) взаимной заменой букв А и В во всех последовательностях и кинетических константах.

В замкнутую систему уравнений для расчета вероятностей $\{AC_iB\} = \{BC_iA\}$ кластеров из прореагировавших звеньев длиной $l \leq n$ входят базисные последовательности, содержащие блоки из С, разделенные диадами АВ (или ВА), с общим числом групп С, не превышающим n . Например,

$$\begin{aligned}
\frac{d\{AC_iB\}}{d\tau} &= -k^{AB}[\{AC_iBA\} + \{BC_iAB\}] - (k^B - k^{AB})\{AC_iBAB\} - \\
&\quad -(k^A - k^{AB})\{ABAC_iB\} + k^A\{ABAC_{i-1}B\} + k^B\{AC_{i-1}BAB\} + \\
&\quad + k^{AB} \sum_{j=1}^{l-2} \{AC_jBAC_{l-j-1}B\}, \quad l \geq 2
\end{aligned} \tag{9}$$

В правую часть уравнения (9) не входят такие последовательности, число групп С в которых больше l . Аналогично устроены и другие уравнения для базисных последовательностей. Именно это обстоятельство позволяет проводить численное решение, последовательно увеличивая полное число n групп С. Заметим, однако, что число таких уравнений быстро увеличивается с ростом n . Так, при $n=2$ оно равно 18, при $n=3-45$ и т. д.

Следует отметить, что полученные выше уравнения (6)–(9) имеют место и в случае, когда кинетические константы из схемы (1) меняются в ходе процесса, поскольку условие экранировки (2) не зависит от конкретных значений этих констант.

При рассмотрении моделей КЭ более высокого порядка ограничимся предельным случаем одностороннего эффекта ($m_A=0$), для которого в схеме (1)

$$k_l A = k_0, \quad k_{l'}^B = k_l^B = k_l, \quad l, l' \geq 1 \tag{10}$$

В этом случае при любом значении $m_B=m$ экранирующей является группа А, что значительно упрощает количественный анализ и позволяет провести полное описание кинетики и статистики внутримолекулярных реакций. Базисные последовательности теперь состоят всего из трех наборов: AC_iBA , AC_iB и $AC_iBC_{l'}A$. Соответствующую замкнутую систему кинетических уравнений удобно записать для условных вероятностей

$$\begin{aligned}
Q_l &= \frac{\{AC_lBA\}}{\{A\}}, \quad V_l = \frac{\{AC_lB\}}{\{A\}}, \quad Z_{l'l'} = Z_{ll'} = \frac{\{AC_lBC_{l'}A\}}{\{A\}}, \quad l, l' \geq 1 \\
\frac{dQ_l}{d\tau} &= -k_l Q_l + \sum_{j=0}^{l-1} k_j Q_j Q_{l-j-1}
\end{aligned}$$

$$\frac{dV_l}{d\tau} = -k_l Q_l + \sum_{j=0}^{l-1} k_j Q_j V_{l-j-1} + RV_l \quad (11)$$

$$\frac{dZ_{ll'}}{d\tau} = \sum_{j=0}^{l-1} k_j Q_j Z_{l',l-j-1} + \sum_{j=0}^{l'-1} k_j Q_j Z_{l,l'-j-1}$$

$$R = \sum_{j=0}^m (k_j - k_m) Q_j + k_m V_0$$

Систему уравнений (11) необходимо дополнить уравнениями для

$$Q_0 = \frac{\{ABA\}}{\{A\}}, \quad V_0 = \frac{\{AB\}}{\{A\}} \quad \text{и} \quad \{A\}:$$

$$\frac{dQ_0}{d\tau} = -2Q_0, \quad \frac{dV_0}{d\tau} = -Q_0 - R(1-V_0), \quad \frac{d\{A\}}{d\tau} = -2\{A\}R \quad (12)$$

и начальными условиями:

$$\begin{aligned} Q(0) &= V_0(0) = 1 \\ Q_l(0) &= V_l(0) = Z_{ll'}(0) = 0, \quad l, l' \geq 1 \\ \{A\}(0) &= 1/2 \end{aligned}$$

Напомним, что во всех уравнениях следует положить $k_0 = 1$. Решение этих уравнений позволяет определить скорость реакции и вероятности всех базисных последовательностей и по ним, пользуясь условием экранировки через единицу A, легко вычислить вероятность любой последовательности единиц.

В частном случае $m=1$ (односторонний КЭ первого порядка) $k_l = k$ ($l \geq 1$) и уравнения (11) переходят в

$$\begin{aligned} \frac{dQ_l}{d\tau} &= k \left(\sum_{j=0}^{l-1} Q_j Q_{l-j-1} - Q_l \right) - (k-1) Q_0 Q_{l-1} \\ \frac{dV_l}{d\tau} &= k \left(\sum_{j=0}^{l-1} Q_j V_{l-j-1} - Q_l \right) - (k-1) Q_0 V_{l-1} + RV_l \\ \frac{dZ_{ll'}}{d\tau} &= k \left(\sum_{j=0}^{l-1} Q_j Z_{l',l-j-1} + \sum_{j=0}^{l'-1} Q_j Z_{l,l'-j-1} \right) - (k-1) Q_0 (Z_{l',l-1} + Z_{l,l'-1}) \\ R &= kV_0 - (k-1)Q_0 \end{aligned} \quad (13)$$

В отсутствие КЭ ($m=1, k=1$) условие экранировки выполняется как через единицу A, так и через единицу B. В этом случае

$$Q_0 = (1-\theta)^2, \quad V_0 = 1-\theta, \quad \{A\} = \frac{1}{2} \exp(-2\theta)$$

$$Q_l = (1-\theta) V_l$$

$$V_l = \frac{(2\theta)^{2l} (l+1/2 - \theta)}{(2l+1)!} + \sum_{j=1}^l V_{l-j} \frac{(2\theta)^{2j-1}}{(2j)!} (j-\theta)$$

$$Z_{ll'} = V_l V_{l'},$$

где $\theta = 1 - e^{-\tau}, l, l' \geq 1$.

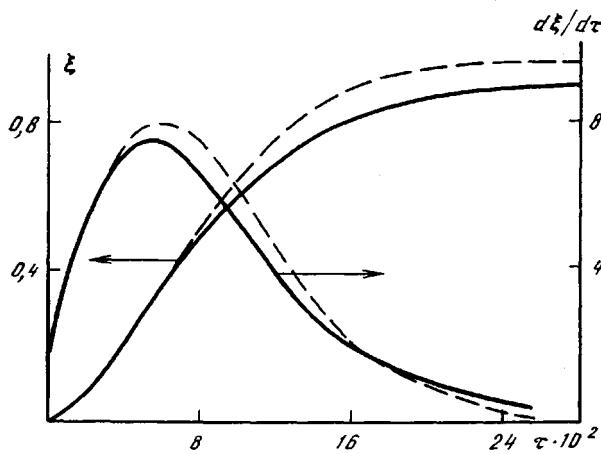


Рис. 1. Конверсия ξ и скорость реакции $d\xi/d\tau$ как функции безразмерного времени τ . Сплошные линии соответствуют одностороннему КЭ ($k^A=1$, $k^B=k^{AB}=100$), штриховые – симметричному КЭ ($k^A=k^B=50$, $k^{AB}=100$)

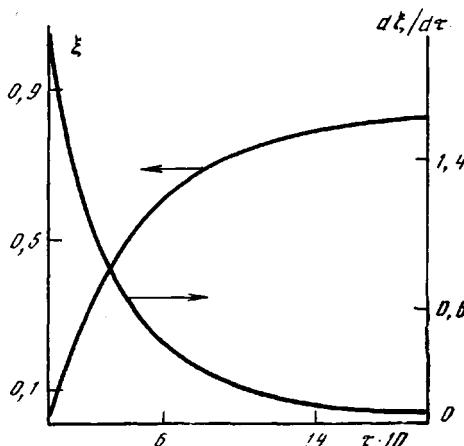


Рис. 2. Конверсия ξ и скорость реакции $d\xi/d\tau$ как функции τ в отсутствие КЭ

Используя формулу (5), получаем среднюю длину $\langle l \rangle$ прореагировавших последовательностей для случайной реакции

$$\langle l \rangle = \frac{1}{2\theta} (\exp(2\theta) - 1)$$

Результаты численных расчетов проиллюстрированы на рис. 1–5 для КЭ первого порядка и для отсутствия КЭ. Конверсия ξ – это доля прореагировавших единиц цепи по отношению к исходному их числу

$$\xi = 2\{C\} = 1 - 2\{A\} \quad (14)$$

Средние длины $\langle l \rangle$ прореагировавших последовательностей, концентрации которых обозначены $P_i = 2\{AC_iB\}$, рассчитывали по выражению (5).

Из рис. 1 и 2 видно, что наличие ускоряющего реакцию КЭ приводит к характерной S-образной форме зависимости $\xi(\tau)$. При этом скорость реакции $d\xi/d\tau$ проходит через максимум, лежащий в области $\xi = 30–40\%$.

Обсудим влияние симметрии КЭ на кинетические закономерности реакции. Проведенные расчеты показывают, что варьирование констант k^A и k^B при неизменной их сумме $k^{AB} = k^A + k^B$ начинает сказываться только при заметных конверсиях. Так, из рис. 1 следует, что симметричный КЭ обуславливает небольшое (10–12%) повышение скорости реакции при $\xi = 30–80\%$ по сравнению с односторонним КЭ. Лишь при очень глубо-

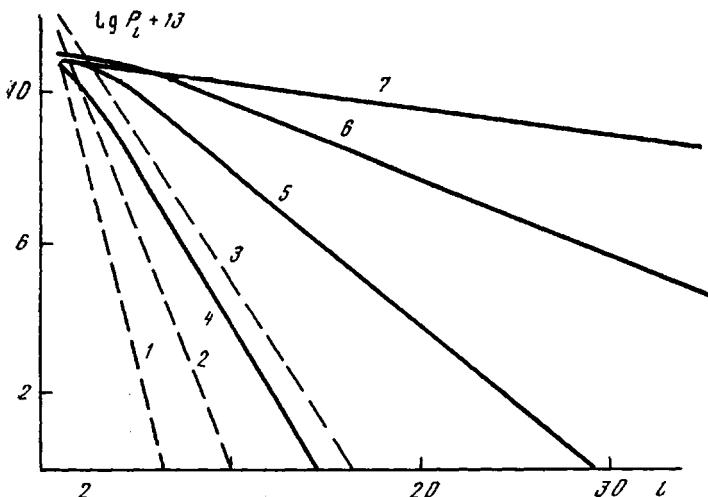


Рис. 3. Распределение концентраций P_l прореагировавших последовательностей в отсутствие КЭ (1-3) и при $k^A=1, k^B=k^{AB}=100$ (4-7) для различных конверсий: 1, 4 - 2%; 2, 5 - 10%; 3, 6 - 30%; 7 - 70%

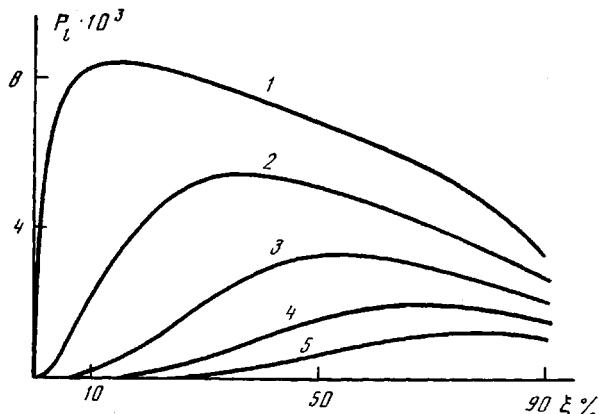


Рис. 4. Изменение с конверсией концентраций P_l для разных значений l при $k^A=1, k^B=k^{AB}=100$: 1 - 1, 2 - 4, 3 - 7, 4 - 10, 5 - 13

ких конверсиях, близких к предельным, фактором симметрии КЭ пренебречь нельзя (рис. 1). Это обстоятельство надо иметь в виду при решении задач, связанных с процессами заполнения одно- и многомерных решеток различными объектами [19].

Роль симметрии КЭ на распределение прореагировавших последовательностей по длинам, как свидетельствуют расчеты, незначительна. Этот факт иллюстрирует зависимость средней длины $\langle l \rangle$ кластеров АС_В от конверсии (рис. 5), которая практически нечувствительна к нарушению симметрии КЭ.

Таким образом, кинетические и статистические особенности рассматриваемой реакции передаются в основном суммарной величиной КЭ (k^A+k^B), а не значениями каждой из констант в отдельности.

Примеры зависимости концентраций P_l от конверсии и l , найденные численным решением системы (13), приведены на рис. 3 и 4. Следует отметить, что зависимость концентраций P_l от их длин l является монотонно убывающей при любой величине КЭ первого порядка. Однако положение может измениться, если порядок КЭ > 1 . В частности, для реакций эlimинирования в виниловых полимерах, идущих по карбатионному или карбанионному механизмам, формирующееся распределение полиенов по длинам имеет экстремальный характер [17].

Функция $\langle l \rangle(\xi)$ (рис. 5) возрастает во всем диапазоне, особенно при глубоких конверсиях. Последнее связано с тем, что по мере накопления

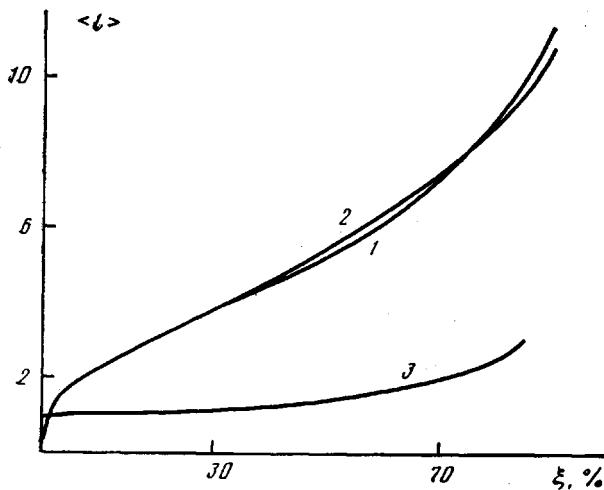


Рис. 5. Функция $\langle l \rangle(\xi)$ для различных КЭ: 1 — односторонний КЭ ($k^A=1, k^B=k^{AB}=100$), 2 — симметричный ($k^A=k^B=50, k^{AB}=100$) КЭ, 3 — отсутствие КЭ

C_i -последовательностей в цепи полимера повышается вероятность их склонения, причем этот процесс начинается тем позже, чем меньше величина КЭ. Заметим, что в ранее предлагавшихся кинетических моделях элиминирования в полимерах [6, 8–10] сама возможность склонения прореагировавших блоков игнорировалась.

Рассмотренную кинетическую модель с несимметричным КЭ можно непосредственно обобщить для описания внутримолекулярных реакций соседних групп в цепях виниловых сополимеров вида $\sim(-AB^{(i)}-)_n\sim$, где верхний индекс i обозначает тип замещенной единицы. Примером являются сополимеры винилхлорида с винилацетатом и виниловым спиртом [20]. Возможность получения замкнутой системы кинетических уравнений и в этом случае обеспечивается существованием экранирующих триад исходных единиц цепи $AB^{(i)}A$ и $B^{(i)}AB^{(j)}$ ($i, j=1, 2, \dots, s$, s — число типов групп В). Средняя длина $\langle l \rangle$ прореагировавших последовательностей по-прежнему дается формулой (5), но в которой теперь

$$\{AC\} = \{A\} - \sum_{i=1}^s \{AB^{(i)}\}.$$

Все полученные выше результаты справедливы, когда в большинстве макромолекул содержится заметное число кластеров из прореагировавших звеньев, т. е. среднечисленная степень полимеризации исходного полимера $P_N \gg \langle l \rangle$. Это условие следует из требования стационарности вероятностной меры, описывающей полимерную цепь. Такое требование выполняется, если длина всей цепи существенно превосходит радиус корреляции l^* — длину ее отрезка, для которого вероятность того или иного звена на одном его конце перестает заметно зависеть от типа звена на другом конце. Для сополимеров полиблочного типа, к которым относятся продукты элиминирования с ускоряющим реакцию кооперативным эффектом, величина l^* сравнима с $\langle l \rangle$ [21].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Платэ Н. А., Ноа О. В. // Высокомолек. соед. А. 1979. Т. 21. № 3. С. 467.
2. Boucher E. A. // Prog. Polymer Sci. 1978. V. 6. № 3. P. 63.
3. Epstein I. R. // Biopolymers. 1979. V. 18. № 4. P. 765.
4. Wolf N. O. // J. Math. Phys. 1984. V. 25. № 8. P. 2519.
5. Evans J. W., Burgess D. R. // J. Chem. Phys. 1983. V. 79. № 10. P. 5023.
6. Tudos F., Kelen T. // Makromolek. Chem. 1973. B. 8. S. 393.
7. Braun D. // Pure Appl. Chem. 1971. V. 26. № 2. P. 173.

8. Троицкий Б. Е., Троицкая Л. С. // Успехи химии. 1985. Т. 54. № 8. С. 1287.
9. Maruyama K., Take M., Fujii N., Tanizaki Y. // Bull. Chem. Soc. Japan 1986. V. 59. № 1. P. 13.
10. Ostensson B., Flodin P. // J. Macromolec. Sci. A. 1978. V. 12, № 2. P. 249.
11. Barron T. H. K., Bawden R. J., Boucher E. A. // J. Chem. Soc., Faraday Trans. II. 1974. V. 70, № 4. P. 651.
12. Берлин А. А., Гейдерих М. А., Давыдов Б. Э., Каргин В. А. Химия полисопряженных систем. М., 1972. 272 с.
13. Малахов А. О., Брун Е. Б. // Высокомолек. соед. 1990. Т. 32. № 9. С. 1976.
14. Surjan P. R., Kuzmany H. // Phys. Rev. B. 1986. V. 33. № 4. P. 2615.
15. Olson W. H. // J. Appl. Prob. 1978. V. 15. № 5. P. 835.
16. Evans J. W., Burgess D. R., Hoffman D. K. // J. Chem. Phys. 1983. V. 79. № 10. P. 5011.
17. Малахов А. О., Брун Е. Б. // Высокомолек. соед. А. 1990. Т. 32. № 9. С. 1967.
18. Брун Е. Б., Кучанов С. И. // Журн. прикл. химии. 1977. Т. 50. № 5. С. 1065.
19. Mellein B., Mola E. E. // J. Math. Phys. 1985. V. 25. № 3. P. 514.
20. Bowley H. J., Gerrard D. L., Maddams W. F. // Makromolek. Chem. 1985. B. 186. № 4. S. 715.
21. Брун Е. Б., Кучанов С. И. // Докл. АН СССР. 1981. Т. 257. № 4. С. 907.

Государственный научно-исследовательский
и проектный институт
хлорной промышленности

Поступила в редакцию:
02.08.89

Ye. B. Brun, A. O. Malakhov

**KINETICS AND STATISTICS OF IRREVERSIBLE
INTRAMOLECULAR REACTIONS IN POLYMER CHAINS
WITH NONSYMMETRIC COOPERATIVE EFFECT**

S u m m a r y

The general approach to the calculation of irreversible reactions between adjacent groups in the chain with the cooperative effect is proposed. The role of the symmetry of this effect is discussed. The condition of closing of kinetic equations related with existence of shielding sequences is formulated. For the model of the cooperative effect of the first order the closed system of equations was derived permitting to describe completely the kinetics of the reaction and the chain structure of formed products. The case of the cooperative effect of the higher order is analysed for the nonsymmetric kinetic model.