

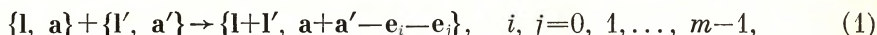
С. И. КУЧАНОВ

ОБЩИЕ ПРИНЦИПЫ КОЛИЧЕСТВЕННОЙ ТЕОРИИ ГОМОГЕННОЙ НЕОБРАТИМОЙ СОПОЛИКОНДЕНСАЦИИ

(Представлено академиком Н. М. Эмануэлем 18 II 1976)

В последние годы получила развитие количественная теория необратимой сополиконденсации в гомогенных системах ⁽¹⁻³⁾. Выводы этой теории, дающей возможность связать определенные характеристики строения молекул сополимеров с активностью исходных мономеров, находятся в хорошем количественном согласии с полученными экспериментальными данными для процессов акцепторно-каталитической полиэтерификации ⁽⁴⁻⁵⁾. Ниже будут сформулированы общие принципы теории и приведены соотношения, позволяющие вычислять неоднородность поликонденсационных сополимеров и детально рассчитывать строение их цепей.

Рассматривается случай совместной поликонденсации n мономеров, каждый из которых содержит произвольное количество функциональных групп. Общее число типов этих групп m также считается далее произвольным. Предполагается, что внутримолекулярными реакциями можно пренебречь, а активности всех функциональных групп не зависят ни от положения группы в макромолекуле, ни от длины последней. Состав и функциональность каждой полимерной молекулы определяется числами в ней мономерных звеньев l_v ($0 \leq v \leq n-1$) и функциональных групп a_i ($0 \leq i \leq m-1$) различных типов. Степень полимеризации макромолекулы равна $l = \sum_{v=0}^{n-1} l_v$. Если рассматривать l_v и a_i как компоненты соответствующих многомерных векторов $\mathbf{l}$ и $\mathbf{a}$, то для обозначения полимерной молекулы удобно ввести символ $\{\mathbf{l}, \mathbf{a}\}$. С помощью этого символа можно написать кинетическую схему реакций



где $\mathbf{e}_i$ обозначает m -мерный вектор, все компоненты которого, кроме i -й, равны нулю, а i -я компонента равна единице. Если функциональные группы i -го и j -го типов реагируют друг с другом с константой скорости k_{ij} , то константа скорости изображенной на схеме (1) реакции необратимой сополиконденсации двух молекул будет равна $k_{ij}a_i a'_j$. Можно выписать отвечающую схеме (1) бесконечную цепочку кинетических уравнений для концентраций $C(\mathbf{l}, \mathbf{a}, t)$ в момент времени t полимерных молекул различного состава и функциональности. Из этой цепочки можно получить уравнение

$$\frac{1}{M} \frac{\partial g}{\partial t} = \sum_{i=0}^{m-1} \sum_{j=0}^{m-1} k_{ij} \left(-\mu_j \frac{\partial g}{\partial x_i} + \frac{1}{2} \frac{\partial g}{\partial x_i} \frac{\partial g}{\partial x_j} \right) \quad (2)$$

для производящей функции g , определяемой формулой

$$g = \sum_{\mathbf{l}=1}^{\infty} g_{\mathbf{l}}(\mathbf{u}, \mathbf{x}, t) s^{\mathbf{l}}, \quad g_{\mathbf{l}} = \sum_{\mathbf{a}, \mathbf{l}} M^{-1} C(\mathbf{l}, \mathbf{a}, t) \prod_{v=0}^{n-1} u_v^{l_v} \prod_{i=0}^{m-1} x_i^{a_i}, \quad (3)$$

где M — концентрация мономерных звеньев, а суммирование распространяется на все возможные значения векторов $\mathbf{a}$ и $\mathbf{l}$, при заданном $l = \sum_v l_v$.

Числа различных функциональных групп μ_i , приходящихся на одно мономерное звено, определяются из решения системы уравнений

$$\frac{1}{M} \frac{d\mu_i}{dt} = -\mu_i \sum_j k_{ij} \mu_j, \quad \mu_i(0) = m_i, \quad 0 \leq i \leq m-1. \quad (4)$$

Решение уравнения (2) при начальном условии

$$g(s, \mathbf{u}, \mathbf{x}, 0) = h(s, \mathbf{u}, \mathbf{x}) = \sum_{\mathbf{a}, \mathbf{l}, \mathbf{l}} M^{-1} C(\mathbf{l}, \mathbf{a}, 0) \prod_{\mathbf{v}} u_{\mathbf{v}}^{l_{\mathbf{v}}} \prod_{\mathbf{i}} x_{\mathbf{i}}^{a_{\mathbf{i}} s^{\mathbf{l}}}, \quad (5)$$

найденное методом характеристик ⁽⁶⁾, имеет вид

$$g = h(s, \mathbf{u}, \boldsymbol{\xi})^{-1/2} \sum_{i,j} K_{ij} h_i h_j; \quad (6)$$

$$K_{ij}(t) = M \int_0^t k_{ij} \frac{\mu_i \mu_j}{m_i m_j} dt, \quad h_i(s, \mathbf{u}, \boldsymbol{\xi}) \equiv \left. \frac{\partial h}{\partial x_i} \right|_{\mathbf{x}=\boldsymbol{\xi}}. \quad (7)$$

Формулы (6), (7) совместно с характеристиками

$$(1-p_i) x_i = \xi_i - \sum_{j=0}^{m-1} K_{ij} h_j, \quad p_i = 1 - \mu_i / m_i = \sum_{j=0}^{m-1} K_{ij} m_j, \quad (8)$$

связывающими векторы $\mathbf{x}$ и $\boldsymbol{\xi}$, определяют производящую функцию g , а следовательно, согласно (3), и распределение молекул $C(\mathbf{l}, \mathbf{a}, t)$ по составу и функциональности.

Для случая линейной сополиконденсации, когда все мономеры бифункциональны, общий вид функции h будет

$$h(s, \mathbf{u}, \boldsymbol{\xi}) = \frac{s}{2} \sum_{i,j} H_{ij}(\mathbf{u}) \xi_i \xi_j, \quad H_{ij}(\mathbf{u}) = \sum_{\mathbf{v}} H_{ij}^{\mathbf{v}} u_{\mathbf{v}}. \quad (9)$$

В каждой из матриц $\mathbf{H}^{\mathbf{v}}$ отличными от нуля будут или два матричных элемента, или один в зависимости от того имеет $\mathbf{v}$ -й мономер различные или одинаковые функциональные группы. В первом случае эти элементы равны молярным долям $\mathbf{v}$ -го мономера $\alpha_{\mathbf{v}}$, а во втором — $2\alpha_{\mathbf{v}}$. Подстановка функции h из соотношения (9) в формулы (6) — (8) дает

$$g_l(\mathbf{u}, \mathbf{x}, t) = s^{1/2} \sum_{i,j} (1-p_i) x_i [\mathbf{H} \mathbf{Q}^{l-1}(\mathbf{u})]_{ij} (1-p_j) x_j, \quad (10)$$

где матрица $\mathbf{Q}(\mathbf{u})$ равна произведению матриц $\mathbf{KH}(\mathbf{u})$. Если найдены все отличные от нуля собственные числа $\lambda_r(\mathbf{u})$ матрицы $\mathbf{Q}(\mathbf{u})$, а также отвечающие им правые и левые собственные векторы $\mathbf{q}^r$ и $\tilde{\mathbf{q}}^r$, то формула (10) может быть представлена в следующем виде

$$g_l = \sum_r \lambda_r^{l-1}(\mathbf{u}) \frac{\sum_{i,j} (1-p_i) x_i H_{ij} q_j^r \sum_j (1-p_j) x_j \tilde{q}_j^r}{2 \sum_j q_j^r \tilde{q}_j^r}. \quad (11)$$

Соотношение (11) справедливо при всех $l \geq 2$, а для мономеров g_1 находится непосредственно из (10).

Если интересоваться распределением $C(l, t)$ макромолекул только по общему числу входящих в нее звеньев, безотносительно к составу и функциональности, то $C(l, t)$ равно g_l , в которой все компоненты векторов $\mathbf{u}$ и $\mathbf{x}$ следует положить равными единице. Таким образом, теория приводит к заключению, что распределение $C(l, t)$ в общем случае совместной линейной необратимой поликонденсации описывается суперпозицией нескольких различных геометрических распределений с параметрами $\lambda_r(1)$. Число их, согласно теории матриц ⁽⁷⁾, равно рангу матрицы $\mathbf{Q}(1)$. Для

гомополиконденсации, например, это число равно единице и $C(l, t)$ в этом случае совпадает с наиболее вероятным распределением Флори.

В рамках изложенной теории можно легко учесть реакции обрыва цепи на монофункциональных соединениях. Для этого каждое такое соединение достаточно условно рассматривать как бифункциональное, но с активностью второй группы, равной нулю во всех реакциях.

Помимо состава продуктов сополиконденсации, важное значение имеет знание характера распределения звеньев в молекулах сополимера. Для описания этого распределения необходимо иметь алгоритм вычисления вероятности обнаружить в сополимере любую заданную последовательность мономерных звеньев. В случае сополимеризации такой алгоритм был указан ⁽⁸⁾ исходя из статистической теории. Эта теория, вместо прямого решения кинетических уравнений процесса, позволяет рассчитывать вероятные характеристики макромолекул с помощью теории цепей Маркова ⁽⁹⁾. При таком подходе каждое звено в сополимере классифицируется как некоторое состояние цепи и рассматривается условное движение вдоль макромолекулы как последовательность переходов между состояниями. Задание переходной матрицы и вектора начальных состояний полностью определяет цепь Маркова, а следовательно, и все характеристики состава и строения сополимеров. В случае сополимеризации эквивалентность кинетического и статистического подходов является очевидной, так как процесс условного движения вдоль макромолекулы сополимера (отвечающий некоторой цепи Маркова) совпадает с кинетикой формирования полимерной молекулы по механизму последовательного присоединения мономерных звеньев цепи. При совместной поликонденсации это не так и поэтому возможность статистического описания процесса с помощью теории цепей Маркова требует в этом случае своего доказательства. Формула (10), найденная из решения кинетических уравнений, не только служит таким доказательством, но и дает значение всех параметров цепи Маркова, отвечающей любому конкретному процессу совместной поликонденсации.

Будем рассматривать каждую молекулу поликонденсационного сополимера как некоторую реализацию поглощающей цепи Маркова. Под невозвратным состоянием этой цепи будем подразумевать одно мономерное звено, слева и справа от которого находились функциональные группы соответственно i -го и j -го типов. Каждое такое состояние, определяемое парой чисел i и j , будет обозначаться (i, j) . Так как звено, отвечающее мономеру с различными функциональными группами типов i и j , может находиться в двух отличающихся состояниях (i, j) и (j, i) , то число различных состояний может превышать число типов мономерных звеньев. Если в качестве переходной матрицы $Q=Q(1)$ из невозвратного состояния (α, β) в невозвратное же состояние (i, j) взять матрицу с элементами $K_{\beta i} H_{ij}$, а вероятностный вектор начальных состояний (i, j) выбрать с компонентами $\frac{1}{2}(1-p_i) H_{ij}$, то для определенной этими параметрами цепи Маркова можно вывести производящую функцию g_i , представленную на формуле (10). Это полностью доказывает возможность предложенного статистического описания продуктов рассматриваемых здесь процессов сополиконденсации на основе теории цепей Маркова.

Для получения сополимеров достаточно большого молекулярного веса берут исходную смесь мономеров так, чтобы их функциональные группы находились в стехиометрическом соотношении и степени конверсии всех этих групп были бы близки к единице. Этот результат следует из формулы (11), так как матрица Q при условиях $p_i = \sum Q_{ij} = 1$ становится стохастической и, следовательно, имеет собственное число λ_0 равное единице. Поэтому, если все p_i мало отличаются от единицы, то матрица Q будет иметь собственное число λ_0 , близкое к единице, которое при $l \gg 1$ дает основной вклад в распределение $C(l, t)$. Остальными слагаемыми в формуле (11), отвечающими другим собственным числам, можно пренебречь, а распределение $C(l, t)$ будет описываться законом Флори с парамет-

ром λ_0 . Композиционное распределение макромолекул, т. е. доля всех молекул длины l , имеющих заданное значение вектора состава l/l , будет при достаточно больших l всегда описываться $(n-1)$ -мерным нормальным законом. Этот результат прямо следует из предельной теоремы, доказанной Колмогоровым для цепей Маркова ⁽¹⁰⁾. Параметры указанного нормального распределения: центр и матрица моментов равны, соответственно, вектору с компонентами $\langle l_v \rangle l^{-1}$ и матрице с элементами $\langle (l_v - \langle l_v \rangle)(l_\mu - \langle l_\mu \rangle) \rangle l^{-2}$, где символ $\langle \rangle$ обозначает статистическое усреднение стоящей внутри скобок случайной величины. При больших l значения этих параметров асимптотически стремятся к α_v и $D_{v\mu}/l$. Матричные элементы $D_{v\mu}$ не зависят от времени и однозначно определяются по известным правилам ⁽⁹⁾ через переходную матрицу Q , взятую при $t \rightarrow \infty$, т. е. при полной конверсии всех функциональных групп. Композиционное распределение высокомолекулярных продуктов заданной длины l не зависит от характеристик реакций обрыва цепи и определяется только константами скоростей роста цепи и составом исходной смеси мономеров. С увеличением молекулярного веса композиционное распределение сополимеров становится все более однородным, так как дисперсии $D_{v\mu}/l$ распределений в сополимере долей звеньев каждого мономера v -го типа убывают с ростом l .

Методы теории цепей Маркова позволяют вычислить вероятности нахождения любых последовательностей звеньев в поликонденсационных сополимерах. Путем последовательного расширения цепи Маркова ⁽⁹⁾ можно получать все более детальную информацию о строении цепей сополимеров и, в частности, о распределении различных последовательностей звеньев среди молекул. Например, применяя предельную теорему ⁽¹⁰⁾ к соответствующим образом расширенной цепи Маркова, можно показать, что это распределение для больших l , так же как и композиционное распределение, будет описываться нормальным законом с дисперсиями, стремящимися к нулю при возрастании l . Следовательно, продукты рассматриваемой сополиконденсации достаточно высокого молекулярного веса должны мало отличаться друг от друга не только составом, но и строением.

Поступило
5 II 1976

ЛИТЕРАТУРА

- ¹ С. И. Кучанов, Высокомолек. соед., т. А15, № 9, 2140 (1973). ² С. И. Кучанов, Высокомолек. соед., т. А16, № 5, 1125 (1974). ³ Т. М. Гриценко, ДАН, т. 215, № 5, 1121 (1974). ⁴ В. А. Васнёв, Докт. дисс., ИНЭОС, 1975. ⁵ В. А. Васнёв, С. И. Кучанов, Усп. хим., т. 42, № 12, 2194 (1973). ⁶ Э. Камке, Справочник по уравнениям в частных производных, «Наука», 1966. ⁷ Ф. Р. Гантмахер, Теория матриц, М., «Наука», 1966. ⁸ F. P. Price, J. Chem. Phys., v. 36, 209 (1962). ⁹ Д. Кемени, Д. Снелл, Конечные цепи Маркова, М., «Наука», 1970. ¹⁰ А. Н. Колмогоров, Изв. АН СССР, сер. математ., т. 13, 281 (1949).