

УДК 541.64:019.941

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

С. И. КУЧАНОВ, Е. Б. БРУН

К ТЕОРИИ ПОЛИМЕРАНАЛОГИЧНЫХ РЕАКЦИЙ

(Представлено академиком Н. М. Эмануэлем 10 XII 1975)

В последние годы получила развитие количественная теория необратимых полимераналогичных превращений в приближении «эффекта соседа» (^{1, 2}). В рамках этой теории были рассчитаны состав и строение молекул сополимера, которые при расчетах считались имеющими бесконечное число функциональных групп (звеньев) (²⁻⁴). Для вычисления композиционной неоднородности (распределения молекул по составу), где их конечные размеры существенны, были предложены различные приближенные методы (^{5, 6}). Они основаны на допущении, что случайный процесс условного движения вдоль цепочки сополимера из прореагировавших и непрореагировавших звеньев, получаемой в ходе полимераналогичной реакции, является марковским. Это допущение произвольно, так как доказано (⁹), что такой процесс марковским свойством не обладает. Для того чтобы сравнить точность различных приближений, авторы работ (⁶⁻⁹) провели моделирование полимераналогичных превращений с учетом «эффекта соседа» на ЭВМ методом Монте — Карло при некоторых конкретных значениях кинетических констант.

В настоящей работе предложен новый метод расчета полимераналогичных превращений, позволяющий получить точные и вытекающие из них для молекул с большим числом звеньев асимптотические формулы, описывающие как их средний состав, так и композиционную неоднородность. Кроме того, предложенный ниже метод позволяет вычислить некоторые величины, характеризующие строение молекул в среднем, а также описывающие различие в строении отдельных молекул.

Поскольку все молекулы участвуют в реакции независимо, то без ограничения общности можно считать, что они имеют одно и то же количество звеньев N . В рассматриваемой модели «эффекта соседа» принимается, что для описания кинетики достаточно задать три константы k_i скоростей реакций произвольной функциональной группы, где индекс i означает количество прореагировавших соседей у этой группы и принимает значения 0, 1 и 2. Для определенности будем считать, что концевые звенья реагируют с константами k_2 или k_1 в зависимости от того, прореагировало или нет предконцевое звено. Кроме того, примем, что вначале молекулы не содержали прореагировавших групп. Введем понятие j -кластера как непрерывной последовательности из j непрореагировавших звеньев, ограниченных прореагировавшими звеньями или концами молекулы ($j=1, \dots, N$). Будем характеризовать состояние полимерной молекулы N -мерным случайным вектором $\mathbf{n}$, компоненты которого n_j обозначают число j -кластеров в молекуле. Обозначим $f(\mathbf{n}, t)$ и $g(s, t)$ соответственно функцию распределения вероятностей вектора $\mathbf{n}$ в момент времени t и производящую функцию этого распределения

$$g(s, t) = \sum_{\mathbf{n}} f(\mathbf{n}, t) \prod_{i=1}^N s_i^{n_i} \quad (1)$$

Здесь суммирование распространяется на все возможные значения компонент вектора $\mathbf{n}$, а $s_i, i=1, \dots, N$, — компоненты вспомогательного вектора $\mathbf{s}$. Функция $f(\mathbf{n}, t)$ дает достаточно полную для многих практических целей

информацию о составе и строении молекул. Так, суммируя ее по всем возможным значениям компонент вектора $\mathbf{n}$ таким, что $\sum_{i=1}^n in_i = m$, получим

функцию композиционного распределения $f^h(m, t)$ молекул по количеству в них непрореагировавших функциональных групп m . Аналогичное суммирование при условии $\sum_{i=1}^n n_i = n$ дает функцию распределения $f^c(n, t)$ молекул по полному числу кластеров n .

Если провести суммирование при одновременно фиксированных значениях n и m , то получим функцию совместного распределения вероятностей $f^*(n, m, t)$ случайных величин n и m , характеризующую, например, неоднородность в строении молекул одного состава. И, наконец, при суммировании $f(\mathbf{n}, t)$ по всем возможным значениям всех компонент вектора $\mathbf{n}$, кроме j -й, получаются функции распределения $f^{(j)}(n_j, t)$ молекул по числу j -кластеров. Важное значение имеют первые и вторые моменты всех введенных выше функций распределения вероятностей. Первые моменты характеризуют средний состав и строение молекул, а вторые — степень отклонения различных характеристик состава и строения от этих средних значений, т. е. ширину соответствующих распределений. Введем обозначения для факториальных моментов функции распределения $f(\mathbf{n}, t)$:

$$B_j(t) = \sum_{\mathbf{n}} n_j f(\mathbf{n}, t); \quad N_{ij}(t) = \sum_{\mathbf{n}} n_i (n_j - \delta_{ij}) f(\mathbf{n}, t), \quad (2)$$

где δ_{ij} — дельта-символ Кронекера. Зная моменты (2), соответствующим суммированием можно легко найти моменты всех остальных введенных выше функций распределения.

Выбранный для описания индивидуальной молекулы случайный вектор $\mathbf{n}$ определяет при полимераналогичном превращении многомерный марковский ветвящийся случайный процесс с непрерывным временем ⁽¹⁰⁾, т. е. процесс рождения и гибели кластеров различной длины, в котором каждый кластер в молекуле участвует независимо. Выписав для всех типов кластеров соответствующие плотности вероятностей перехода, получим для функции $g(s, t)$ следующее дифференциальное уравнение ⁽¹⁰⁾:

$$\begin{aligned} \frac{\partial g}{\partial t} = & k_2(1-s_1) \frac{\partial g}{\partial s_1} + 2k_1(s_1-s_2) \frac{\partial g}{\partial s_2} + \sum_{i=3}^N \frac{\partial g}{\partial s_i} \left\{ 2k_1(s_{i-1}-s_i) - \right. \\ & \left. - (i-2)k_0s_i + k_0 \sum_{j=1}^{i-2} s_j s_{i-j-1} \right\} \end{aligned} \quad (3)$$

с начальным условием $g(s, 0) = s_N$. Из уравнения (3) дифференцированием по s_i легко получить системы уравнений для моментов (2) функции $f(\mathbf{n}, t)$:

$$\frac{dB_i}{dt} = (2k_1 - k_0 - k_2) B_i \delta_{i1} - [2k_1 + (i-2)k_0] B_i + 2k_1 B_{i+1} + 2k_0 \sum_{j=i+2}^N B_j. \quad (4)$$

Здесь $1 \leq i \leq N$. $B_i = 0$ при $i > N$.

$$\begin{aligned} \frac{dN_{ij}}{dt} = & (2k_1 - k_0 - k_2) (N_{i1} \delta_{ij} + N_{1j} \delta_{i1}) + 2k_1 (N_{i,j+1} + N_{i+1,j} - 2N_{ij}) - \\ & - k_0 (i+j-4) N_{ij} + 2k_0 \left(\sum_{l=j+2}^{N-i-1} N_{il} + \sum_{l=i+2}^{N-j-1} N_{jl} + B_{i+j+1} \right). \end{aligned} \quad (5)$$

Здесь $i+j+1 \leq N$. $N_{ij} = 0$ при $i+j+1 > N$. Заметим, что система (4) является системой уравнений Алфрея и Ллойда для конечных цепочек ⁽¹¹⁾.

Мы не будем останавливаться на математических методах, примененных нами при решении уравнений (3)–(5), а приведем только основные

полученные результаты. Для этого вместо констант k_i введем два безразмерных параметра $q=2(k_1/k_0-1)$ и $r=2(k_1/k_0)-(k_2/k_0)-1$ ($\max\{-2, r-1\} \leq q < \infty$, $-\infty < r < \infty$). При $r=0$ k_i образуют арифметическую прогрессию $k_2=2k_1-k_0$, а при $r=q=0$ все k_i равны между собой. Из уравнения (3) для функции $f(n, t)$ нами получено выражение $f(n, t) = \omega(n) \Phi(n_1, n, m, t)$, где $\omega(n) = n! (\prod_{i=1}^n n_i!)^{-1}$. Для функции Φ выведено уравнение, решение которо-

го найдено только в частном случае $r=0$, когда Φ не зависит от n_1 . Заметим, что решение будет достаточно хорошо описывать процесс и при $r \neq 0$ в случае ускоряющего реакцию действия соседнего звена ($q > 0$) при не слишком больших конверсиях. В общем случае, не накладывая ограничений на контакты k_i , нам удалось решить системы уравнений (4) и (5) и получить точные выражения для первых и вторых моментов всех введенных выше функций распределений. Для многих целей информация о распределении, которая содержится в первых двух его моментах, оказывается достаточной. В практически наиболее важном случае длинных цепочек ($N \gg 1$), отвечающем полимерным молекулам, эта информация вообще является исчерпывающей, так как можно показать, что введенные выше распределения при $N \rightarrow \infty$ будут описываться нормальным законом, параметры которого определяются этими моментами. Для того чтобы привести полученные для длинных молекул асимптотические результаты, введем вектор η с компонентами $\eta_i = n_i/N$ и переменные $\eta = n/N$ и $\xi = m/N$. Для достаточно больших N случайный вектор η имеет многомерное нормальное распределение с центром, имеющим компоненты

$$\bar{\eta}_i = \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{B_i}{N} = \psi(1-\theta)^{i-1} (\theta^2 + I_2 \delta_{1i}) \quad (6)$$

и матрицей моментов с элементами $\lambda_{ij} = D_{ij}/N$, где

$$\begin{aligned} D_{ij} = \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{N_{ij} - B_i(B_j - \delta_{ij})}{N} = & \psi(1-\theta)^{i-1} \delta_{ij} (\theta^2 + I_2 \delta_{1i} \delta_{1j}) + \\ & + \psi^2(1-\theta)^{i+j-2} [2(\theta^2 + I_2 \delta_{1i})(\theta^2 + I_2 \delta_{1j})(I_1 - q\theta - (i+j+3)/2 + 1/\theta) + \\ & + I_3(\theta^2 + I_2 \delta_{1i} \delta_{1j})(\delta_{1i} + \delta_{1j}) + 2I_4 \delta_{1i} \delta_{1j}]; \\ & \theta = 1 - e^{-k_0 t}, \quad \psi(\theta) = (1-\theta)^{1+q} e^{q\theta}, \end{aligned} \quad (7)$$

$$\begin{aligned} I_1(\theta) &= \int_{1-\theta}^1 (1-\xi)^{-2} \{ \exp[q(\xi-1-\ln \xi)] - 1 \} d\xi. \\ I_2(\theta) &= \varphi(\theta, \theta), \quad \varphi(\theta, \xi) = \\ &= r \int_{(1-\xi)(1-\theta)^{-1}}^{(1-\theta)^{-1}} (\xi')^{r-1} [1 - (1-\theta)\xi']^2 \exp[q(1-\theta)(1-\xi')] d\xi'; \\ I_3(\theta) &= \int_0^1 \xi^{-2} \psi^{-1}(\xi) \varphi(\theta, \xi) [q\psi(\xi)\xi^2 + 2\psi(\xi) + 2\xi - 2] d\xi; \\ I_4(\theta) &= \int_0^1 \xi^{-2} \psi^{-1}(\xi) \varphi^2(\theta, \xi) (1-\xi) d\xi. \end{aligned} \quad (8)$$

Совместное распределение случайных переменных ξ и η , характеризующих соответственно состав и строение длинных цепочек, будем описываться двумерным нормальным законом. Его центр имеет компоненты

$$\bar{\xi} = \sum_{i=1}^{\infty} i \bar{\eta}_i, \quad \bar{\eta} = \sum_{i=1}^{\infty} \bar{\eta}_i, \quad (9)$$

а дисперсии D_m/N , D_n/N и ковариация D_{mn}/N определяются через D_{ij} следующим образом:

$$D_m = \sum_{i,j=1}^{\infty} ij D_{ij}, \quad D_n = \sum_{i,j=1}^{\infty} D_{ij}, \quad D_{mn} = \sum_{i,j=1}^{\infty} i D_{ij}. \quad (10)$$

Композиционная неоднородность продуктов реакции при больших N описывается одномерным нормальным законом

$$\begin{aligned} & \sqrt{\frac{N}{2\pi D_m}} \int_{\xi_1}^{\xi_2} \exp \left\{ -\frac{N(\xi - \bar{\xi})^2}{2D_m} \right\} d\xi = \\ & = \frac{1}{2} \left\{ \operatorname{erf} \left[\sqrt{\frac{N}{2D_m}} (\xi_2 - \bar{\xi}) \right] - \operatorname{erf} \left[\sqrt{\frac{N}{2D_m}} (\xi_1 - \bar{\xi}) \right] \right\}; \\ & \bar{\xi} = \psi(1+I_2), \quad D_m = \psi(I_2-1) + \frac{2\psi}{\theta} [1 + \psi(I_2^2-1)] + 2\psi^2 [2(1+I_2) + \\ & + (I_1 - q\theta^{-5/2})(1+I_2)^2 + (1+I_2)I_3 + I_4]. \end{aligned} \quad (11)$$

Формула (11) дает долю всех молекул, имеющих составы в интервале от ξ_1 до ξ_2 . Заметим, что в случае $r=0$ $\varphi(\theta, \xi) \equiv 0$, следовательно $I_2 = I_3 = I_4 = 0$, и формулы значительно упрощаются.

В табл. 1 представлены доли молекул (%), состав которых отличается от его среднего значения $\bar{\xi} = 1/2$ более чем на 10%. Первый случай соответствует константам, полученным для реакции хлорирования полиэтилена⁽²⁾, второй — для реакции гидролиза синдиотактического ПММА⁽¹²⁾. Вычисления проведены для нормального закона (11) с помощью формул (12) и, для сравнения «модифицированного» марковского приближения (м.м.п.)⁽⁶⁾.

Отметим, что нормальный закон хорошо аппроксимирует все рассмотренные распределения при $N \gg q$.

Это неравенство может нарушаться при сравнительно сильном ускоряющем реакцию «эффekte соседа» и коротких цепочках. Кроме того, этот закон неприменим на краях распределений. Например, никогда не будет нормального распределения кластеров, длины которых сравнимы с длиной молекулы N .

Следует отметить, что предложенный в настоящей работе метод применим не только к расчету реакций в цепях полимеров, но и для превращений функциональных групп в олигомерных молекулах, например при хлорировании H -парафинов.

В заключение выражаем благодарность Н. А. Платэ и А. Д. Литмановичу за обсуждение настоящей работы.

Таблица 1

N	$k_0:k_1:k_2 = 1:0,35:0,08$		$k_0:k_1:k_2 = 1:3:5$	
	по формуле (12)	м.м.п.	по формуле (12)	м.м.п.
25	48	36	77	78
50	32	20	67	69
100	16	6	55	58
200	6	1	41	44

ЛИТЕРАТУРА

- ¹ А. Д. Литманович, Докт. дисс., М., ИНХС АН СССР (1974). ² Н. А. Платэ, А. Д. Литманович, Высокомолек. соед., т. А14, 2503 (1972). ³ О. В. Ноа, А. Л. Тоом и др., Высокомолек. соед., т. А15, 877 (1973). ⁴ E. Klesper, A. Johnsen, W. Gronski, Macromolec. Chem., v. 160, 167 (1972). ⁵ H. K. Frensdorff, O. Ekiner, J. Polymer Sci., v. 5, A-2, 1157 (1967). ⁶ О. В. Ноа, А. Л. Тоом и др., Высокомолек. соед., т. А16, 412 (1974). ⁷ А. Д. Литманович, N. A. Plate et al., Europ. Polymer J., Bratislava Suppl., v. 5, 1969, p. 517. ⁸ Н. А. Платэ, А. Д. Литманович и др., Высокомолек. соед., т. А14, 2204 (1969). ⁹ E. Klesper, W. Gronski, V. Barth, Makromolek. Chem., v. 150, 223 (1971). ¹⁰ Б. А. Севастьянов, Ветвящиеся процессы, М., «Наука», 1971. ¹¹ T. Alfrey, W. C. Lloyd, J. Chem. Phys., v. 38, 318 (1963). ¹² Н. А. Платэ, Л. Б. Строганов и др., ДАН, т. 223, 396 (1975).

Поступило
14 VII 1975