

При синтезе сополиамидов увеличение содержания ГМДА в исходной смеси должно, таким образом, приводить к возрастанию влияния диффузионных факторов на процесс эмульсионной поликонденсации. Анализ данных показывает (рис. 2, а), что это действительно наблюдается. Так, при увеличении содержания ГМДА в исходной смеси диаминов происходит «сглаживание» максимума на кривых зависимости вязкости сополиамидов от соотношения исходных мономеров (рис. 2, а, кривые 1—3).

При качественном анализе реакционных сред, проведенном после отделения сополимеров, было установлено отсутствие в них ГМДА, что указывает на полное израсходование последнего в процессе синтеза. Таким образом, при создании избытка диаминов за счет ГМДА состав сополимера изменяется в зависимости от соотношения исходных мономеров. Для синтеза же сополимеров определенного состава, независимого от соотношения исходных мономеров, избыток диаминов следует создавать за счет ФДА (рис. 2, а, кривая 4).

Владимирский научно-исследовательский  
институт синтетических смол

Поступила в редакцию  
6 VII 1972

#### ЛИТЕРАТУРА

1. В. В. Коршак, Т. М. Фрунзе, Синтетические гетероценные полiamиды, Изд-во АН СССР, 1962.
2. Л. Б. Соколов, Поликонденсационный метод синтеза полимеров, «Химия», 1966.
3. Л. Б. Соколов, Т. В. Кудим, Высокомолек. соед., 7, 634, 1965.
4. А. П. Кречков, Л. И. Швецова, Е. А. Емелин, Г. П. Свистунова, Т. В. Кудим, Пласт. массы, 1969, № 12, 44.
5. Л. Б. Соколов, Т. В. Кудим, Докл. АН СССР, 158, 1139, 1964.

УДК 541.(64+24):542.952

### ТЕОРИЯ ВЕТВЯЩИХСЯ ПРОЦЕССОВ В ПРИЛОЖЕНИИ К ПОЛИМЕРНЫМ СИСТЕМАМ

*В. И. Иржак, Н. С. Ениколопян*

В ряде работ была показана применимость и полезность математического аппарата теории ветвящихся процессов к решению задач, связанных со структурой и процессами образования полимеров [1—3]. Однако в рамках существующего аппарата такую важную проблему, как циклизация при образовании сетчатых полимеров, можно было решать только с существенными приближениями [4, 5]. Это связано с тем, что вероятность циклизации зависит от размера образующегося цикла [6], или, в терминах теории ветвящихся процессов, от номера поколения. Обычно же теория оперирует вероятностями, не зависящими от номера поколения, т. е. производящие функции вероятностей одни и те же для всех поколений, кроме нулевого.

Однако это ограничение может быть снято, и один из результатов теории — условие бесконечного развития процесса (что соответствует условию гелеобразования при формировании сетчатых полимеров) — может быть получен на основе общих идей теории ветвящихся процессов.

Основное уравнение для производящей функции числа частиц в *n*-поколении записывается как

$$F_n(q) = F_{n-1}[F_{n-1}(q)], \quad (1)$$

где  $F_n$  и  $F_{n-1}$  — производящие функции числа частиц в соответствующем поколении,  $F_{n-1}$  — производящая функция числа частиц, порождаемых одной частицей в *n*-поколении,  $q$  — произвольная переменная.

Дифференцируя уравнение (1) по  $q$  и положив  $q=1$ , получим соотношение между средним числом  $M$  частиц в  $n$ - и  $n-1$ -поколениями

$$M_n = m_{n-1} M_{n-1},$$

где  $m_{n-1}$  — среднее число частиц, порождаемых одной частицей в  $n-1$ -поколении.

Отсюда получаем

$$M_n = \prod_{i=0}^{n-1} m_i$$

Общий размер семейства может быть представлен суммой

$$W = \sum_{n=1}^{\infty} \prod_{i=0}^{n-1} m_i,$$

конечность которой определяется признаком Даламбера сходимости ряда

$$\lim_{n \rightarrow \infty} \frac{M_n}{M_{n-1}} = \lim_{n \rightarrow \infty} (m_{n-1}) < 1$$

Таким образом, критическое условие бесконечности семейства, или, что то же, условие гелеобразования, принимает вид

$$m_\infty = 1$$

Для иллюстрации полученных результатов рассмотрим пример образования сетчатых полимеров при  $f$ -функциональной поликонденсации. Если  $\alpha$  — глубина превращения или вероятность того, что функциональная группа прореагировала,  $P_n$  — вероятность циклизации, т. е. вероятность того, что данная функциональная группа прореагировала с одной из принадлежащих предшествующим поколениям

$$P_n = b \sum_{j=1}^n j^{-\beta}$$

( $b$  и  $\beta$  — некоторые постоянные,  $j$  — размер цикла), то производящие функции числа частиц, порождаемые одной из  $n$ -поколения

$$F_n(q) = \{1 - \alpha + \alpha P_n + \alpha(1 - P_n)q\}^{f-1},$$

откуда

$$m_\infty = \frac{\partial F_\infty(q)}{\partial q} (q=1) = \alpha(1 - P_\infty)(f-1),$$

и условие гелеобразования принимает вид

$$\alpha_{kp} = 1/(f-1)(1 - P_\infty),$$

где  $\alpha_{kp}$  — глубина превращения в точке гелеобразования.

Полученный результат согласуется с полученным Килбом путем утомительных комбинаторных рассуждений [7].

Другим важным выводом теории ветвящихся процессов является вероятность вырождения семейства при выполнении условия бесконечного развития ветвящегося процесса, или, в терминах полимерной химии, выход золь-фракции при образовании трехмерных структур. Для случая зависимости вероятностей от номера поколения этот результат в настоящее время не получен.

## ЛИТЕРАТУРА

1. М. Гордон, Сб. Труды международной конференции по каучуку и резине, «Химия», 1971, стр. 23.
2. M. Gordon, Proc. Roy. Soc., A268, 240, 1962.
3. I. J. Good, Proc. Roy. Soc., A272, 54, 1963.
4. В. И. Иржак, Л. И. Кузуб, Н. С. Ениколопян, Докл. АН СССР, 201, 1382, 1972.
5. M. Gordon, G. R. Scantlebury, Proc. Roy. Soc., A292, 380, 1966.
6. H. Jacobson, J. Chem. Phys., 18, 1607, 1950.
7. R. W. Kilb, J. Phys. Chem., 62, 962, 1958.

УДК 541.64:547.538.3

### СОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ВИНИЛБЕНЗИЛХЛОРИДА С ДИВИНИЛБЕНЗОЛОМ И *m*-ДИИЗОПРОПЕНИЛБЕНЗОЛОМ

**С. М. Ханимова, А. Т. Джалилов, М. А. Аскаров**

Нами исследована сополимеризация винилбензилхлорида (ВБХ) с дивинилбензолом (ДВБ) и *m*-диизопропенилбензолом (ДИПБ) с целью определения констант сополимеризации, факторов активности и полярности.

Синтез ВБХ осуществляли по методике [1]. При этом получали ВБХ, содержащий *ортого*- и *пара*-изомеры в соотношении 2 : 1;  $d_4^{20}$  1,08;  $n_D^{25}$  1,5760; т. кип. 72–73°/3 тор. ДВБ получали обработкой технического ДВБ медно-аммиачным комплексом. ДВБ содержал *пара*- и *мета*-изомеры в соотношении 4 : 1;  $d_4^{20}$  0,913;  $n_D^{25}$  1,5710; т. кип. 53–54°/3 тор.

ДИПБ перегоняли в вакууме, отбирая фракцию с т. кип. 72–73°/3 тор;  $n_D^{25}$  1,5530;  $d_4^{20}$  0,917.

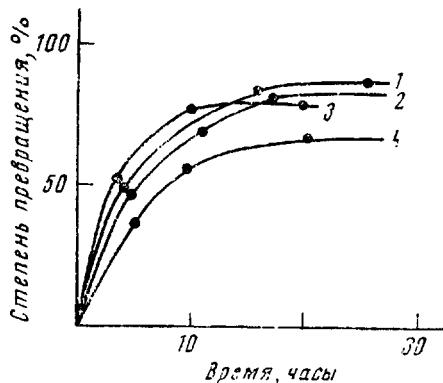
Сополимеризацию проводили в стеклянных ампулах при 70° до низкой конверсии (до гелеобразования). Содержимое ампул обезгаживали многократным замораживанием и размораживанием. В качестве инициатора использовали перекись бензоила (1% от веса мономеров).

Сополимеры очищали многократной обработкой набухшего в диоксане сополимера метанолом и высушивали в вакууме до постоянного веса при комнатной температуре, а затем сополимеры подвергали анализу на содержание хлора.

Аминирование сополимеров ВБХ с ДВБ и ДИПБ, полученных гранульной сополимеризацией, проводили при трехмольном избытке аминирующего агента. Полученные анионообменные смолы переводили в OH-форму и подвергали физико-химическим испытаниям.

Состав сополимеров рассчитывали по содержанию хлора (табл. 1). Как и в случае сополимеризации ВБХ с ДВБ, так и при сополимеризации ВБХ с ДИПБ, наблюдается значительное различие между составами исходных смесей и сополимеров.

По результатам сополимеризации по дифференциальному уравнению Майо и Льюиса [2] были рассчитаны относительные активности мономеров, а на основании значений  $r_1$  и  $r_2$  по методу Алфрея и Прайса [3] при вычисленных факторах активности ВБХ в системе ВБХ — стирол ( $Q_1 =$



Кинетика аминирования сополимера ВБХ с ДВБ триметиламином (1), пиридином (2), диметилмоноэтаполамином (3) и триэтиламином (4)