

УДК 541.64

## СТАТИСТИЧЕСКАЯ ТЕОРИЯ ГЕЛЕОБРАЗОВАНИЯ. ЗОЛЬ-ФРАКЦИЯ

***B. I. Иржак***

Изложена теория ветвящихся процессов в применении к процессам формирования трехмерных полимеров поликонденсационным путем. Получены аналитические зависимости молекулярно-весовых характеристик золь-фракции.

Исследование механизма процесса образования трехмерного полимера после точки гелеобразования наталкивается на большие экспериментальные трудности, связанные с образованием нерастворимого, часто плохо набухающего геля. Поэтому различные химические методы изучения кинетики реакции не всегда пригодны. Весьма трудно получить информацию относительно структуры сетки. Только в последнее время стали развиваться методы, позволяющие оценить распределение плотности сшивки по объему материала [1, 2].

Вместе с тем большую информацию несет растворимая часть полимера — золь-фракция. Это связано не только с тем, что ее величина, как и точка гелеобразования, однозначно связана с механизмом процесса, но и с тем, что макромолекулы золь-фракции представляют собой «недоразвившуюся» сетку, ту ее часть, в которой в наибольшей степени представлены реакции, приводящие к отрыву цепи развития сетки. Именно поэтому детальный анализ макромолекул золь-фракции позволяет делать определенные выводы относительно деталей механизма процесса образования трехмерной структуры и в значительной степени судить об особенностях ее строения.

Однако в настоящее время отсутствует достаточно детальная характеристика золь-фракции как функции исходных параметров и глубины превращения в процессе формирования трехмерного полимера. Получены некоторые результаты для отдельных систем [3, 4] на основе математических подходов, развитых Флори [3]. Но примененные Флори комбинаторные методы весьма сложны, чтобы использовать их для решения задач, которые ставит практика.

Вместе с тем в настоящее время разработан математический аппарат теории ветвящихся процессов [5—7], позволяющий решать сколь угодно сложные задачи образования трехмерных полимеров [8, 9].

В настоящей работе статистическая теория гелеобразования изложена на основе теории ветвящихся процессов, причем особое внимание обращено как на демонстрацию метода, так и на вывод результатов, описывающих золь-фракцию.

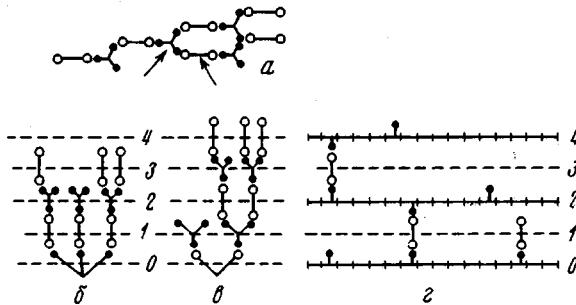
**Основные положения теории ветвящихся процессов.** Теория ветвящихся процессов представляет собой раздел теории вероятностей [5—7, 10]. Физические предпосылки применения статистических методов для решения задач полимерной химии вообще и процессов гелеобразования в частности разработаны Флори [3]. Основные допущения, лежащие в основе его подхода, сводятся к следующему.

Реакционная способность макромолекул и функциональных групп не зависит от размера и сложности макромолекул (так называемый принцип Флори). Вероятность взаимодействия между функциональными группами, принадлежащими разным макромолекулам, не зависит от величины и сложности их, но определяется только общей концентрацией функциональных групп в соответствии с обычными законами кинетики реакций низкомолекулярных веществ. Вместе с тем реакции между функциональными группами, принадлежащими одной и той же макромолекуле, так называемые внутримолекулярные реакции, запрещены.

С учетом этих допущений становится возможным применять к полимерной системе простые статистические представления в любой форме, в том числе и в виде теории ветвящихся процессов. Основные идеи этой теории в применении к полимерным системам сводятся к следующему.

1. Структуру макромолекулы можно изобразить в виде ветвящегося дерева, причем за корень может быть выбрано любое звено, а остальные звенья расположены в ветвях дерева. При этом каждое из последующих звеньев можно отнести к одному из поколений. Так, если звено, выбранное в качестве корня, отнести к нулевому поколению, то непосредственно соединенные с ним звенья будут относиться к первому поколению, отстоящие от него на одно звено — ко второму и так далее (рисунок).

2. Заданы не зависящие от номера поколения вероятности того, что от выбранного звена в данном поколении отходят в следующее поколение  $i$  звеньев. Так, например, для трехфункционального звена в нулевом поколении существуют следующие вероятности:  $(1-\alpha)^3$  — нет ни одного отходящего звена;  $3\alpha(1-\alpha)^2$  — имеется



Разветвленные макромолекулы в виде ветвящегося процесса  
(цифрами обозначены номера поколений):

a — молекула, полученная в результате поликонденсации трифункционального мономера с бифункциональным; б, в — ее изображение в виде ветвящегося процесса, в качестве корня дерева выбраны звенья, указанные стрелкой: б — трифункциональное, в — бифункциональное; г — полимерные цепи, сшитые бифункциональным агентом; функциональными группами обладают не все звенья цепей

одно звено,  $3\alpha^2(1-\alpha)$  — два звена,  $\alpha^3$  — три звена, где  $\alpha$  — вероятность того, что функциональная группа прореагировала. Для звена, находящегося в первом и последующих поколениях, сам факт их существования в данном поколении означает, что одна из функциональных групп прореагировала, осуществив связь с предыдущим поколением, и поэтому для того же случая:  $(1-\alpha)^2$  — вероятность отсутствия звеньев в последующем поколении,  $2\alpha(1-\alpha)$  — вероятность одного звена  $\alpha^2$  — вероятность двух звеньев.

Очевидно, что набор вероятностей целиком определен механизмом процесса формирования макромолекулы и в то же время определяет ее структуру.

3. Математические теоремы, описывающие структуру дерева, оперируют не с самими вероятностями, а с производящими функциями вероятностей [10], которые представляют собой сумму вида

$$F_n(x) = \sum_i P_{ni} x^i,$$

где  $P_{ni}$  — вероятность того, что звено в поколении  $n$  «производит»  $i$  «потомков», т. е. связано с  $i$  звеньями последующего поколения,  $x$  — произвольный параметр.

Очевидно, что

$$F_n(1) = \sum_i P_{ni} = 1; \quad \partial F_n(1) / \partial x = \sum_i i P_{ni} = \lambda_1,$$

где  $\lambda_1$  — первый момент распределения вероятностей, т. е. среднее число звеньев, «порождаемых» звеном  $n$ -го поколения;  $\partial^2 F_n(1) / \partial x^2 = \sum_i i(i-1) P_{ni} = \lambda_2 - \lambda_1$ ;  $\lambda_2 - \lambda_1$  —

разность между вторым и первым моментами распределения вероятностей и т. д.

4. Производящая функция вероятностей размера макромолекулы, т. е. общего числа звеньев во всех поколениях, есть

$$W(x) = \sum \omega_i x^i = x F_0[U(x)], \quad (1)$$

где  $\omega_i$  — весовая функция МВР,  $U(x)$  — решение функционального уравнения

$$U(x) = x F_1[U(x)], \quad (2)$$

$F_0, F_1$  — производящие функции вероятностей нулевого и первого поколений, причем

$$F_0(x) \neq F_1(x) = F_2(x) = \dots = F_n(x)$$

Из определения производящий функций следует, что  $W(1)$  — первый момент МВР,  $\partial W(1) / \partial x = \lambda_2$  — второй момент.

5. Необходимым и достаточным условием того, что семейство не вырождено, т. е. макромолекула имеет бесконечно большие размеры (условие гелеобразования), является выполнение неравенства  $\partial F_1(1)/\partial x \geq 1$ .

Физический смысл этого условия заключается в том, что любое звено в первом и последующих поколениях должно порождать в среднем не менее одного звена. Это совпадает с условием гелеобразования Флори.

6. Даже и при выполнении условия 5 существует конечная вероятность вырождения семейства, т. е. вероятность того, что выбранное случайно звено принадлежит макромолекуле с конечными размерами. Величина этой вероятности равна меньшему единицы корню уравнения  $v = F_1(v)$ .

При этом первый момент распределения размера конечных макромолекул, т. с. выход золь-фракции, определяется выражением  $S = F_0(v)$ .

Вообще говоря, МВР полимера определяет производящая функция (1); однако в качестве  $U(x)$  используют одно решение функционального уравнения (2) для описания МВР до точки гелеобразования ( $\alpha < \alpha_h$ ), а другое — для описания МВР золь-фракции. В первом случае используют то решение, которое дает  $U(1) = 1$ ; во втором —  $U(1) = v < 1$  при  $\alpha > \alpha_h$ , т. е. после точки гелеобразования.

Вышеизложенные теоремы относятся к случаю однотипных звеньев, причем в нулевом поколении имеется только одно звено. В более сложных случаях существование теорем остается тем же, форма же несколько изменяется; в частности, используются векторные представления. При рассмотрении конкретных систем мы покажем приемы соответствующих вычислений.

**f-Функциональная поликонденсация однотипных звеньев.** Пусть  $\alpha$  — вероятность образования связи между двумя функциональными группами. Тогда вероятность того, что f-функциональное звено в нулевом поколении соединено с  $i$  звеньями последующего поколения равна

$$P_i = \frac{f!}{(f-i)! i!} \alpha^i (1-\alpha)^{f-i}$$

Производящая функция вероятностей

$$F_0(x) = \sum_{i=0}^f P_i x^i = (1 - \alpha + \alpha x)^f$$

Звено в последующих поколениях имеет функциональность  $f-1$ . Поэтому соответствующая производящая функция имеет вид

$$F_1(x) = \sum_{i=0}^{f-1} P_i x^i = (1 - \alpha + \alpha x)^{f-1}$$

Отсюда получаются все параметры системы до и после точки гелеобразования.

Условия гелеобразования

$$\frac{\partial F_1(x)}{\partial x}(x=1) = (f-1)\alpha_h = 1; \quad \alpha_h = \frac{1}{f-1}$$

Производящая функция МВР  $W(x) = x[1 - \alpha + \alpha U(x)]^f$ , где  $U(x) = x[1 - \alpha + \alpha U(x)]^{f-1}$ . Первый момент МВР

$$\lambda_1 = W(1) = \begin{cases} 1, & \text{если } U(1) = 1 \\ v(1 - \alpha + \alpha v) = S, & \text{если } U(1) = v < 1, \end{cases}$$

где  $v$ , как уже сказано, является меньшим единицы корнем уравнения  $v = (1 - \alpha + \alpha v)^{f-1}$ .

Второй момент МВР

$$\lambda_2 = \frac{\partial W(x)}{\partial x}(x=1) = \frac{\partial U(1)}{\partial x}[1 - \alpha + 2\alpha U(1)]$$

$$\frac{\partial U}{\partial x} = F_1(x) + x \frac{\partial F_1(x)}{\partial x} \frac{\partial U}{\partial x}; \quad \frac{\partial U(1)}{\partial x} = \frac{U(1)[1-\alpha+\alpha U(1)]}{1-\alpha-\alpha(f-2)U(1)}$$

$$\lambda_2 = \lambda_1 \frac{1-\alpha+2\alpha U(1)}{1-\alpha-\alpha(f-2)U(1)}$$

$$\text{При } U(1)=1 \ (\alpha < \alpha_h) \ P_w = \frac{1+\alpha}{1-\alpha(f-1)}.$$

$$\text{При } U(1)=v < 1 \ (\alpha > \alpha_h) \ P_w = \frac{2\sqrt{1+\frac{4\alpha S}{(1-\alpha)^2}}}{f-(f-2)\sqrt{1+\frac{4\alpha S}{(1-\alpha)^2}}}, \text{ поскольку } S =$$

$$= v(1-\alpha+\alpha v) \text{ и } U(1)=v = \frac{1-\alpha}{2\alpha} \left[ \sqrt{1+\frac{4\alpha S}{(1-\alpha)^2}} - 1 \right]$$

Выражение для средневесового молекулярного веса до точки гелеобразования хорошо известно. Заслуживает внимания простота и автоматизм получения результатов при помощи аппарата теории ветвящихся процессов.

**Поликонденсация мономеров с различной функциональностью, но с одинаковыми функциональными группами.** Пусть  $n_1, n_2, \dots, n_i$  — мольные доли функциональностей 1, 2, ...,  $i$ -функциональных мономеров, т. е.  $n_i = i m_i / \sum i m_i$ , если  $m_i$  — мольные концентрации соответствующих мономеров.

Разумно обозначить  $\bar{f}_N = \left( \sum \frac{n_i}{i} \right)^{-1}$  — среднечисленная функциональность,  $\bar{f}_w = \sum i n_i$  — средневесовая функциональность.

Предположим, что реакционная способность функциональных групп, относящихся к мономерам разного типа, различна, так что вероятность образования связи между группами, принадлежащими  $i$ - и  $j$ -функциональным мономерам, будет зависеть от  $i$  и  $j$ ,  $\alpha_{ij}$ . Для простоты предположим, что характер этой зависимости один и тот же для всех случаев:  $\alpha_{ij} = \alpha_{ji} \sim \beta_i \beta_j$ , поэтому  $\alpha_{ij} \cdot \alpha_{kn} = \alpha_{ik} \cdot \alpha_{jn}$ .

Вероятность того, что данная функциональная группа прореагировала  $\alpha_i = \sum_j \alpha_{ij} n_j$ . Общая вероятность реакции  $\alpha = \sum_i \alpha_i n_i$ . При равной реакционной способности  $\alpha_{ij} = \alpha_{ik} = \alpha_{ij} = \alpha$ .

Производящие функции вероятностей будут состоять из нескольких компонентов, каждый из которых соответствует одному из мономеров; соответственно каждому из мономеров будет приписана своя произвольная переменная. Таким образом,

$$F_{01} = \left( 1 - \alpha_1 + \sum_i \alpha_{1i} n_i x_i \right); \quad F_{02} = \left( 1 - \alpha_2 + \sum_i \alpha_{2i} n_i x_i \right)^2 \quad (3)$$

$$F_{0j} = \left( 1 - \alpha_j + \sum_i \alpha_{ij} n_i x_i \right)^j \quad (4)$$

Аналогично

$$F_{11} = 1; \quad F_{12} = \left( 1 - \alpha_3 - \sum_i \alpha_{2i} n_i x_i \right); \quad F_{1j} = \left( 1 - \alpha_j + \sum_i \alpha_{ij} n_i x_i \right)^{j-1}$$

Условие гелеобразования определится следующим образом:

Для рассматриваемого вида производящих функций это эквивалентно условию

$$\sum_{i=1}^n \alpha_{ii}(i-1)n_i = 1 \quad (5')$$

Если  $\alpha_{ii} = \alpha$ , то

$$\alpha_k = \frac{1}{\sum (i-1)n_i} = \frac{1}{f_w - 1}$$

Производящая функция молекулярно-весового распределения имеет вид

$$W(x_1, x_2, \dots, x_i, \dots) = \sum_{i=1} P_i m_i x_i F_{0i}(U_1, U_2, \dots, U_i, \dots), \quad (6)$$

где  $P_i$  – молекулярный вес соответствующего звена,  $U_i$  – решение системы уравнений:

$$\begin{aligned} U_1(x_1, x_2, \dots, x_i \dots) &= x_1 F_{11}(U_1, U_2, \dots, U_i, \dots) \\ U_2(x_1, x_2, \dots, x_i \dots) &= x_2 F_{12}(U_1, U_2, \dots, U_i, \dots) \\ U_i(x_1, x_2, \dots, x_i \dots) &= x_i F_{1i}(U_1, U_2, \dots, U_i, \dots), \end{aligned} \quad (7)$$

причем, как и в предыдущем случае поликонденсации однотипных мономеров, для каждого из  $U_i$  имеется, по крайней мере, два решения таких, что одно дает единицу при значениях произвольных переменных, равных единице, а второе — положительную величину, меньшую единицы. Первое решение определяет МВР полимера до точки гелеобразования, второе — золь-фракции.

Каждый из компонентов суммы (6) является производящей функцией МВР соответствующего мономерного звена, так что при  $U_i(1, 1, \dots, 1, \dots) = 1$ ,  $W(1, 1, \dots, 1, \dots) = \sum_i m_i P_i$  — сумма весовых концентраций компонентов, а при  $U_i(1, 1, \dots, 1, \dots) = v_i < 1$ ,  $W(1, 1, \dots, 1, \dots) / \sum_i m_i P_i = \sum_i S_i$  — каждый из компонентов суммы представляет собой долю соответствующих звеньев в золь-фракции.

Второй момент МВР получают дифференцированием уравнения (6) по всем произвольным переменным

$$\begin{aligned}
 \lambda_2 &= \sum_i \frac{\partial W(1, 1, \dots, 1, \dots)}{\partial x_i} = \\
 &= \lambda_1 + \sum_i P_i m_i \frac{\partial F_{0i}}{\partial U_1} \sum_j \frac{\partial U_1}{\partial x_j} + \sum_i P_i m_i \frac{\partial F_{0i}}{\partial U_2} \sum_j \frac{\partial U_2}{\partial x_j} + \dots \\
 &\quad + \sum_i P_i m_i \frac{\partial F_{0i}}{\partial U_m} \sum_j \frac{\partial U_m}{\partial x_j} \tag{8}
 \end{aligned}$$

Дифференцирование системы (7) приводит к алгебраической системе уравнений, где неизвестными являются суммы вида  $\sum_j \frac{\partial U_i}{\partial x_j}$

$$\begin{aligned} \sum_j \frac{\partial U_1}{\partial x_j} &= F_{11}[U_1(1), \dots, U_n(1)] + \frac{\partial F_{11}}{\partial U_1} \sum_j \frac{\partial U_1}{\partial x_j} + \frac{\partial F_{11}}{\partial U_2} \sum_j \frac{\partial U_2}{\partial x_j} + \dots \\ \sum_j \frac{\partial U_2}{\partial x_j} &= F_{12}[U_1(1), \dots, U_n(1)] + \frac{\partial F_{12}}{\partial U_1} \sum_j \frac{\partial U_1}{\partial x_j} + \frac{\partial F_{12}}{\partial U_2} \sum_j \frac{\partial U_2}{\partial x_j} + \dots \\ \sum_j \frac{\partial U_n}{\partial x_j} &= F_{1n}[U_1(1), \dots, U_n(1)] + \frac{\partial F_{1n}}{\partial U_1} \sum_j \frac{\partial U_1}{\partial x_j} + \frac{\partial F_{1n}}{\partial U_2} \sum_j \frac{\partial U_2}{\partial x_j} + \dots \end{aligned} \quad (9)$$

Таким образом, нахождение параметров МВР полимера сводится к решению алгебраических уравнений.

В качестве примера рассмотрим случай трех сомономеров: моно-, би- и трифункционального.

Условие гелеобразования (5') имеет вид

$$\alpha_{22}n_2 + 2\alpha_{33}n_3 = 1$$

Решение системы уравнений (7) дает

$$\begin{aligned} U_1(1) &= 1; \\ U_2(1) &= \left\{ 1 + \frac{\alpha_{23}}{\alpha_{33}} \cdot \frac{1 - \alpha_{22}n_2 - 2\alpha_{33}n_3}{\alpha_{33}n_3} \right\} \\ U_3(1) &= \left\{ \left( 1 + \frac{1 - \alpha_{22}n_2 - 2\alpha_{33}n_3}{\alpha_{33}n_3} \right)^2 \right\} \end{aligned}$$

Подставив  $U_i$  в выражение для  $W(x_1, x_2, x_3)$ , получим (для  $P_i=1$ )  $W(1)=m_1+m_2+m_3$ , если  $U_i(1)=1$ ;

$$\begin{aligned} \frac{W(1)}{m_1+m_2+m_3} &= S = f_N \left[ n_1 \left( 1 - \frac{\alpha_{13}}{\alpha_{33}} \frac{2\alpha_{33}n_3 + \alpha_{22}n_2 - 1}{\alpha_{33}n_3} \right) + \right. \\ &\quad + \frac{n_2}{2} \left( 1 - \frac{\alpha_{22}}{\alpha_{33}} \frac{2\alpha_{33}n_3 + \alpha_{22}n_2 - 1}{\alpha_{33}n_3} \right)^2 + \\ &\quad \left. + \frac{n_3}{3} \left( 1 - \frac{2\alpha_{33}n_3 + \alpha_{22}n_2 - 1}{\alpha_{33}n_3} \right)^3 \right] = S_1 + S_2 + S_3, \end{aligned}$$

если  $U_i(1)=v_i < 1$ .

Поскольку коэффициенты перед круглыми скобками представляют собой мольную долю соответствующих компонентов в полимерной системе в целом, то выражения в скобках являются относительным содержанием каждого из компонентов в золь-фракции  $\gamma_i$

$$\begin{aligned} \gamma_1 &= 1 - \frac{\alpha_{13}}{\alpha_{33}} \frac{2\alpha_{33}n_3 + \alpha_{22}n_2 - 1}{\alpha_{33}n_3}, \\ \gamma_2 &= \left( 1 - \frac{\alpha_{22}}{\alpha_{33}} \frac{2\alpha_{33}n_3 + \alpha_{22}n_2 - 1}{\alpha_{33}n_3} \right)^2, \\ \gamma_3 &= \left( 1 - \frac{2\alpha_{33}n_3 + \alpha_{22}n_2 - 1}{\alpha_{33}n_3} \right)^3; \\ 1 - \gamma_1 &= \frac{\alpha_{13}}{\alpha_{33}} (1 - \gamma_2^{\gamma_2}) = \frac{\alpha_{22}}{\alpha_{33}} (1 - \gamma_3^{\gamma_3}) \end{aligned}$$

При равных  $\alpha_{ij}$  золь обогащен монофункциональным компонентом; большое значение  $\alpha_{13}$  может привести к преимущественному накоплению его в гель-фракции.

Выражение для средневесового молекулярного веса получаем, исходя из уравнений (8) и (9)

При  $U_i(1)=1$

$$\bar{P}_w = 1 + \frac{\alpha \bar{f}_N}{1 - \alpha_{22}n_2 - 2\alpha_{33}n_3}.$$

При  $U_i(1)=v_i < 1$

$$\frac{\lambda_2}{\bar{f}_N \sum m_i} = \sum n_i R_i^{i-1} + \sum \alpha_{1i} n_i R_i^{i-1} + \\ + n_2 \sum \alpha_{2i} n_i R_i^{i-1} + n_3 R_3^2 \sum \alpha_{3i} n_i R_i^{i-1} + \\ + \frac{n_2 \left( \sum \alpha_{2i} n_i R_i^{i-1} \right)^2 + 2n_3 R_3 \left( \sum \alpha_{3i} n_i R_i^{i-1} \right)^2}{2\alpha_{33}n_3 + \alpha_{22}n_2 - 1}$$

$$\text{Здесь } R_i = 1 - \frac{\alpha_{3i}}{\alpha_{33}} \frac{2\alpha_{33}n_3 + \alpha_{22}n_2 - 1}{\alpha_{33}n_3}$$

$$\text{При } \alpha_{ij} = \alpha \quad \bar{P}_w = 1 + \frac{\alpha \left( \sum n_i R_i^{i-1} \right)^2}{(2\alpha n_3 + \alpha n_2 - 1) \sum n_i R_i^i}$$

Если рассматривать процесс образования трехмерного полимера путем спшивания макромолекул как взаимодействие функциональных групп цепей друг с другом, т. е. поликонденсацию полифункциональных молекул, то вышеизложенные приемы вполне пригодны и для описания этого процесса вулканизации. При этом производящие функции будут выглядеть следующим образом (для простоты положим, что реакционная способность всех функциональных групп одинакова):

$$F_{0i} = [1 - \alpha + \alpha \sum \omega_j x_j]^{t_i}; \quad F_{1i} = [1 - \alpha + \alpha \sum \omega_j x_j]^{t_i-1} \quad (10)$$

$$W(x_1, \dots, x_i) = \sum_i \omega_i x_i^i \left[ 1 - \alpha + \alpha \sum_j \omega_j U_j \right]^{t_i}$$

$$U_i(x_1, \dots, x_i) = x_i^i \left[ 1 - \alpha + \alpha \sum_j \omega_j U_j \right]^{t_i-1}$$

Особенностью рассматриваемой системы уравнений является наличие степени  $i$  в выражении для  $W$  и  $U_i$ . Это связано с тем, что выбор одного звена  $i$ -мера автоматически влечет за собой появление в нулевом поколении  $i$  звеньев. Согласно теоремам теории ветвящихся процессов это требует степени  $i$  для произвольной переменной  $x$ .

Независимо от МВР спшиваемого полимера в соответствии с уравнением (5') условие гелеобразования имеет вид

$$\alpha_k = (\sum \omega_i f_i - 1)^{-1} \quad (11)$$

Если допустить, что количество функциональных групп в цепи пропорционально ее длине, т. е.  $f_i = \epsilon i$ , то

$$\alpha_k = (\epsilon \sum i \omega_i - 1)^{-1} = (\epsilon \bar{P}_{w0} - 1)^{-1},$$

где  $\bar{P}_{w0}$  — исходная средневесовая степень полимеризации.

Обычное условие гелеобразования при вулканизации [3] ( $\alpha_k=1/\bar{P}_{w0}$ ) получается только в том случае, если в цепи достаточно много функциональных групп, т. е.  $\varepsilon\bar{P}_{w0}\gg 1$ , и тогда

$$\alpha_{\text{кр}}=\alpha_k\varepsilon=1/\bar{P}_{w0},$$

где  $\alpha_{\text{кр}}$  — критическая глубина превращения, отнесенная ко всей цепи (как если бы функциональные группы имелись на каждом звене).

Система (10) позволяет найти моменты МВР спирального полимера.

Как обычно, первый момент распределения

$$\begin{aligned} \lambda_1 &= W(x_1, \dots, x_i) \Big|_{x_i=1} = \sum_i \omega_i x_i^i \left[ 1 - \alpha + \alpha \sum_j \omega_j U_j \right] \Big|_{x_i=1}^{t_i} = \\ &= \sum_i \omega_i \left[ 1 - \alpha + \alpha \sum_j \omega_j U_j \right]^{t_i} = \left[ 1 - \alpha + \alpha \sum_j \omega_j U_j \right] \sum_i \omega_i U_i \end{aligned}$$

Для реальных процессов вулканизации глубины превращения весьма малы, так что выражение  $1 - \alpha + \alpha \sum_j \omega_j U_j \approx 1$ . Это означает, что с хорошим приближением можно за первый момент распределения принять величину  $\lambda_1 = \sum_i \omega_i U_i (1)$ , которая равна единице до точки геля и выходу золь-фракции при более высоких глубинах превращения.

Если задаться определенным видом МВР исходного полимера, то можно получить результат в явном виде. Например, для распределения Шульца ( $\Gamma$ -распределение)

$$\omega_i = \frac{\beta^{t+1}}{\Gamma(\gamma+1)} i^\gamma \exp\{-\beta i\},$$

где  $\beta = \gamma + 1/\bar{P}_{w0}$ ;  $\gamma = \bar{P}_{w0}/(\bar{P}_{w0} - \bar{P}_{N0})$ , получаем

$$\lambda_1 = \left\{ \frac{\beta}{\beta - \varepsilon \ln \left[ 1 - \alpha + \alpha \sum_i \omega_i U_i \right]} \right\}^{\gamma+1} \approx \left\{ \frac{\gamma+1}{\gamma+1 + \varepsilon \alpha \bar{P}_{w0} (1 - \lambda_1)} \right\}^{\gamma+1}$$

Второй момент МВР также находим, исходя из уравнений (8) и (9)

$$\begin{aligned} \lambda_2 &= \bar{P}_{w0} \left[ \frac{\gamma+1}{\gamma+1 + \varepsilon \bar{P}_{w0} \alpha (1 - \lambda_1)} \right]^{\gamma+2}. \\ &\frac{1 - \alpha + 2\alpha \left[ \frac{\gamma+1}{\gamma+1 + \varepsilon \bar{P}_{w0} \alpha (1 - \lambda_1)} \right]^{\gamma+1}}{1 - \alpha \left[ \frac{1 + \gamma}{\gamma+1 + \varepsilon \bar{P}_{w0} \alpha (1 - \lambda_1)} \right]^{\gamma+1} \left[ \frac{(\gamma+1) \varepsilon \bar{P}_{w0}}{\gamma+1 + \varepsilon \alpha \bar{P}_{w0} (1 - \lambda_1)} - 1 \right]} \\ \bar{P}_w &= \bar{P}_{w0} \frac{1 + \alpha}{1 - \alpha (\varepsilon \bar{P}_{w0} - 1)} \text{ при } \lambda_1 = 1. \end{aligned}$$

Поликонденсация мономеров произвольной функциональности с различными функциональными группами. Пусть имеются два типа функциональных групп  $A$  и  $B$ , причем реагируют они только друг с другом. Как и в предыдущем случае, введем величины мольных долей функциональностей

$$a_i = \frac{iA_i}{\sum_i iA_i}, \quad b_i = \frac{iB_i}{\sum_i iB_i},$$

где  $A_i$  и  $B_i$  — мольные концентрации  $i$ -функциональных мономеров типа  $A$  и  $B$  соответственно.

Пусть далее  $\alpha_{a_i b_j}$  — вероятность образования связи между звеньями  $A_i$  и  $B_j$ , причем

$$\sum_j \alpha_{a_i b_j} \cdot b_j = \alpha_{a_i} \alpha_b; \quad \sum_i \alpha_{a_i} a_i = \alpha_a$$

Из соображений стехиометрии следует, что  $\alpha_a \bar{f}_a = \alpha_b \bar{f}_b$ , где  $\bar{f}_a$  и  $\bar{f}_b$  — среднечисленные функциональности соответствующих групп, равные  $\bar{f}_a = \sum i A_i / \sum (A_i + B_i)$ ;  $\bar{f}_b = \sum i B_i / \sum (A_i + B_i)$ .

Производящие функции вероятностей и в этом случае будут носить векторный характер, т. е. состоять из нескольких компонентов

$$\begin{aligned} F_{0a_i} &= \left( 1 - \alpha_{a_i} + \frac{1}{\alpha_b} \sum_j \alpha_{a_i b_j} b_j x_{b_j} \right)^i \\ F_{0b_i} &= \left( 1 - \alpha_{b_i} + \frac{1}{\alpha_a} \sum_j \alpha_{a_j b_i} a_j x_{a_j} \right)^i \\ F_{1a_i} &= \left( 1 - \alpha_{a_i} + \frac{1}{\alpha_b} \sum_j \alpha_{a_i b_j} b_j x_{b_j} \right)^{i-1} \\ F_{1b_i} &= \left( 1 - \alpha_{b_i} + \frac{1}{\alpha_a} \sum_j \alpha_{a_j b_i} a_j x_{a_j} \right)^{i-1} \\ W_{a_i}(x_{a_1} \dots x_{b_n}) &= x_{a_i} \left( 1 - \alpha_{a_i} + \frac{1}{\alpha_b} \sum_j \alpha_{a_i b_j} b_j U_{b_j} \right)^i \\ W_{b_i}(x_{a_1} \dots x_{b_n}) &= x_{b_i} \left( 1 - \alpha_{b_i} + \frac{1}{\alpha_a} \sum_j \alpha_{a_j b_i} a_j U_{a_j} \right)^i \\ U_{a_i} &= x_{a_i} \left( 1 - \alpha_{a_i} + \frac{1}{\alpha_b} \sum_j \alpha_{a_i b_j} b_j U_{b_j} \right)^{i-1} \\ U_{b_i} &= x_{b_i} \left( 1 - \alpha_{b_i} + \frac{1}{\alpha_a} \sum_j \alpha_{a_j b_i} a_j U_{a_j} \right)^{i-1} \end{aligned} \quad (12)$$

Условие гелеобразования определяется решением уравнения, аналогичного соотношению (5). Но поскольку

$$\partial F_{1a_i} / \partial x_{a_j} = 0, \quad \partial F_{1b_i} / \partial x_{b_j} = 0,$$

определитель будет иметь следующий вид:

$$\left| \begin{array}{ccccc} -1 & 0 & \dots & 0 & 0 \\ 0 & -1 & & \frac{\alpha_{a_i b_1}}{\alpha_b} b_1 & \frac{\alpha_{a_i b_2}}{\alpha_b} b_2 \dots \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ 0 & 0 & (i-1) \frac{\alpha_{a_i b_1}}{\alpha_b} b_1 & (i-1) \frac{\alpha_{a_i b_2}}{\alpha_b} b_2 \dots \\ \dots & 0 & \dots & -1 & 0 \dots \\ \frac{\alpha_{a_i b_1}}{\alpha_a} a_1 & \frac{\alpha_{a_i b_2}}{\alpha_a} a_2 & 0 & -1 \dots \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ (i-1) \frac{\alpha_{a_i b_1}}{\alpha_a} a_1 & (i-1) \frac{\alpha_{a_i b_2}}{\alpha_a} a_2 \dots & 0 & 0 \dots \\ \dots & \dots & \dots & \dots \end{array} \right| = 0 \quad (13)$$

Решение уравнения (13) дает

$$\sum_{i,j} \alpha_{a_i b_j}^2 (i-1) a_i (j-1) b_j = \alpha_a \alpha_b \quad (14)$$

Для практически важного случая

$$A_1 + A_2 + A_3 + B_2,$$

$$\Sigma \alpha_i^2 (i-1) a_i = \alpha_2^2 a_2 + 2\alpha_3^2 a_3 = \frac{\alpha_a}{\alpha_b}.$$

$$\alpha_a \equiv \alpha_i$$

Величины степеней полимеризации (моментов МВР) можно определять различным образом: через один из типов звеньев, через некоторые или через все звенья, в зависимости от практических целей. Например, если  $B_2$  – олигомер, и его вклад в полимерные цепи решающий, тогда как  $A_i$  – сшивающие или удлиняющие агенты, то разумно определять МВР только через число звеньев  $B_2$ .

В этом случае следует анализировать функцию

$$W_b(x_1, x_2, x_3, x_b) \text{ и } \frac{\partial}{\partial x_b} \Sigma n_i W_i(x_1 \dots x_b)$$

Но для нахождения моментов распределения нужны корни системы уравнений (12). В рассматриваемом случае  $U_1(1)=1$ ;  $U_2(1)=1-\alpha_2[1-U_b(1)]$ ;  $U_3(1)=\{1-\alpha_3[1-U_b(1)]\}^2$

$$U_b(1) = \begin{cases} 1 \\ 1 - \frac{1}{\alpha_3^3 a_3} \left( 2\alpha_3^2 a_3 + \alpha_2^2 a_2 - \frac{\alpha_a}{\alpha_b} \right) \end{cases}$$

Отсюда  $\lambda_{1b}=m_b U_b^2(1)$

$$\begin{aligned} \lambda_{2b} &= m_b U_b^2(1) \left[ 1 + 2 \frac{\alpha_b}{\alpha_a} \frac{(\alpha_2^2 a_2 + 2\alpha_3^2 a_3 - 2\alpha_3^3 a_3 (1-U_b(1)))}{1 - \frac{\alpha_b}{\alpha_a} (\alpha_2^2 a_2 + 2\alpha_3^2 a_3 - 2\alpha_3^3 a_3 (1-U_b))} + \right. \\ &\quad \left. + 2 \frac{\alpha_b}{\alpha_a} \frac{\alpha_a - (1-U_b) [\alpha_2^2 a_2 + 2\alpha_3^2 a_3 - \alpha_3^3 a_3 (1-U_b)]}{U_b} \right] \\ S_b &= \left[ 1 - \frac{\alpha_2^2 a_2 + 2\alpha_3^2 a_3 - \frac{\alpha_a}{\alpha_b}}{\alpha_3^3 a_3} \right]^2 \end{aligned}$$

Из анализа функций

$$\bar{P}_w = \begin{cases} \frac{1 + \frac{\alpha_b}{\alpha_a} (\alpha_2^2 a_2 + 2\alpha_3^2 a_3) + 2\alpha_b}{1 - \frac{\alpha_b}{\alpha_a} (\alpha_2^2 a_2 + 2\alpha_3^2 a_3)} & \text{до точки геля} \\ \frac{1 + \frac{\alpha_b}{\alpha_a} (\alpha_2^2 a_2 + 2\alpha_3^2 a_3)}{1 - \frac{\alpha_b}{\alpha_a} (\alpha_2^2 a_2 + 2\alpha_3^2 a_3) - 2 \frac{1 - \alpha_b}{\alpha_2^2 a_2 + 2\alpha_3^2 a_3 - \frac{\alpha_a}{\alpha_b}}} & \\ \frac{\frac{\alpha_b}{\alpha_a} (\alpha_2^2 a_2 + 2\alpha_3^2 a_3) - 1}{1 - \frac{\alpha_b}{\alpha_a} (\alpha_2^2 a_2 + 2\alpha_3^2 a_3) - 2 \frac{\alpha_2^2 a_2 + 2\alpha_3^2 a_3 - \frac{\alpha_a}{\alpha_b}}{\alpha_3^3 a_3}} & \text{после точки геля} \end{cases}$$

получаются величины, характеризующие распределение компонентов си-

стемы между гелем и золем

$$\gamma_1 = 1 - \frac{\alpha_1}{\alpha_3} \frac{\alpha_2^2 a_2 + 2\alpha_3^2 a_3 - \frac{\alpha_a}{\alpha_b}}{\alpha_3^2 a_3}$$

$$\gamma_2 = \left[ 1 - \frac{\alpha_2}{\alpha_3} \frac{\alpha_2^2 a_2 + 2\alpha_3^2 a_3 - \frac{\alpha_a}{\alpha_b}}{\alpha_3^2 a_3} \right]^2$$

$$\gamma_3 = \left[ 1 - \frac{\alpha_2^2 a_2 + 2\alpha_3^2 a_3 - \frac{\alpha_a}{\alpha_b}}{\alpha_3^2 a_3} \right]^3$$

Как и в предыдущем случае поликонденсации сомономеров с однотипными функциональными группами, между содержанием компонентов в золь-фракции и их реакционной способностью существует определенная связь

$$\frac{1-\gamma_1}{\alpha_1} = \frac{1-\gamma_2^{1/2}}{\alpha_2} = \frac{1-\gamma_3^{1/3}}{\alpha_3} = 1-S_b^{1/2}$$

Важным случаем рассматриваемой системы является полимер, спицаемый бифункциональным агентом  $B$ , причем функциональность полимерных цепей пропорциональна их длине.

Система производящих функций

$$F_{oi} = (1 - \alpha_a + \alpha_a x_b)^{f_i}; \quad F_{ob} = (1 - \alpha_b + \alpha_b \sum \omega_i x_i)^2$$

$$F_{ti} = (1 - \alpha_a + \alpha_a x_b)^{f_t-1}; \quad F_{tb} = 1 - \alpha_b + \alpha_b \sum \omega_i x_i$$

$$W_A = \sum \omega_i x_i^i (1 - \alpha_a + \alpha_a U_b)^{f_i}; \quad W_B = x_b (1 - \alpha_b - \alpha_b \sum \omega_i U_i)^2$$

$$U_i = x_i^i (1 - \alpha_a + \alpha_a U_b)^{f_t-1}; \quad U_b = x_b (1 - \alpha_b + \alpha_b \sum \omega_i U_i)$$

Для простоты здесь предположено, что реакционная способность функциональных групп полимера не зависит от размера макромолекулы.

В соответствии с уравнением (14) условие гелеобразования  $\alpha_a \alpha_b \sum \omega_i \cdot (f_i - 1) = 1$ .

Если положить  $\alpha_b = 1$ , то естественным образом получаем условие (11), найденное для вулканизации без участия агента  $B$ .

Основные соотношения для МВР спицатого полимера ничем не отличаются от полученных в предыдущем разделе. Единственным исключением является величина, характеризующая содержание спицающего агента в золь-фракции  $S_b$ , которая определяется соотношением

$$\alpha_a S_b + S_b^{1/2} \left[ \alpha_b - 1 + \frac{1 - \alpha_a}{\alpha_b} \right] - \frac{(1 - \alpha_a)(1 - \alpha_b)}{\alpha_b} - S = 0$$

$$S_b = (\alpha_b S)^2 \quad \text{при } \alpha_a \ll 1$$

Таким образом, аппарат теории ветвящихся процессов позволяет решать широкий круг задач, связанных с образованием трехмерного полимера. Особенно полезен он для анализа характеристик золь-фракции.

Институт химической физики  
АН СССР

Поступила в редакцию  
2 XI 1978

#### ЛИТЕРАТУРА

1. K. Dušek, W. Prins, *Advances Polymer Sci.*, 6, 1, 1967.
2. W. Prins, *Polymer Preprints*, 11, 590, 1970.
3. P. J. Flory, *Principles of Polymer Chemistry*, N. Y., 1953.
4. А. Чарлзби, Ядерные излучения и полимеры, Изд-во иностран. лит., 1962.
5. Т. Харрис, Теория ветвящихся случайных процессов, «Мир», 1966.
6. А. Т. Баруч-Рид, Элементы теории марковских процессов и их приложения, «Наука», 1969.
7. Б. А. Севастьянов, Ветвящиеся процессы, «Наука», 1971.
8. M. Gordon, *Proc. Roy. Soc.*, A268, 240, 1962.
9. I. J. Good, *Proc. Roy. Soc.*, A272, 54, 1963.
10. B. Феллер, Введение в теорию вероятностей и ее приложения, т. 1, «Мир», 1964.