

УДК 541.64 : 542.954

**ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ОБРАЗОВАНИЯ
КОНДЕНСАЦИОННЫХ ПОЛИМЕРОВ — ПОЛИАМИДОКИСЛОТ**

B. I. Колегов, С. Я. Френкель

В соответствии с предполагаемым механизмом образования полиамидокислот получена система пяти дифференциальных кинетических уравнений, описывающих изменение в ходе реакции концентрации ангидридных и аминных функциональных групп и воды. На основе теории ветвящихся процессов получены выражения для среднечисленной, средневесовой и z -средней молекулярной массы полиамидокислот.

Введение

Полиамидокислоты (ПАК) представляют собой легко перерабатываемые «форполимеры» полиамидов — важных термостойких полимеров, находящих себе в последние годы непрерывно расширяющуюся область применений в качестве высокопрочных и высокомодульных волокон, способных к работе в диапазоне температур от -200 до $\sim +400^\circ$, термостойких пленок и покрытий, изоляционных материалов и т. д. Наиболее важны в практическом плане ароматические полииимида (полиаримида [1]), физические и термомеханические свойства которых подробно изучаются в ИВС АН СССР. ПАК обычно получают при взаимодействии диангидридов тетракарбоновых кислот и диаминов.

По поводу химической природы этого процесса до сих пор ведутся дискуссии. Формально, он не является поликонденсацией, ибо не сопровождается выделением низкомолекулярных продуктов. В известной мере он напоминает полимеризацию с раскрытием циклов под действием оснований, с той, однако, особенностью, что один из бифункциональных сомономеров (диамин) одновременно играет роль «инициатора».

Однако после образования ПАК — типично конденсационного полимера — в полярной среде разыгрываются характерные для равновесной поликонденсации реакции межцепного обмена, гидролиза, ацидоза и т. п. С этой точки зрения образование ПАК можно было бы отнести к категории процессов, рассмотренных одним из авторов в работе [2], гл. 5, § 5.2, и определенных как полимеризация, постепенно переходящая в поликонденсационное равновесие.

Но в данном случае и такая классификация неверна, так как привычное поликонденсационное равновесие не устанавливается: даже в закрытой системе идет медленная реакция спонтанной имидизации (обычно имидизация осуществляется путем нагрева или действием дегидратирующих средств), в результате которой выделяется вода. Вода может атаковать амидную связь по соседству или в другой цепи и вызвать ее гидролиз. Кроме того, по мере спонтанной имидизации изменяется конформация и гибкость цепей, а также — при высоких степенях имидизации — их растворимость в обычных для ПАК растворителях: ДМФ и ДМАА.

Даже в этом случае анализ кинетики образования и превращений ПАК в растворах стандартными методами наталкивается на большие трудности

из-за суперпозиции минимум двух поликонденсационных равновесий (одно относится к ПАК, а другое — к полиимиду), в которых даже однотипные реакции могут характеризоваться различными кинетическими константами.

Ситуация неизмеримо осложняется при возникновении дополнительных реакций за счет примесей (которыми могут быть ничтожные избытки одного из мономеров), добавок и т. п.

При этом, в результате якобы «неучитываемых эффектов» кинетика первоначального процесса и последующих приближений к равновесию могут внести столь сильные искажения в «равновесное» ММР ПАК, что оно скажется на стадии имидизации и на свойствах результирующего продукта.

Придирочный расчет сугубо качественного характера, впрочем, достаточно очевидным образом, приводит к выводу, что при суперпозиции множества реакций, часть которых можно отнести к категории «быстрых» (высокие значения кинетических констант), а другие — к категории «медленных», временная зависимость ММР, средних молекулярных масс и т. п. должна носить экстремальный характер с постепенным выходом на плато, тогда как состав «сополимера» ПАК — полиимид должен во времени изменяться монотонно.

Разумеется, все последующие соображения имеют смысл при том обязательном условии, что наиболее быстрой реакцией является рост цепи, в противном случае не может образоваться полимер.

Как в теоретическом, так и в прикладном плане важно знать, когда именно какая-либо зависящая от молекулярной массы (и которой средней молекулярной массы [2]) и ММР характеристика проходит через максимум, когда она достигает равновесного значения и каково это равновесное (или квазиравновесное) значение.

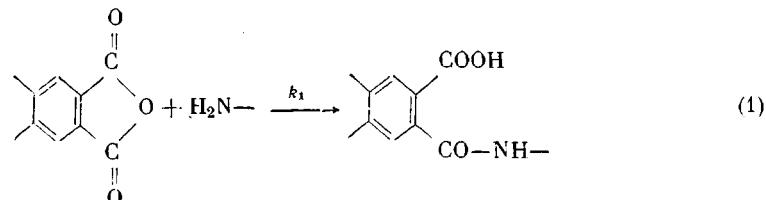
С этой целью и предприняты нижеследующие расчеты. Непосредственной задачей данной статьи было выяснить, как изменяются средние молекулярные массы, например средневесовая \bar{M}_w и среднечисленная \bar{M}_n , при разных допущениях о числе одновременно протекающих реакций и соответствующих им кинетических констант.

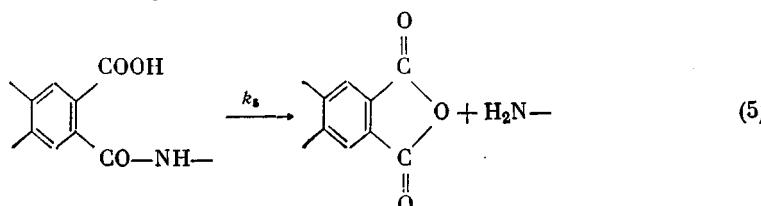
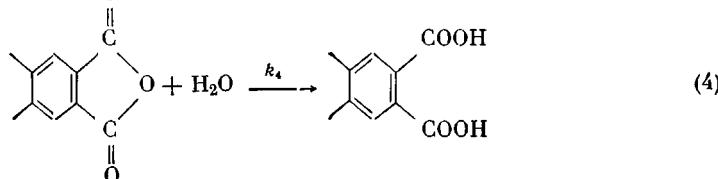
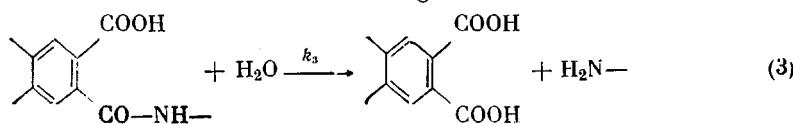
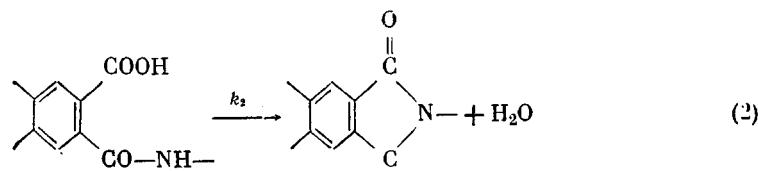
Полученные кривые могут определить лишь характер, но не детали процесса, которые должны устанавливаться экспериментально. Однако далее можно найти из опыта некоторые частные кинетические константы и затем по характеру кривых $\bar{M}_n(t)$, $\bar{M}_w(t)$ или $\bar{M}_w/\bar{M}_n=f(t)$ найти остальные.

Использованный метод расчета — теория ветвящихся процессов — был впервые использован при решении сходных задач Гордоном [3, 4]. Он не дает непосредственно функцию ММР, но позволяет рассчитать при упомянутых предположениях, как минимум \bar{M}_n , \bar{M}_w и \bar{M}_z (z — средняя молекулярная масса).

Следующая далее схема расчета может быть изменена в деталях при включении дополнительных реакций; однако, опираясь на существующие работы, мы ограничились пятью, которые из общих соображений можно считать определяющими (другие будут слишком «медленными» и в первом приближении можно ими пренебречь [5, 6]).

Упомянутые пять реакций будут





Уже из этой схемы видно, что точное математическое описание процесса образования ПАК при стандартном подходе потребовало бы решения нескольких сотен (вплоть до тысячи) кинетических дифференциальных уравнений, поскольку молекулы ПАК различаются не только длиной, но также концевыми звенями и числом имидных связей.

Можно несколько упростить эту задачу, сведя ее к процессу образования полимера в результате реакции взаимодействия бифункционального мономера АА (диангидрид) с бифункциональным мономером ВВ (диамин) и монофункциональным веществом С (вода) типа рассмотренного Кейзом [7]. Кейз проанализировал статистически различные случаи линейной поликонденсации и для данного случая получил численное и весовое распределения, среднечисленную молекулярную массу, выраженные через доли прореагировавших функциональных групп и их начальные концентрации, но ему не удалось получить аналитических выражений для \bar{M}_w и \bar{M}_z .

Хотя методы ветвящихся процессов были первоначально применены Гордоном к поликонденсационным процессам образования разветвленных полимеров и к гелеобразованию, в данной работе они применяются к линейным полимерам — полиамиокислотам, поскольку в основу теории положено разветвление самого процесса, а не объекта, получающегося в результате этого процесса: в принципе, можно привести много примеров, когда разветвленный объект (макромолекула) получается в результате линейного (в статистическом смысле) процесса, а линейная макромолекула (это и есть наш случай) — в результате многократно ветвящегося процесса (ветви при этом изображают реализацию вероятностей разных элементарных актов). Задача о ветвящихся процессах [8] впервые возникла в связи с вопросом о вырождении фамилий. Предполагается, что каждый индивидуум с вероятностью $p(k)$ имеет k потомков мужского пола. Далее, каждый индивидуум порождает 1-е, 2-е, ..., n -е... поколения потомков. Ветвящиеся процессы исследуют распределение таких случай-

ных величин, как число потомков в n -ом поколении, число индивидуумов во всех поколениях. В применении к полимерам $p(k)$ имеет смысл образования k связей отдельного мономерного звена с другими звенями, причем они могут быть разного типа. Если k достигает величины, равной 3 или более, мы имеем разветвленную макромолекулу, в противном случае — линейную.

В противоположность методу Кейза [7] ветвящиеся процессы позволяют получить аналитические выражения не только для \bar{M}_n , но и для \bar{M}_w и \bar{M}_z линейного полимера. Кроме того, они дают возможность без особых трудностей учесть в случае необходимости эффект влияния на реакционную способность функциональных групп состояния соседних групп и звеньев [9—11], а также включить, в случае обнаружения, другие побочные реакции, например приводящие к реальному ветвлению полимерной цепи или к замыканию концов образующихся макромолекул, как это успешно было описано в работе [12].

Соответственно, в этой работе получена система из пяти кинетических уравнений, описывающих изменение в процессе реакции числа различных функциональных групп, амидных связей и воды. На основе этой системы без явного учета различий между амидными и имидными связями, получены производящие функции для различных мономерных звеньев ПАК, с помощью которых вычислены выражения для \bar{M}_n , \bar{M}_w и \bar{M}_z .

Метод расчета средних молекулярных масс полиамиокислот

Пусть в начальный момент времени в системе имеется диангидрид с концентрацией c_1 , диамин с концентрацией c_2 и, по предполагаемому механизму (1)–(5), вода с концентрацией c_w (под концентрацией здесь и в дальнейшем мы подразумеваем число молей в единице объема). По мере прохождения реакции диангидрид и диамин как мономеры, и вода как монофункциональное вещество, будут исчезать (реагировать между собой или с образующимся полимером), причем образующиеся амидные связи могут самопроизвольно превращаться в имидные. Таким образом, первоначальный мономер может находиться в состоянии с одной прореагировавшей функциональной группой (на конце макромолекулы) или в состоянии с обеими прореагировавшими функциональными группами (в середине макромолекулы). Мы будем называть мономер (диангидрид или диамин) в состоянии с непрореагировавшими (свободными) функциональными группами или с одной свободной функциональной группой или с двумя прореагировавшими функциональными группами диангидридным или диаминным звеном в соответствующем состоянии. Здесь при написании производящих функций специальным образом не указывается, является ли связь между диангидридным и диаминным звеньями амидной или имидной. По уравнениям (3) или (4) вода может связываться. Эту прореагировавшую воду будем называть водой в связанном состоянии. В соответствии с изложенными выше принципами, линейную макромолекулу можно рассматривать как кинетическое «дерево», если выделить произвольное звено в качестве «корня» (рисунок). Это выделенное звено или корень мы будем называть звеном или индивидуумом в нулевом поколении. Тогда звенья, непосредственно связанные со звеном в нулевом поколении, будем называть звеньями или индивидуумами в первом поколении и т. д.

Введем следующие обозначения: y_1 , y_2 — количества свободных функциональных групп в среднем у диангидридного и диаминного звеньев соответственно; y_3 — количество амидных связей, приходящихся в среднем на одно диангидридное звено; y_4 и y_5 — концентрации воды в связанном и свободном состоянии, c_3 — суммарная концентрация воды в свободном и связанном состоянии ($c_3 = y_4 + y_5$).

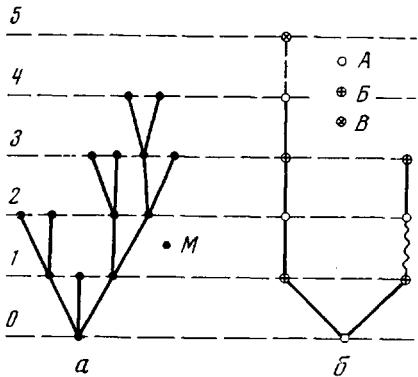
Тогда в соответствии с механизмом (1) – (5) можно написать следующую систему кинетических уравнений:

$$\left. \begin{aligned} c_1 \frac{dy_1}{dt} &= -k_1(c_1 y_1)(c_2 y_2) - k_4(c_1 y_1)y_5 + k_5(c_1 y_3) \\ c_2 \frac{dy_2}{dt} &= -k_1(c_1 y_1)(c_2 y_2) + k_3(c_1 y_3)y_5 + k_5(c_1 y_3) \\ c_1 \frac{dy_3}{dt} &= k_1(c_1 y_1)(c_2 y_2) - k_2(c_1 y_3) - k_3(c_1 y_3)y_5 - k_5(c_1 y_3) \\ \frac{dy_4}{dt} &= k_4(c_1 y_1)y_5 + k_3(c_1 y_3)y_5 \\ \frac{dy_5}{dt} &= k_2(c_1 y_3) - k_4(c_1 y_1)y_5 - k_3(c_1 y_3)y_5 \end{aligned} \right\} \quad (6)$$

с начальными условиями

$$y_1|_{t=0} = y_2|_{t=0} = 2, \quad y_3|_{t=0} = y_4|_{t=0} = 0, \quad y_5|_{t=0} = c_8 \quad (7)$$

Введем производящие функции (пр. ф.) для индивидуумов (у нас звеньев) в нулевом поколении



Макромолекула, изображенная в виде корневого дерева:

a — разветвленная макромолекула, образованная из трехфункционального мономера *M*; *b* — линейная молекула полиамидокислоты (*A* — диангидридное звено, *B* — вода, сплошная линия — амидная связь, волнистая — имидная связь). Цифры соответствуют номеру поколения

поколении, т. е. для звеньев, одна из функциональных групп которых прореагировала со звеном нулевого поколения, легко находятся дифференцированием выражений (8) – (10) [4]

$$F_{11}(\theta_1, \theta_2, \theta_3) = \frac{F_{01}^{\theta_2}(\theta_1, \theta_2, \theta_3) + F_{01}^{\theta_3}(\theta_1, \theta_2, \theta_3)}{F_{01}^{\theta_2}(1, 1, 1) + F_{01}^{\theta_3}(1, 1, 1)} = \frac{y_1}{2} + \frac{c_2}{2c_1}(2-y_2)\theta_2 + \left(\frac{2-y_1}{2} - \frac{c_2}{2c_1}(2-y_2) \right) \theta_3 \quad (11)$$

$$F_{12}(\theta_1, \theta_2, \theta_3) = \frac{F_{02}^{\theta_1}(\theta_1, \theta_2, \theta_3)}{F_{02}^{\theta_1}(1, 1, 1)} = \frac{y_2}{2} + \frac{2-y_2}{2}\theta_1 \quad (12)$$

$$F_{13}(\theta_1, \theta_2, \theta_3) = \frac{F_{03}^{\theta_1}(\theta_1, \theta_2, \theta_3)}{F_{03}^{\theta_1}(1, 1, 1)} = 1 \quad (13)$$

$$F_{01}(\theta_1, \theta_2, \theta_3) = \left[\frac{y_1}{2} + \frac{c_2}{2c_1}(2-y_2)\theta_2 + \left(\frac{2-y_1}{2} - \frac{c_2}{2c_1}(2-y_2) \right) \theta_3 \right]^2 \quad (8)$$

$$F_{02}(\theta_1, \theta_2, \theta_3) = \left[\frac{y_2}{2} + \frac{2-y_2}{2}\theta_1 \right]^2 \quad (9)$$

$$F_{03}(\theta_1, \theta_2, \theta_3) = \frac{y_5}{y_4+y_5} + \frac{y_4}{y_4+y_5}\theta_1 \quad (10)$$

Здесь и в дальнейшем пр. ф. F_{0k} и F_{1k} относятся к звеньям в нулевом и первом поколениях соответственно. Индекс $k=1, 2, 3$ указывает на тип звена — диангидридный, диаминный и воду. Коэффициент при $\theta_m^i \theta_l^j$ в пр. ф. F_{0k} имеет смысл образования $(i+j)$ связей любого звена типа k с i -звеньями типа m и j звеньями типа l . Пр. ф. для звеньев в первом

Введем следующие обозначения

$$\left. \begin{array}{l} \theta = (\theta_1, \theta_2, \theta_3), \quad F_0(\theta) = (F_{01}(\theta), F_{02}(\theta), F_{03}(\theta)), \\ F_1(\theta) = (F_{11}(\theta), F_{12}(\theta), F_{13}(\theta)) \end{array} \right\} \quad (14)$$

$$F_{0i} = F_{0i}(1, 1, 1), \quad F_{1i} = F_{1i}(1, 1, 1) \quad (15)$$

$$F_{0i}^j = \left[\frac{\partial F_{0i}(\theta)}{\partial \theta_j} \right]_{\theta=1}, \quad F_{1i}^j = \left[\frac{\partial F_{1i}(\theta)}{\partial \theta_j} \right]_{\theta=1} \quad (16)$$

Аналогичным образом в дальнейшем мы будем обозначать значения функций $W(\theta)$, $W_k(\theta)$, $U_k(\theta)$ и их производных в точке $\theta=1$.

Введем вектор молекулярной массы M и вектор x , определяющий состав отдельной полимерной молекулы ПАК

$$M = (M_1, M_2, M_3), \quad x = (x_1, x_2, x_3), \quad (17)$$

где M_1 , M_2 , M_3 – молекулярные массы диангидрида, диамина и воды; x_1 – число диангидридов, которые пошли на образование этой молекулы, x_2 – число диаминов, x_3 – число молекул воды на концах молекулы ПАК. Тогда масса макромолекулы, характеризуемой вектором x , будет

$$M(x) = Mx = M_1x_1 + M_2x_2 + M_3x_3 \quad (18)$$

При образовании имидной связи происходит уменьшение массы молекулы ПАК на массу молекулы воды. Однако для упрощения дальнейших расчетов мы этим пренебрегаем. Ошибка, вводимая этим пренебрежением, незначительна (менее 0,1%).

Как было показано Гудом [13], векторная пр.ф. $W(\theta)$ для всего дерева, начиная с нулевого поколения и состоящего из индивидуумов (звеньев) разного типа, имеет вид

$$W(\theta) = \theta \times F_0(\theta \times F_1(\theta \times \dots F_i(\theta \times \dots) \dots)) \quad (19)$$

или

$$W(\theta) = \theta \times F_0(U), \quad U(\theta) = \theta \times F_1(U) \quad (20)$$

Знак \times означает прямое произведение векторов.

Переходя к производящим функциям для деревьев, имеющих в нулевом поколении звено типа k , получим

$$W_k(\theta) = \theta_k F_{0k}(U), \quad U_m(\theta) = \theta_m F_{1m}(U), \quad (21)$$

где $k, m = 1, 2, \dots, N$. N – число различных звеньев, для полиамидокислот $N=3$.

Введем функцию $w(x)$ для весовой доли макромолекул, характеризуемых вектором x . Тогда пр.ф. $W(\theta)$ для весовой функции распределения макромолекул

$$W(\theta) = \sum_x w(x) \theta_1^{x_1} \theta_2^{x_2} \dots \theta_N^{x_N} = \sum_k m_k W_k(\theta), \quad (22)$$

где m_k обозначает весовую долю звеньев типа k .

Изложим теперь схему расчета средних весов \bar{M}_n , \bar{M}_w и \bar{M}_z , полученных в [3, 4]. Вычисление \bar{M}_n – наиболее простая задача

$$\bar{M}_n = \frac{2(nM)}{(2 - F_0'n)} \quad (23)$$

где $F_0'n = \sum_j F_{0i}^j$, $n = (n_1, \dots, n_k, \dots, n_N)$, n_k – численная доля звеньев

типа k . Если мы домножим числитель и знаменатель в (23) на величину, равную числу всех звеньев в системе, то в числителе будет удвоенная

масса всех компонентов, а в знаменателе — число концов всех макромолекул. Это и есть \bar{M}_n по смыслу.

$$\text{Из (23) следует, что } \sum_{\mathbf{x}} x_i w(\mathbf{x}) = W^i = \sum_k m_k W_k^i \quad (24)$$

$$\text{Тогда } \bar{M}_w = \sum_{\mathbf{x}} (M_1 x_1 + \dots + M_N x_N) w(\mathbf{x}) = \sum_i M_i \sum_k m_k W_k^i, \quad (25)$$

$$\text{где } W_k^i = \delta_k^i + \sum_j U_j^i F_{0k}^j, \quad \mathbf{U}_j^i = (\delta_m^j - F_{1m}^j)^{-1} \delta_m^i, \quad (26)$$

$\mathbf{U}_j^i, \delta_m^i$ — векторы-столбцы из N компонентов, перенумерованных значками j и m , $(\delta_m^j - F_{1m}^j)$ — матрица из $(N \cdot N)$ элементов, $\delta_k^i, \delta_m^j, \delta_m^i$ — символы Кронекера.

Нахождение \bar{M}_z — задача более трудоемкая.

$$\bar{M}_z = \frac{\sum_{\mathbf{x}} (\mathbf{Mx})^2 w(\mathbf{x})}{\sum_{\mathbf{x}} (\mathbf{Mx}) w(\mathbf{x})} = \frac{\sum_{\mathbf{x}} (M_1 x_1 + M_2 x_2 + \dots + M_N x_N)^2 w(\mathbf{x})}{\bar{M}_w} \quad (27)$$

Заметив, что

$$\sum_{\mathbf{x}} x_i x_j w(\mathbf{x}) = W^{ij}, \quad \sum_{\mathbf{x}} x_i^2 w(\mathbf{x}) = W^{ii} + W^i \quad (28)$$

и вычислив W^{ij} и W^i с помощью (21, 22), получим

$$\bar{M}_z = \left[\sum_l \sum_p M_l M_p \sum_k m_k W_k^{lp} + \sum_i M_i^2 \sum_k m_k W_k^i \right] / \sum_i M_i \sum_k m_k W_k^i, \quad (29)$$

где

$$W_k^{lp} = \delta_k^l \sum_i F_{0k}^i U_i^p + \delta_k^p \sum_i F_{0k}^i U_i^l + \sum_i \sum_j F_{0k}^{ij} U_j^p U_i^l + \sum_i F_{0k}^i U_i^{lp}, \quad (30)$$

$$\vec{U}_i^{lp} = (\delta_m^i - F_{1m}^i)^{-1} \overrightarrow{\left[\delta_m^l \sum_j F_{1m}^j U_j^p + \delta_m^p \sum_j F_{1m}^j U_j^l + \sum_j \sum_q F_{1m}^{jq} U_q^p U_j^l \right]} \quad (31)$$

Стрелки в (31) обозначают векторы-столбцы.

Для расчета \bar{M}_n , \bar{M}_w и \bar{M}_z ПАК следует выразить весовые и численные доли диангидридных, диаминных звеньев и воды.

$$m_k = \frac{M_k c_k}{M_1 c_1 + M_2 c_2 + M_3 c_3}, \quad n_k = \frac{c_k}{c_1 + c_2 + c_3} \quad (32)$$

Подставив выражения для пр. ф. (8)–(13) в (23), (25), (29) и выполнив необходимые вычисления, получим \bar{M}_n , \bar{M}_w и чрезвычайно громоздкое выражение \bar{M}_z для ПАК

$$\bar{M}_n = 2[c_1 M_1 + c_2 M_2 + c_3 M_3] / (c_1 y_1 + c_2 y_2 + y_4 + 2y_5) \quad (33)$$

$$\bar{M}_w = \left\{ M_1 c_1 \left[M_1 \left[1 + \frac{c_2}{4c_1} (2-y_2)^2 \right] + M_2 (2-y_2) \frac{c_2}{c_1} + \right. \right.$$

$$\begin{aligned}
& + M_3 \left[\left(2 - y_1 \right) - \frac{c_2}{c_1} \left(2 - y_2 \right) \right] \Big] + M_2 c_2 \left[M_1 (2 - y_2) + M_2 \left[1 + (2 - y_2)^2 \frac{c_2}{4c_1} \right] + \right. \\
& + \frac{1}{2} M_3 (2 - y_2) \left[\left(2 - y_1 \right) - \frac{c_2}{c_1} \left(2 - y_2 \right) \right] \Big] + M_3 \left[M_1 y_4 + M_2 \frac{c_2}{2c_1} y_4 (2 - y_2) + \right. \\
& \left. + M_3 \left[c_3 - \frac{c_3 c_2}{4c_1} (2 - y_2)^2 + \frac{1}{2} y_4 (2 - y_1) - \frac{c_2}{2c_1} y_4 (2 - y_2) \right] \right] \Big] \Big\} / \\
& / \left[(M_1 c_1 + M_2 c_2 + M_3 c_3) \left(1 - \frac{c_2}{4c_1} (2 - y_2)^2 \right) \right] \quad (34)
\end{aligned}$$

$$M_2 = \frac{P + [1 - (2 - y_2)^2 c_2 / (4c_1)] Q}{(M_1 c_1 + M_2 c_2 + M_3 c_3) [1 - (2 - y_2)^2 c_2 / (4c_1)]}, \quad (35)$$

где

$$\begin{aligned}
P = & m_1 \left[M_1^2 \frac{3}{8} y_6^2 y_8^2 + M_1 M_2 y_6 y_8 (1 + y_8) + M_1 M_3 y_6 y_7 y_8 + \right. \\
& + \frac{1}{2} M_2^2 y_8^2 (1 + y_6) + M_2 M_3 y_7 y_8 \left(1 + \frac{y_6}{2} \right) + M_3^2 \frac{y_7^2}{2} \Big] + m_2 \left[M_1^2 \frac{y_6^2}{2} (1 + y_8) + \right. \\
& + M_1 M_2 y_6 y_8 (1 + y_6) + M_1 M_3 y_6 y_7 \left(1 + \frac{y_6}{2} \right) + M_2^2 \frac{3}{4} y_6^2 y_8^2 + M_2 M_3 \frac{1}{2} y_6^2 y_7 y_8 + \\
& \left. + M_3^2 \frac{1}{8} y_6^2 y_7^2 \right] + m_3 \left[M_1^2 \frac{y_6 y_8 y_4}{2c_3} + M_1 M_2 \frac{y_8 y_4}{c_3} \left(1 + \frac{y_6}{2} \right) + \right. \\
& \left. + M_1 M_3 \frac{y_7 y_4}{c_3} + M_2^2 \frac{y_6 y_8^2 y_4}{4c_3} + M_2 M_3 \frac{y_6 y_7 y_8 y_4}{4c_3} \right], \quad (36)
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
Q = & m_1 \left[M_1^2 \left(1 + \frac{5}{4} y_6 y_8 \right) + M_2 (2M_1 + M_2) y_8 + M_3 (2M_1 + M_3) y_7 \right] + \\
& + m_2 \left[M_1 (M_1 + 2M_2) y_6 + M_2^2 \left(1 + \frac{5}{4} y_8 y_6 \right) + M_3 (2M_2 + M_3) \cdot \frac{1}{2} y_6 y_7 \right] + \\
& + m_3 \left[(M_1 (M_1 + 2M_2) + M_2 (M_2 + 2M_3)) \frac{1}{2} y_8 + M_3^2 \frac{3}{2} y_7 \right] \frac{y_4}{c_3} + \\
& + M_3^2 \left(1 - \frac{1}{4} y_6 y_8 \right), \quad (37)
\end{aligned}$$

$$y_6 = 2 - y_2, \quad y_7 = 2 - y_1 - \frac{c_2}{c_1} (2 - y_2), \quad y_8 = \frac{c_2}{c_1} (2 - y_2) \quad (38)$$

Изложенная методика вычисления \bar{M}_n , \bar{M}_w и \bar{M}_z не позволяет учесть реакции межцепного обмена, поскольку они не изменяют числа различных функциональных групп. \bar{M}_n , \bar{M}_w и \bar{M}_z из (33), (34), (35) характеризуют наиболее вероятное в данный момент ММР. Как показано в [14], для случая поликонденсации бифункционального мономера типа АВ реакции межцепного обмена способствуют превращению ММР в наиболее вероятное распределение Флори с \bar{M}_w/\bar{M}_n , равным 2. В принципе можно показать, что гидролиз и разрыв амидных связей сводят \bar{M}_w/\bar{M}_n к величине, равной 2, поскольку при этом разрушаются самые большие молекулы. Поэтому реакции межцепного обмена будут ускорять процесс падения индекса полидисперсности к 2.

Авторы выражают искреннюю признательность В. В. Кудрявцеву и Б. Г. Беленькому за полезные обсуждения и советы по затронутым в работе вопросам.

Институт высокомолекулярных соединений
АН СССР

Поступила в редакцию
26 XII 1974

ЛИТЕРАТУРА

1. Н. А. Адрюса, М. И. Бессонов, Л. А. Лайус, А. П. Рудаков, Полиимида — новый класс термостойких полимеров, «Наука», 1968.
 2. С. Я. Френкель, Введение в статистическую теорию полимеризации, «Наука», 1965.
 3. M. Gordon, Proc. Roy. Soc., A268, 240, 1962.
 4. M. Gordon, G. N. Malcolm, D. S. Butler, Proc. Roy. Soc., A295, 29, 1966.
 5. L. W. Frost, I. Kesse, J. Appl. Polymer Sci., 8, 1039, 1964.
 6. E. L. Johnson, J. Appl. Polymer Sci., 15, 2825, 1971.
 7. L. C. Case, J. Polymer Sci., 29, 455, 1958.
 8. Т. Харрис, Теория ветвящихся случайных процессов, «Мир», 1966.
 9. M. Gordon, G. R. Scantlebury, J. Chem. Soc., B, 1967, 1.
 10. M. Gordon, G. R. Scantlebury, Proc. Roy. Soc., A292, 380, 1966.
 11. M. Gordon, T. G. Parker, Proc. Roy. Soc. Edinburgh, A69, 181, 1971.
 12. M. Gordon, W. B. Temple, Makromolek. Chem., 160, 263, 1972.
 13. I. J. Good, Proc. Camb. Phil. Soc., 51, 240, 1955.
 14. С. И. Кучанов, Л. М. Письмен, Высокомолек. соед., A13, 689, 1971.
-