

жет дать изучение гипохромного эффекта в электронных спектрах поглощения и исследование их электронодонорно-акцепторных комплексов.

Таким образом, выдвинутые в работах [1, 2] требования хорошей фотопроводимости полимерных систем с боковыми хромофорными привесками не являются обязательными для олигомерного фотополупроводника ПЭПК.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Okamoto K., Itaya A., Kusabayashi S.* Polymer J., 1975, v. 7, № 6, p. 622.
2. *Okamoto K., Itaya A., Kusabayashi S.* J. Polymer Sci. Polymer Phys. Ed., 1976, v. 14, № 5, p. 869.
3. *Ундзенас А., Гайдялис В., Сидаравичюс И., Кавалюнас Р., Зданавичюс И., Дубинис Н. А. с. 503200 (СССР).—Опубл. в Б. И., 1976, № 6, с. 110.*
4. *Адамоните Я., Вапшинскайте И., Гайдялис В., Гирдюшас А.* В кн.: Органические полупроводники. Киев: Ин-т физики АН УССР, 1976, с. 100.
5. *Yoshimoto S., Akana Y., Kimura A., Hirata H., Kusabayashi S., Mikawa H.* Chem. Commun., 1969, p. 987.
6. *Williams D.* Macromolecules, 1970, v. 3, № 6, p. 602.
7. *Гикарайте Я., Кавалюнас Р.* Науч. тр. вузов ЛитССР. Химия и химическая технология, 1978, т. 19, с. 103.
8. *Кавалюнас Р., Ундзенас А., Урbonavichene Я. Ж.* науч. и прикл. фотогр. и кинематогр., 1982, т. 27, № 4, с. 291.
9. *Holstein T.* Ann. Phys., 1959, v. 8, № 2, p. 325.
10. *Williams D., Limburg W., Pearson J., Goedde A., Yanus J.* J. Chem. Phys., 1975, v. 62, № 4, p. 1501.
11. *Gaidelis V., Krisciunas V., Montrimas E.* Thin Solid Films, 1976, v. 38, № 1, p. 9.
12. *Гайдялис В., Монтимас Э., Пожера А.* Лит. физ. сб., 1979, т. 19, № 3, с. 383.
13. *Gaidelis V., Montrimas E., Sidaravicius J.* In: Papers from 1978 Internat. Congr. Phot. Sci. Rochester, p. 248.

Научно-исследовательский институт
физико-химических проблем при Белорусском
государственном университете им. В. И. Ленина

Поступила в редакцию
5.VIII.1983

Научно-исследовательский институт
электрографии

УДК 541.64:542.952

О ПРИМЕНИМОСТИ ТЕОРИИ КАСКАДНЫХ ПРОЦЕССОВ К СТАТИСТИКЕ ТРЕХМЕРНОЙ НЕСЛУЧАЙНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ

Кочетов Д. П.

Впервые использованный Гордоном более 20 лет назад метод теории каскадных процессов для описания трехмерной полимеризации [1] нашел широкое применение для различных полимеризационных систем (поликонденсация, полиприсоединение), в том числе и для систем неполностью подчиняющихся законам случая. Так, этот метод был использован для расчета статистических параметров при полимеризации реагентов с неравной или зависимой активностью функциональных групп [2, 3].

Справедливость положений теории каскадных процессов для описания чисто случайной трехмерной полимеризации (полиприсоединения), т. е. таких систем, которые полностью подчиняются упрощающим принципам Флори [4], не вызывает сомнения. Использование метода для описания полимеризации реагентов с неравной или зависимой активностью групп [2] приводит к не совсем точным результатам. Видимо, это получается потому, что производящие функции вероятности для числа связей, исходящих из элементов первой и последующих генераций $F_1(x)$ выводятся не независимо, а из производящих функций вероятности числа свя-

зей нулевой генерации $F_0(x)$. Если при случайном сшивании функции $F_1(x)$ получаются одинаковыми как при независимом выводе, так и при расчете по формуле

$$F_1(x) = F'_0(x)/F'_0(1), \quad (1)$$

то для неслучайной полимеризации такого равенства не получается.

Покажем это на некоторых примерах. Рассмотрим гомополиприсоединение трифункционального мономера (олигомера) с группами с зависимой активностью. Формально для такого случая можно считать, что в начальный момент времени мономер имеет одну группу первого типа (остальных двух просто нет), после того, как она прореагирует, т. е. образует связь с другой молекулой мономера или формирующегося полимера с вероятностью, равной степени превращения группы первого типа p_1 , появляется одна группа второго типа, а затем уже третьего. $F_0(x)$ для такой системы может быть записана в следующем виде [2]:

$$F_0(x) = 1 - p_1 + p_1 x (1 - p_2 + p_2 x (1 - p_3 + p_3 x)) \quad (2)$$

После подстановки в уравнение (1) получаем

$$F_1(x) = \frac{1 - p_2 + 2p_2 x - 2p_2 p_3 x + 3p_2 p_3 x^2}{1 + p_2 + p_2 p_3} \quad (3)$$

При независимом выводе уравнения для $F_1(x)$ следует отметить, что мономерные единицы первой и последующих генераций формально реагируют с элементами предыдущих генераций только за счет групп первого типа. Уравнение для $F_1(x)$ поэтому запишется в несколько отличном от соотношения (3) виде

$$F_1(x) = 1 - p_2 + p_2 x (1 - p_3 + p_3 x) \quad (4)$$

На примере уравнения для гель-точки, которое получается из условия $F'_1(1) = 1$, покажем, к чему приводит разница в уравнениях (3) и (4). По уравнению (3) имеем

$$p_2 + 3p_2 p_3 = 1 \quad (5)$$

По уравнению (4) соответственно

$$p_2 + p_2 p_3 = 1 \quad (6)$$

Физический смысл уравнения (6) очень прост: для получения макромолекулы бесконечных размеров необходимо, чтобы хотя одна из групп элементов первой и последующих генераций n была связана с $n+1$ генерациями. Объяснить физический смысл уравнения (5) затруднительно из-за наличия в нем численного коэффициента 3.

В общем случае для гомополиприсоединения реагентов произвольной функциональности f по методу, использованному в работе [2] для гель-точки, получается уравнение

$$1 = \sum_{i=2}^f [2(i-1) - 1] \prod_i p_i \quad (7)$$

Как видно, перед каждым слагаемым правой части, начиная со второго, стоят возрастающие численные коэффициенты, а это никак не согласуется с тем, что вероятность образования связи данной группой тождественно равна доле прореагировавших групп этого типа.

Аналогичные неточности получаются и для случая полиприсоединения мономеров, имеющих группы неравной, но постоянной реакционной способности. Так, вывод, предложенный в работе [2] для гомополиприсоединения мономера с одной отличающейся группой, приводит к следующему

уравнению гель-точки:

$$p_2 + 2p_1 p_2 = 1 \quad (8)$$

Если в предыдущем случае наличие произведения вероятностей объясняется просто (формально третья группа появляется только тогда, когда прореагирует первая и вторая), то здесь полагается, что с самого начала есть все три группы и произведения, т. е. условной вероятности быть не должно. Нетрудно показать, используя тот же подход, что если в мономере будут три разные, но независимые группы, то в выражении для гель-точки появится уже третья степень. Это связано с использованием при выводе производящих функций вероятности для первой и последующих генераций частных производных от $F_0(x_i)$ без учета соотношения между ними. Если использовать полную производную или не приписывать каждому типу групп разных вспомогательных переменных, а применять одну (так как все группы однотипны), то получается следующее уравнение гель-точки:

$$\frac{(p_1 + 2p_2)^2 - (p_1^2 + 2p_2^2)}{p_1 + 2p_2} = 1 \quad (9)$$

Отметим также, что для обоих рассмотренных случаев точно такие же уравнения для гель-точки (6) и (9) получены нами и другим методом [5].

Таким образом, видно, что прямой перенос метода, пригодного для одной системы, не всегда дает возможность получить корректные результаты для других систем.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Gordon M.* Proc. Roy. Soc. A, 1962, v. 268, № 1333, p. 240.
2. *Иржак В. И., Розенберг Б. А., Ениколоян Н. С.* Сетчатые полимеры. Синтез, структура, свойства. М.: Наука, 1979. 247 с.
3. *Dušek K., Prins W.* Advances Polymer Sci., 1969, v. 6, № 1, p. 1.
4. *Flory P. J.* Principles of polymer chemistry. N. Y.: Cornell Univ. Press, 1953. 672 p.
5. *Кочегов Д. П., Спирина Ю. Л.* Высокомолек. соед. А, 1981, т. 23, № 8, с. 1883.

Институт химии
высокомолекулярных соединений
АН УССР

Поступила в редакцию
9.VIII.1983

УДК 541.64:535.36

СВЕТОРАССЕЯНИЕ И ВЯЗКОСТЬ РАЗБАВЛЕННЫХ РАСТВОРОВ ПОЛИ-4-ВИНИЛПИРИДИНОКСИДА

*Сагдиева З. Г., Илюмников А. Л., Нурагалиева Ф. Ф.,
Ташмухамедов С. А., Тиллаев Р. С.*

В последние годы значительно возросло число исследований, посвященных синтезу и изучению свойств синтетических полимеров, обладающих собственной физиологической активностью. К таким полимерам относятся N-окиси полиаминов различной структуры, главным образом на основе поливинилпиридина, обладающие противосиликозным действием.

Имеющиеся в литературе данные свидетельствуют о сложном характере поведения молекул поливинилпиридиноксидов в растворе [1–3]. Тео-