

УДК 541.64:539.2

## СТАТИСТИЧЕСКОЕ ОПИСАНИЕ МОЛЕКУЛЯРНОЙ СТРУКТУРЫ МОЧЕВИНО-ФОРМАЛЬДЕГИДНЫХ СМОЛ

Королев С. В., Кучанов С. И.

Исчерпывающее статистическое описание молекулярно-структурных характеристик разветвленных полимеров предполагает построение соответствующего ветвящегося случайного процесса. Такая задача для мочевино-формальдегидных смол впервые решена в статье на основе физико-химической модели, сформулированной исходя из анализа данных ЯМР-спектроскопии. В целях иллюстрации общего статистического подхода проведен расчет средних молекулярных масс ряда промышленных образцов смол.

В работе [1] для обработки данных ЯМР-спектроскопии мочевино-формальдегидных смол (МФС) был использован разработанный ранее [2] общий подход к описанию молекулярной структуры разветвленных полимеров, основанный на применении методов теории графов. В результате получена дополнительная по сравнению с известной ранее информация о микроструктуре МФС. Однако такой уровень описания топологии разветвленных полимеров недостаточен для вычисления некоторых их важных параметров, зависящих от характера молекулярно-структурного распределения или ММР. В качестве примера можно указать средневесовую молекулярную массу, которая в значительной степени определяет поведение МФС на стадии их отверждения.

Для расчета подобных характеристик целесообразно использовать хорошо развитый математический аппарат теории ветвящихся случайных процессов [3]. Возможность их применения обоснована для целого ряда физико-химических моделей образования разветвленных полимеров, обобщающих теорию Флори на случай изменяющейся в ходе реакции активности функциональных групп («эффект замещения») [4–6]. При этом выбор типа ветвящегося процесса, который позволяет провести исчерпывающее описание молекулярной структуры разветвленного полимера, определяется предположениями, лежащими в основе использующейся модели.

Проведенный в работе [1] анализ экспериментальных данных дает возможность сформулировать такую физико-химическую модель, в рамках которой теоретически рассчитанные характеристики микроструктуры совпадают в пределах ошибки измерения с экспериментальными значениями. Спецификой этой модели является то, что она учитывает эффект замещения не только второго, но и (частично) третьего порядка, когда на активность функциональной группы влияют фрагменты, отделенные от нее тремя атомами скелетной цепи [1]. До настоящего времени статистический метод применительно к полимерным системам с таким эффектом замещения в литературе не описан. Ниже общие принципы построения соответствующего ветвящегося процесса проиллюстрированы на примере МФС, для описания которых теория ветвящихся процессов ранее не применялась. В качестве примера использования описанного процесса рассчитана средневесовая молекулярная масса МФС.

Для процесса в рамках модели эффекта замещения первого порядка в качестве частиц удобно выбирать направленные связи [7]. Вероятности рождения различного потомства такой частицы не зависят от ее предыстории, т. е. от окружения связи в молекуле. Если же физико-химическая

модель предполагает наличие эффекта замещения второго порядка, вероятности рождения будут зависеть от ближайших соседей частицы. Ими могут быть «предки» (в простейшем случае — «отец» и «братья» частицы (на фрагменте *a* схемы А «братья» обведены штриховой линией). Чтобы удовлетворить основному свойству ветвящегося процесса о независимости размножения частиц во всех поколениях, следует перейти от упомянутых выше частиц-связей к более крупным фрагментам молекул, содержащим несколько (на схеме А, *b* — две, на схеме А, *c* — три) таких связей. В качестве подобных частиц в случае гомополиконденсации мономера с однотипными функциональными группами были выбраны мономерные звенья разных родов, отличающиеся числом прореагировавших функциональных групп [5]. Для мономеров с разнотипными группами род звена зависит не только от числа, но и от типов примыкающих к нему связей [7].

В общем случае для систем, где существенны эффекты третьего и более высоких порядков, подобный способ выбора частиц-звеньев разных родов

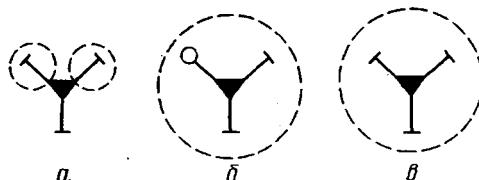
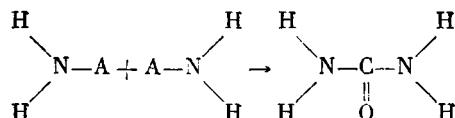


Схема А

неприменим, поскольку при этом вероятности их размножения могут оказаться зависящими от характеристик еще не родившихся родственных частиц, что противоречит марковскому свойству ветвящегося процесса. Однако в принципе возможны системы, в которых эффект замещения третьего порядка проявляется только частично, т. е. в зависимости от типа звеньев между связями. Если влияние окружения связи сводится к зависимости вероятностей размножения соответствующей ей частицы только от ее «братьев» и «предков», ветвящийся процесс стандартным образом строится путем объединения таких частиц в более крупные, которые не соответствуют мономерным звеньям разного рода. Именно такая ситуация реализуется в физико-химической модели, выбранной в работе [1] на основе анализа экспериментальных данных ЯМР-спектроскопии МФС.

При построении частиц в рассматриваемом случае следует учитывать, что эффект замещения МФС логично характеризовать числом не мономерных звеньев, а атомов скелетной цепи. При этом расстояние до ближайших соседей, которые влияют на вероятности размножения частиц-связей, определяются сферами окружения, изображенными на схемах Е, Ж, работы [1]. Поэтому для применения общего формализма [5] удобно представить молекулы мочевины в виде димера (схема Б), в котором квазимономеры  $\text{H}_2\text{NA}$  соединены «связью»  $-(\text{CO})-$ , образующейся в результате «реакции»



двух квазигрупп А, конверсия которых по определению равна единице. В результате все квазимономеры (включая остатки метиленгликоля, в который переходит формальдегид в водном растворе, и метанола, содержащегося в техническом формалине), как и эфирные связи между ними, содержат по одному атому скелетной цепи.

Порядок эффекта замещения в этом случае совпадает с суммарным числом звеньев и эфирных связей, расположенных между влияющими друг на друга функциональными группами. Для гидроксильных групп в рассматриваемой модели это число всегда равно двум, а для протона аминогруппы увеличивается до трех, если в сферу его эффекта замещения

третьего порядка попадают два атома азота (схема Ж, фрагменты 6, 2 из работы [1]).

Частицы соответствующего такой модели ветвящегося процесса делятся на два класса. Нулевой класс соответствует частицам-прапародителям, находящимся только в нулевом поколении. Во всех остальных поколениях располагаются частицы первого класса, которые изображены на схеме В. Частицы верхнего ряда отвечают связям, выходящим из квазимономерами аминогруппы, а нижнего — из остатка формальдегида. За исключением частиц 7 и 8 в нижнем ряду учитывается эффект замещения второго порядка, поэтому эти частицы, как отмечалось выше, определяются родом

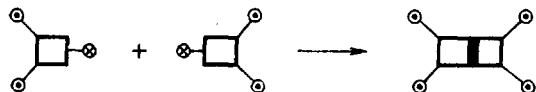


Схема 6

мономерного звена. В отличие от них структура частиц 7 и 8 принимает во внимание эффект замещения третьего порядка, поскольку входящие в их состав остатки формальдегида находятся между влияющими друг на друга аминогруппами. Поэтому вероятности появления частиц типа 4 или 5 в качестве потомков некоторой размножающейся частицы зависят от того, вторичная или третичная аминогруппа входит в состав последней (соответственно частицы 7 или 8).

Подобное влияние друг на друга соседних аминогрупп проявляется при рождении частицами 4 и 5 потомков типа 2 и 3. Однако учет эффекта за-

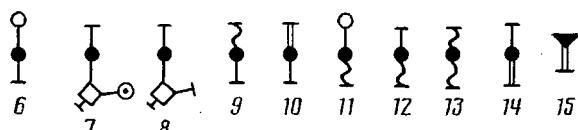
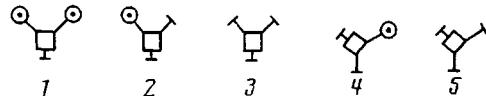


Схема 8

мещения третьего порядка в данном случае не влечет за собой добавления второго мономерного звена в состав частицы. Такая процедура требуется только в том случае, если связь между указанными звеньями не содержит ни одного атома, как это имело место в частицах 7 и 8.

Отметим, что одному и тому же звену квазимономера определенного рода могут соответствовать две различные частицы (например, пары 2 и 4, 3 и 5, 9 и 12, 10 и 14). Это возможно только для звеньев с двумя типами связей, выбор каждой из которых для соединения с частицей предыдущего поколения определяет тип соответствующей данному звену частицы.

Частицы нулевого класса, изображенные на схеме Г, можно разделить на три группы. Те из них, в которых несуществен эффеkt замещения третьего порядка, соответствуют мономерным звеньям метиленгликоля и метанола разных родов. Они получаются добавлением к изображенным на схеме В частицам 6, 9—15 мономеров (схема Г, метиленгликоль — 7, метанол — 16). Остальных представителей нулевого класса можно представить в виде пар частиц первого класса, содержащих аминогруппы. Все возможные соединения двух квазимономеров, выбираемых среди фрагментов 1, 2, 3 схемы В, в одну частицу приводят к звеньям мочевины разных родов (схема Г, представители 1—6), а объединение частиц 7 и 8 с частицами 4 или 5 дает фрагмент 10, 11 или 12 схемы Г, который отвечает паре соединенных метиленовым мостиком аминогрупп определенного рода.

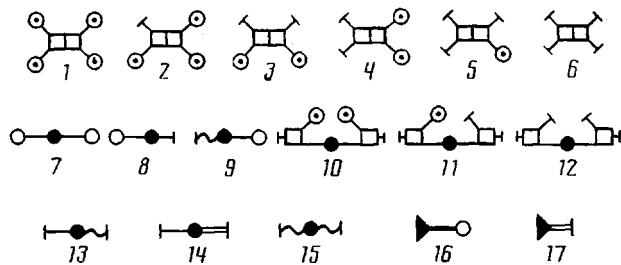


Схема Г

Развитие процесса удобно продемонстрировать вначале на представителях первого класса, среди которых частицы 1, 6, 11, 15 не размножаются, так что им соответствуют производящие функции  $F_1 = F_6 = F_{11} = F_{15} = 1$ . Каждая из оставшихся частиц, за исключением фрагментов 3 и 5, рождает единственного потомка, поэтому их производящие функции можно записать в виде

$$F_i(s) = \sum_{j=1}^{15} d_{ij} s_j, \quad i = 2, 4, 7, 8, 9, 10, 12, 13, 14 \quad (1)$$

Частицы 3 и 5 в отличие от остальных имеют по два потомка. У первой из них обе связи равноправные, и в направлении каждой связи могут появиться те же потомки, что и в направлении правой связи частицы 5, а именно фрагменты 6, 8, 9 и 10. В направлении левой связи частицы 5 могут быть только звенья квазимономеров-аминогрупп (схема В, фрагменты 1, 2, 3). Поэтому производящие функции этих частиц имеют вид

$$\begin{aligned} F_3(s) &= (d_{3,6}s_6 + d_{3,8}s_8 + d_{3,9}s_9 + d_{3,10}s_{10})^2 \\ F_5(s) &= (d_{5,1}s_1 + d_{5,2}s_2 + d_{5,3}s_3)(d_{3,6}s_6 + d_{3,8}s_8 + d_{3,9}s_9 + d_{3,10}s_{10}) \end{aligned} \quad (2)$$

Теперь можно перейти к описанию размножения частиц нулевого класса. Первые шесть из них представляют собой всевозможные пары частиц типа 1, 2 и 3 первого класса, поэтому их производящие функции таковы:

$$F_1^0 = (F_1)^2, \quad F_2^0 = F_1 F_2, \quad F_3^0 = (F_2)^2, \quad F_4^0 = F_1 F_3, \quad F_5^0 = F_2 F_3, \quad F_6^0 = (F_3)^2 \quad (3)$$

Частицы 10–12 размножаются как соответствующие пары частиц 4 и 5 первого класса

$$F_{10}^0 = (F_4)^2, \quad F_{11}^0 = F_4 F_5, \quad F_{12}^0 = (F_5)^2 \quad (4)$$

Подобным образом записываются производящие функции частиц 13, 14 и 15

$$F_{13}^0 = F_9 F_{12}, \quad F_{14}^0 = F_{10} F_{14}, \quad F_{15}^0 = (F_{13})^2 \quad (5)$$

Частицы 7 и 16 не размножаются, так что им соответствуют производящие функции  $F_7 = F_{16} = 1$ , а частицы 8, 9 и 17 рождают по одному потомку

$$F_i^0 = \sum_{j=1}^{15} d_{ij}^0 s_j \quad (i = 8, 9, 17), \quad (6)$$

где среди  $d_{ij}^0$  отличны от нуля только  $d_{8,4}^0, d_{8,5}^0, d_{9,11}^0, d_{9,12}^0, d_{17,14}^0$ .

Переходные вероятности  $d_{ij}$ ,  $d_{ij}^0$  можно выразить через экспериментально измеряемые концентрации изображенных на схеме В работы [1] фрагментов. Для этого прежде всего следует, согласно общим принципам [5], выразить через эти концентрации вероятности соответствующих направленных (упорядоченных) монад (частиц)  $\{i\}$  и диад  $\{ij\}$ , составленных из частиц  $i$  и  $j$ . Отношение доли диад  $\{ij\}$  к доле монад  $\{i\}$  по определению равно соответствующей переходной вероятности  $d_{ij}$  между частичками.

Способ определения переходных вероятностей проиллюстрируем на примере вычисления  $d_{12,4}$ . Соответствующая диада ( $U_2$ ) частицы 12 с ее



для образцов, описанных в работе [1], представлены в таблице. Здесь же приведено значение среднечисленной молекулярной массы и аналог коэффициента полидисперсности — отношение средних молекулярных масс. При расчете этих величин не принималось во внимание содержание свободного метанола, поскольку в высущенной смоле он отсутствует.

В заключение авторы благодарят С. Г. Алексееву, В. Н. Ключникова, И. Я. Слонима, Г. С. Матвелашили и М. Г. Слинько за полезные обсуждения результатов работы.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Королев С. В., Алексеева С. Г., Кучанов С. И., Слоним И. Я., Матвелашили Г. С., Слинько М. Г. // Высокомолек. соед. А. 1987. Т. 29. № 11. С. 2378.
2. Кучанов С. И., Королев С. В., Слинько М. Г. // Высокомолек. соед. А. 1984. Т. 26. № 2. С. 263.
3. Харрис Т. Теория ветвящихся процессов. М., 1966, 356 с.
4. Кучанов С. И. Методы кинетических расчетов в химии полимеров. М., 1978. 367 с.
5. Korolev S. V., Kuchanov S. I., Slin'ko M. G. // Polymer J. 1983. V. 15. № 11. P. 785.
6. Иржак В. И., Тай М. Л. // Высокомолек. соед. А. 1983. Т. 25. № 11. С. 2305.
7. Королев С. В., Кучанов С. И., Слинько М. Г. // Докл. АН СССР. 1982. Т. 262. № 6. С. 1422.

Московский государственный  
университет им. М. В. Ломоносова

Поступила в редакцию:  
30.V.1986

#### STATISTICAL DESCRIPTION OF MOLECULAR STRUCTURE OF UREA-FORMALDEHYDE RESINS

Korolev S. V., Kuchanov S. I.

#### Summary

The total statistical description of molecular-structural characteristics of branched polymers includes the derivation of corresponding branching random process. For urea-formaldehyde resins this problem is firstly solved basing on the physico-chemical model formulated as a result of analysis of the NMR-spectroscopy data. As an example of application of this approach the average MM for some comercial resins samples are calculated.