

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том (A) XI

СОЕДИНЕНИЯ

1969

№ 2

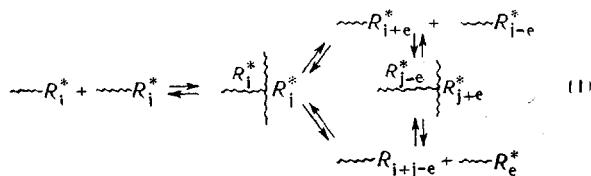
УДК 678.01.(53+54)

МОЛЕКУЛЯРНОВЕСОВОЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ПРИ ОБМЕННОМ ВЗАИМОДЕЙСТВИИ ПОЛИМЕРНЫХ ЦЕПЕЙ ПО МЕХАНИЗМУ РЕАКЦИИ ПЕРЕДАЧИ ЦЕПИ С РАЗРЫВОМ

*С. П. Давтян, Б. А. Розенберг, А. А. Шагинян,
Н. С. Ениколопян*

Реакция передачи цепи с разрывом [1], которая имеет место при получении гетероцепных полимеров, оказывает существенное влияние на структуру и свойства образующихся полимеров.

Если реакцию передачи цепи с разрывом рассматривать как равновесный процесс актов спшивания (образование ониевых ионов) и разрыва по схеме



то в системе, кроме линейных молекул и моноциклов, могут образовываться промежуточные спиральные и разветвленные молекулы, наличие которых было экспериментально подтверждено в работе [2]. Здесь и далее под спиральными и разветвленными молекулами будем понимать молекулы с лабильными химическими связями в узлах сетки или разветвления, которые легко разрушаются при выделении полимеров из реакционной смеси; при этом образуются лишь линейные или моноциклические макромолекулы. Вероятность атаки растущей молекулы на такие молекулы больше, чем вероятность атаки на линейные или моноциклические молекулы. Эта вероятность растет с ростом линейных размеров промежуточных молекул.

Подобный механизм [1] реакции передачи цепи с разрывом является, по-видимому, общим и весьма характерным для гетероцепных полимеров.

В связи с этим представляет интерес рассмотреть влияние образования промежуточных спиральных и разветвленных молекул на молекулярно-весовое распределение (МВР) образующихся полимеров.

В ходе решения этой задачи рассмотрены соотношения между параметрами трехмерной сетки с учетом различных возможных конфигураций сетки.

Подобный подход может оказаться плодотворным не только для рассматриваемой задачи, но и для значительно более широкого круга явлений.

В настоящее время нам кажется целесообразным рассматривать конденсированное состояние вещества, в отличие от газообразного, как «полимерное» состояние, нередко характеризующееся трехмерной сетчатой структурой. Остановимся на этом более подробнее. Под полимерным со-

стоянием в широком смысле слова будем понимать агрегаты из индивидуальных низкомолекулярных соединений, образованные как за счет химических связей, так и за счет значительно более энергетически слабых межмолекулярных связей (водородных, ван-дер-ваальсовых, электростатических и т. д.), которые, как известно, в той или иной мере характерны для конденсированного состояния вещества.

В указанном подходе разница между полимерными веществами в привычном смысле слова, образованными путем соединения низкомолекулярных соединений химическими связями и низкомолекулярными соединениями в конденсированной фазе заключается лишь в масштабе сил, связывающих отдельные звенья в полимерную цепь.

Линейные и моноциклические ассоциаты жидкостей известны давно. В последние годы появились работы, свидетельствующие и о трехмерном характере ассоциатов жидкостей. Многочисленные наблюдения поведения жидкостей у поверхности твердого тела, сделанные в последние годы Дерягиным с сотр. [3–8] и другими исследователями [9–11] показали, что при этом изменяются существенным образом свойства не только мономолекулярного слоя жидкости на границе раздела фаз, что и следовало ожидать, но это изменение распространяется на полимолекулярные слои жидкости ($>200 \text{ \AA}$ от поверхности), т. е. наблюдается своего рода явление топохимического дальнодействия.

Изменения свойств жидкости таковы, что как будто бы жидкость в объеме полимеризовалась (увеличение вязкости, уменьшение упругости насыщенных паров, увеличение плотности и т. д.), т. е. при этом молекулы жидкости соединяются друг с другом, образуя в некоторых случаях трехмерную сетку за счет слабых межмолекулярных связей.

В настоящее время не вызывает сомнений полимерный характер (в общепринятом смысле слова) многих твердых тел [12, 13]. С предлагаемых позиций можно рассматривать как полимеры с трехмерной структурой ионные и металлические кристаллы.

Если ансамбль из линейных полимерных молекул с достаточной полнотой можно охарактеризовать лишь тремя параметрами — средней длиной цепи, молекуловесовым распределением и распределением неоднородных структурных последовательностей в цепи, то указанных параметров уже недостаточно для описания ансамбля трехмерных полимерных структур. Становится очень важным такой параметр, характеризующий трехмерную сетку, как функция распределения узлов и соответственно хвостов в сетке.

Очевидно, что для свойств вулканизата из каучука (в том числе и свойств, определяющих техническую ценность материала) небезразлично, каким образом распределена сшиваящая добавка в трехмерной структуре образующегося вулканизата, каким образом распределены непрореагировавшие двойные связи в системе.

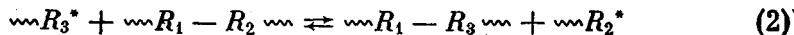
Следует заметить, что указанная функция распределения определяется не только начальным состоянием системы, но и условиями образования трехмерной сетки, т. е., в конечном счете, свойства образующейся трехмерной сетки определяются кинетикой процесса ее образования.

Полученные соотношения между параметрами трехмерной сетчатой структуры, а также уравнение, описывающее изменение молекуловесового распределения трехмерных сеток, могут быть, по-видимому, полезны для развития теории оценки степени совершенства трехмерных сеток, поликристаллических структур, распределения дефектов в этих структурах. Эти характеристики трехмерных сеток зависят от способа их образования, от их предыстории. Знание необходимых с точки зрения обеспечения оптимальных физико-механических свойств параметров сетки поликристаллических материалов (металлов, сплавов, ситаллов и др.) даст, по-видимому, возможность сформулировать условия образования новых высокопрочных материалов и совершенствования уже имеющихся [14, 15].

Для рассматриваемой задачи представляет интерес выяснить каково будет МВР равновесной полимерной системы, образующейся в результате протекания реакции передачи цепи с разрывом по схеме (1) при сопоставимых значениях констант скоростей спшивания K_n' и разрыва α_n'' .

Особый интерес представляет МВР «мертвого» (с разрушенной сеткой) полимера, образованного из равновесного спитого и разветвленного промежуточного «живого» полимера, так как в этом случае можно легко осуществить экспериментальную проверку МВР.

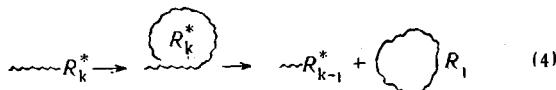
В работах [16, 17] было показано, что когда $\alpha_n'' \gg K_n'$ то учет передачи цепи с разрывом по схеме



приводит при равновесии к МВР, описываемому формулой

$$R_j = \frac{R}{P} e^{-j/P}, \quad (3)$$

где R — число макромолекул; P — средняя степень полимеризации; R_j — концентрация линейных макромолекул с длиной j , а учет передачи цепи с разрывом по схеме *

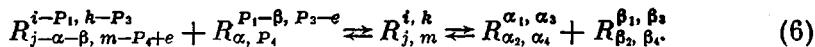


приводит при равновесии к МВР, описываемому формулами

$$R_j = \frac{R}{P} e^{-j/P}, \quad n_j = -\frac{\alpha_n'}{2K_n'} \frac{1}{j^{5/2}} e^{-j/P}, \quad (5)$$

где n_j — концентрация моноциклов с длиной j .

Однако наряду с бимолекулярной и мономолекулярной реакциями передачи цепи с разрывом линейных молекул могут происходить внутримолекулярные и межмолекулярные акты передачи цепи с разрывом промежуточных — спитых и разветвленных молекул. Схематически эти элементарные акты можно представить следующим образом:



Первый индекс внизу означает число хвостов, второй — число мономерных единиц в хвостах, первый верхний индекс означает число узлов, а второй — число мономерных единиц между узлами.

Первые индексы в любой промежуточной спитой или разветвленной молекуле $R_{\mu_2, \mu_4}^{\mu_1, \mu_3}$ могут меняться, оставаясь одновременно четными или нечетными.

$$\begin{array}{ll} \mu_1 = 1, 3, 5, \dots, 2i-1 & \mu_1 = 0, 2, 4, 6, \dots, 2 \\ \mu_2 \left\{ \begin{array}{l} 1 \quad 1 \quad 1 \quad 1 \\ 3 \quad 3 \quad 3 \quad 3 \\ 5 \quad 5 \quad 5 \quad 5 \\ 7 \quad \quad \quad \quad 2i+1 \end{array} \right. & \mu_2 \left\{ \begin{array}{l} 0 \quad 0 \quad 0 \quad 0 \\ 2 \quad 2 \quad 2 \quad 2 \\ 4 \quad 4 \quad 4 \quad 4 \\ 6 \quad 6 \quad 6 \quad 6 \\ 8 \quad \quad \quad \quad 2i+2 \end{array} \right. \end{array}$$

Очевидно, что для данного μ_1 и любого μ_2 $\min \mu_3 = \alpha(\mu_1, \mu_2)$ и $\max \mu_4 = \beta_2$, т. е. минимальное значение μ_3 меняется в зависимости от сочетания μ_1, μ_2 .

* В схеме (4) следует читать R_{k-i}^* вместо R_{k-1}^* и R_i вместо R_1 .

Если число узлов нечетное и равно μ_1 , то может быть одно из следующих возможных сочетаний узлов и хвостов ($\mu_1 1$), ($\mu_1 3$), ..., ($\mu_1 \mu_1 + 2$), а для сочетаний, полученных из четного μ_1 ($\mu_1 0$), ($\mu_1 2$), ..., ($\mu_1 \mu_1 + 2$).

Минимальное значение μ_3 как для четных, так и для нечетных сочетаний, соответственно, будет

$$\min \mu_3 = \frac{3\mu_1 - \mu_2}{2} \quad (\mu_2 = 1, 2, \dots, \mu_2 + 2).$$

Таким образом, для данных μ_1 и μ_2

$$\mu_3 = \min \mu_3, \quad \min \mu_3 + 1, \dots$$

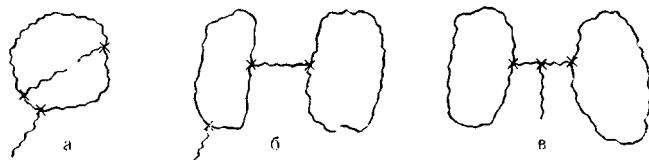
$$\mu_4 = \mu_2, \quad \mu_2 + 1, \quad \mu_2 + 2, \dots$$

Каждой молекуле $R_{\mu_2, \mu_4}^{\mu_1, \mu_3}$, кроме значения, когда $\mu_2 = \mu_1 + 2$, соответствуют разные конфигурации; так, если в молекуле $\mu_1 = 3$, то по вышеуказанному $\mu_2 = 1, 3, 5$, т. е. имеются

$$1) R_{1, \mu_4}^{3, \mu_3} \quad 2) R_{3, \mu_4}^{3, \mu_3} \quad 3) R_{5, \mu_4}^{3, \mu_3} \quad (7)$$

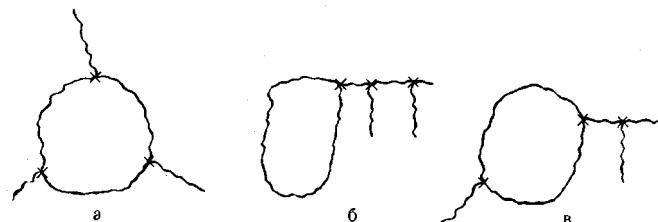
Для каждой молекулы (7,1), (7,2) получим разные конфигурации

I



$$\mu_1 = 3, \quad \mu_2 = 1.$$

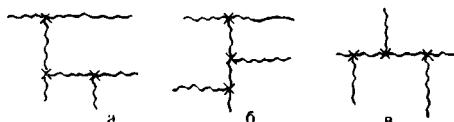
II



$$\mu_1 = 3, \quad \mu_2 = 3.$$

а для молекулы (7,3) получим

III

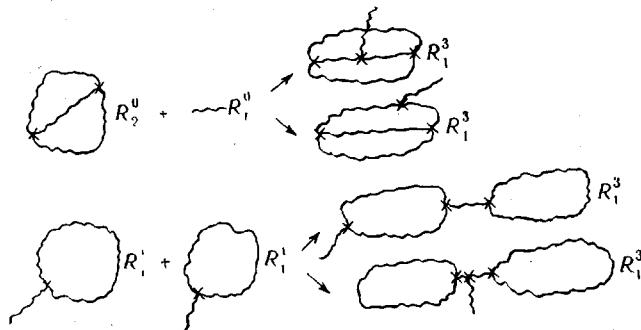


$$\mu_1 = 3, \quad \mu_2 = 5,$$

которые, как видно, ничем не различаются, т. е. разветвленные молекулы с любым числом хвостов и узлов имеют одну и ту же конфигурацию.

Конфигурации, соответствующие данным μ_1 , μ_2 , зависят от конфигурации и распределения мономеров между узлами и хвостами молекул,

предшествующих * $R_{\mu_2, \mu_1}^{\mu_1, \mu_2}$. Если $\mu_1 = 3, \mu_2 = 1$, то



Получение конфигурации I, б или I, в зависит от соотношения мономеров, находящихся между узлами и в хвостах, т. е. от наиболее вероятного места атаки.

Несмотря на то, что для данных μ_1, μ_2 соответствуют различные конфигурации, однако количество элементарных циклов (циклы не содержащие других циклов) во всех конфигурациях одинаковы. Количество элементарных циклов (θ) для данных μ_1, μ_2 выражается следующим образом:

$$\theta = \frac{\mu_1 - \mu_2}{2} + 1$$

Скорость изменения концентрации молекул по схеме (4) будет описываться уравнением (8), куда входят все конфигурации, соответствующие данным i, j .

Первый и второй члены в уравнении (8) учитывают образование $R_{j,m}^{i,k}$ за счет бимолекулярной реакции, причем первый обозначает атаку на мономеры, находящиеся между узлами, а второй — на мономеры, находящиеся в хвостах. Третий член учитывает образование $R_{j,m}^{i,k}$ за счет разрыва хвостов, пятый — за счет разрыва узлов (разрыв узла приводит к образованию хвоста). Четвертый и шестой члены показывают, соответственно, образование и убыль $R_{j,m}^{i,k}$ за счет мономолекулярной атаки, седьмой член учитывает убыль $R_{j,m}^{i,k}$ за счет атаки $R_{j,m}^{i,k}$ на любые промежуточные молекулы. Восьмой и девятый члены показывают убыль $R_{j,m}^{i,k}$ соответственно за счет разрыва узлов и мономолекулярной атаки. Десятый член учитывает убыль за счет атаки любых молекул на $R_{j,m}^{i,k}$ и одиннадцатый член учитывает образование $R_{j,m}^{i,k}$ за счет атаки на полициклы.

В наших обозначениях линейным молекулам соответствует $R_{1,l}^{00}$, а мономолекулам $R_{0,0}^{0,l}$.

Во всех членах уравнения $\lambda = 0$ (или 1) показывает четность или нечетность количества хвостов или узлов. В первом, втором и одиннадцатом членах v показывает количество хвостов в первой молекуле, которые дополняют вторую молекулу до j ; t обозначает ту часть хвостов, которые при атаке преобразуются в узлы; P_4 и l — количество мономерных единиц, соответствующее $2v$ и $2t$; в тех же членах P есть то количество узлов, которое спивается для дополнения до i ; P_3 — число мономерных единиц, соответствующее P . В третьем члене v показывает количество тех хвостов, удаление которых дает j , P и t — количество мономерных единиц, соответствующее v . В четвертом члене v показывает недостаток узлов, которые образуются при мономолекулярной атаке, дополняющие до i узлов, t — коли-

* Предшествующими условимся называть те молекулы, столкновение которых дает $R_{\mu_2, \mu_1}^{\mu_1, \mu_2}$.

чество мономерных единиц, входящих в моноцикл, а $l + P$ — количество мономерных единиц в v хвостах. В пятом члене t — количество хвостов, которых не хватает для образования j хвостов; v — количество мономерных единиц, соответствующее t хвостам.

Если в схеме (1) принять, что лимитирующей стадией обменного взаимодействия полимерных цепей является образование ониевого иона, т. е. $K_n' \ll a_n''$, то все молекулы $R_{j,m}^{i,k}$ преобразуются в линейные $R_{1,k}^{00}$, и схема (6) совпадает со схемой (2). В этом случае, делая следующие очевидные преобразования в уравнении (8),

$$\begin{aligned}
\frac{dR_{j,m}^{i,k}}{dt} = & K'_n \sum_{\lambda=0}^1 \sum_{t=0}^P \sum_{P=t+1}^i \sum_{v=0}^{P-t+1} \sum_{P_3=l+3t+2v}^K \sum_{P_4=2v+(1-\lambda)}^m \sum_{e=2t+(1-\lambda)}^{N-m+P_4} [2v+(1-\lambda)] \times \\
& \times \{j-[2v+(1-\lambda)]+2t+(1-\lambda)\} R_{2v+(1-\lambda), P_4}^{2P-[2t+(1-\lambda)], P_3-e} R_{j-[2v+(1-\lambda)]+2t+(1-\lambda), m-P_4+e}^{i-2P, k-P_3} + \\
& + K_n' \sum_{\lambda=0}^1 \sum_{t=0}^P \sum_{P=t+1}^i \sum_{v=0}^{P-t+1} \sum_{\mu=2v+(1-\lambda)}^N \sum_{P_3=l+3t+2v}^{k-(1-\lambda)\mu} \sum_{P_4=2v+(1-\lambda)}^{N-m} [2v+(1-\lambda)] \{j-[2v+ \\
& +(1-\lambda)]+2t+(1-\lambda)\} R_{2v+(1-\lambda), \mu}^{2P-[2t+(1-\lambda)], P_3-e} R_{j-[2v+(1-\lambda)]+2t+(1-\lambda), m+e}^{i-2P, k-P_3-\mu} + \\
& + a_n'' \sum_{v=1}^N \sum_{t=v}^N \sum_{P=v}^N v R_{j+v, k+t}^{i+v, m+P} + a_n' \sum_{v=1}^N \sum_{t=1}^{v-1} \sum_{l=v}^N \sum_{P=0}^{i-j-1} \frac{t}{l^{1/2}} R_{j-v, m+e+P}^{i-v, k-P-e} + \\
& + a_n'' \sum_{t=1}^{j-1} \sum_{v=t}^{m-i+t} R_{j-t, m-v}^{i+t, k+v} - a_n' R_{j,m}^{i,k} \sum_{m=a}^{m+k-1} \frac{1}{m^{1/2}} - \\
& - K_n' j R_{j,m}^{i,k} \sum_{\lambda=0}^1 \sum_{K=1-\lambda}^N \sum_{\mu_3=\frac{2k-1}{2}}^{2k-1} \sum_{t=1-\lambda}^{k+1} \sum_{\mu_4=2t-(1-\lambda)}^N (\mu_3 + \mu_4) R_{2t+(1-\lambda), \mu_4}^{2k+(1-\lambda), \mu_3} - a_n'' l R_{j,m}^{i,k} - \\
& - a_n' j R_{j,m}^{i,k} - K_n' (k+m) R_{j,m}^{i,k} \sum_{\lambda=0}^1 \sum_{k=1}^N \sum_{\mu_3=\frac{6k-(1-\lambda)}{2}}^{6k-(1-\lambda)} \sum_{t=(1-\lambda)}^{k-P+1} \sum_{\mu_4=2t-(1-\lambda)}^{k-P+1} \sum_{N}^N \times (8) \\
& \times [2t-(1-\lambda)] R_{2t-(1-\lambda), \mu_4}^{2k-(1-\lambda), \mu_3} + \\
& + K_n' \sum_{\lambda=0}^1 \sum_{P_t=0}^{i+1-\lambda} \sum_{P_2=\frac{6(P-t)-1}{2}}^m \sum_{t=0}^{P-(1-\lambda)} \sum_{e=2t+(1-\lambda)}^{P_2} (j+2t+1) R_{j+2t+(1-\lambda), k+e}^{i-[2P+(1-\lambda)], m-P_2} \times \\
& \times P_{0,0}^{2P-2t-(1-\lambda), P_2-e},
\end{aligned}$$

где K_n' — константа скорости бимолекулярной реакции спивания (образование ониевого иона); a_n' — константа скорости мономолекулярной реакции образования ониевого иона; a_n'' — константа скорости разрыва (распад ониевого иона)

$$\begin{aligned}
& \sum_{\lambda=0}^1 \sum_{t=0}^P \sum_{P=t+1}^i \sum_{v=0}^{P-t+1} \sum_{P_3=l+3t+2v}^k \sum_{P_4=2v+(1-\lambda)}^m \sum_{e=2t+(1-\lambda)}^{N-m+P_4} [2v+(1+\lambda)] \{j-[2v+ \\
& +(1+\lambda)]+2t+(1-\lambda)\} R_{2v+(1-\lambda), P_4}^{2P-[2t+(1-\lambda)], P_3-e} \times \\
& \times R_{j-[2v+(1-\lambda)]+2t+(1-\lambda), m-P_4+e}^{i-2P, k-P_3} = 2 \sum_{P_4=1}^j \sum_{e=1}^{N-j+P_4} R_{1,P_4}^{0,0} R_{1,j-P_4+e}^{0,0}
\end{aligned}$$

так как

$$2v+(1-\lambda)=1; j-[2v+(1-\lambda)]+2t+(1-\lambda)=1;$$

$$2P-[2t+(1-\lambda)]=0; P_3-e=0; i-2P=0; k-P_3=0$$

$$\sum_{\lambda=0}^1 \sum_{t=0}^P \sum_{P=t+1}^i \sum_{v=0}^{P-t+1} \sum_{\mu=2v+(1-\lambda)}^N \sum_{P_3=l+3t+2v}^{k-(1-\lambda)+\mu} \sum_{P_4=2v+(1-\lambda)}^{N-m} [2v+(1-\lambda)] \times$$

$$\begin{aligned}
& \times \{j - [2v + (1 - \lambda)] + 2t + (1 - \lambda)\} R_{2v+(1-\lambda), \mu}^{2P-[2t+(1-\lambda)]; P_{i-e}} \times \\
& \times R_{j-[2v+(1-\lambda)]+2t+(1-\lambda), m+e}^{i-2P, k-P_3-\mu} = 2 \sum_{\mu_3=1}^N \sum_{\mu_4=1}^{N-j} R_{1, \mu_3}^{0, 0} R_{1, \mu_4}^{0, 0}, \\
& \sum_{\lambda=0}^1 \sum_{P=1-\lambda}^N \sum_{\mu_3=\frac{6k-1}{2}}^N \sum_{t=1-\lambda}^{k+1} \sum_{\mu_4=2t-(1-\lambda)}^N (\mu_3 + \mu_4) R_{2t-(1-\lambda), \mu_4}^{2k-(1-\lambda); \mu_3} = 2 \sum_{\mu_4=1}^N \mu_4 R_{1, \mu_4}^{0, 0}; \\
& (k+m) R_{j, m}^{i, k} \sum_{\lambda=0}^1 \sum_{k=1}^N \sum_{\mu_3=\frac{6k-(1-\lambda)}{2}}^N \sum_{t=1-\lambda}^{k-P+(1-\lambda)} \sum_{\mu_4=2t-(1-\lambda)}^N \times \\
& \times [2t - (1 - \lambda)] R_{2t-(1-\lambda), \mu_4}^{2k-(1-\lambda), \mu_3} = j R_{1, j}^{0, 0} \sum_{\mu_4=1}^N R_{1, \mu_4}^{0, 0}
\end{aligned}$$

Учитывая, что остальные члены нули и

$$\sum_{\mu_4=1}^N R_{1, \mu_4}^{0, 0} = R; \quad \sum_{j=1}^N i R_{1, j}^{0, 0} = R \bar{P},$$

получим

$$\frac{dR_{1, j}^{0, 0}}{dt} = 2K_n' R^2 - 2K_n' j R_{1, j}^{0, 0} R - 2K_n' R_{1, j}^{0, 0} R \cdot \bar{P} - 2K_n' \sum_{e=0}^{j-1} \sum_{i=1}^{j-e} R_{1, e}^{0, 0} R_{1, i}^{0, 0}$$

Переходя от сумм к интегралам при равновесии, получаем следующее выражение:

$$K_n' R^2 - K_n' \int_0^j \int_0^{j-e} R_{1, e}^{0, 0} R_{1, i}^{0, 0} de di - K_n' j R_{1, j}^{0, 0} R - K_n' R_{1, j}^{0, 0} R \bar{P} = 0, \quad (9)$$

решением которого, как показано в [16], является

$$R_{1, j}^{0, 0} = \frac{R}{\bar{P}} e^{-j/\bar{P}}. \quad (10)$$

В системе, помимо линейных молекул, как указывалось, могут образоваться и моноциклические молекулы. Тогда с учетом распределения линейных молекул по формуле (3) уравнение (8) аналогичным образом преобразуется в систему уравнений

$$\begin{aligned}
\frac{dR_{0, 0}^{0, k}}{dt} &= \frac{\alpha_n'}{k^{3/2}} \sum_{e=\alpha}^{N-k} R_{0, k+e}^{0, 0} - 2K_n' k R_{0, 0}^{0, k} \sum_{\mu_4=1}^N R_{0, \mu_4}^{0, 0}; \\
\frac{dR_{1, k}^{0, 0}}{dt} &= \alpha_n' \sum_{e=\alpha}^{N-k} R_{0, k+e}^{0, 0} \frac{1}{e^{3/2}} + 2K_n' \sum_{m=\alpha}^{k-1} R_{1, k-m}^{0, 0} m R_{0, 0}^{0, m} - \\
&- 2K_n' R_{1, k}^{0, 0} \sum_{\mu_3=\alpha}^N \mu_3 R_{0, 0}^{0, \mu_3} - \alpha_n' R_{1, k}^{0, 0} \sum_{e=\alpha}^{k-1} \frac{1}{e^{3/2}} + 2K_n' R^2 - \\
&- 2K_n' \sum_{l=1}^j \sum_{i=1}^{i-e} R_{1, e}^{0, 0} R_{1, i}^{0, 0} - 2K_n' R_{1, k}^{0, 0} \sum_{\mu_4=1}^N \mu_4 R_{1, \mu_4}^{0, 0} - 2K_n' k R_{1, k}^{0, 0} \sum_{\mu_4=1}^N R_{1, \mu_4}^{0, 0}.
\end{aligned}$$

Решением системы (11) является

$$\begin{aligned} R_{0,0}^{0,k} &= \frac{a_n'}{2K_n'} \frac{1}{K_{j/2}^{s/2}} e^{-k/P}, \\ R_{1,k}^{0,0} &= \frac{R}{\bar{P}} e^{-k/P}. \end{aligned} \quad (12)$$

Как указывалось выше, особый интерес представляет МВР «мертвого» полимера, образованного из равновесного спицового и разветвленного промежуточного «живого» полимера.

Нахождение распределения мертвого полимера, образующегося из $R_{j,m}^{i,k}$, аналогично задаче Куна [18]. Доля линейных молекул r_e^n , образовавшихся из произвольно выбранной n -промежуточной молекулы $R_{j,m}^{i,k}$, будет равна вероятности обнаружения $e - 1$ стабильных связей и одной лабильной связи

$$r_e^n = \frac{3i}{2(k+m)+i} \left(1 - \frac{3i}{2(k+m)+i} \right)^{e-1}.$$

Покажем, что указанное выражение легко преобразуется в (3). Поскольку

$$\frac{j}{2(k+m)+i} \ll 1 \text{ и } 2(k+m) \gg i, \text{ то}$$

$$r_e^n = \frac{R_e^n}{R_{-n}} = \frac{3i+j}{2(k+m)} \left(1 - \frac{3i+j}{2(k+m)} \right)^{e-1}$$

или

$$R_e^n = \frac{R_n}{\bar{P}_n} \left(1 - \frac{1}{\bar{P}_n} \right)^{e-1},$$

где \bar{P}_n — среднечисловая степень полимеризации линейной макромолекулы, образовавшейся при разрушении n -спицовой или разветвленной молекулы.

С учетом $P_n \gg 1$ очевидно, что распределение молекул для системы в целом будет

$$R_e = \frac{R}{\bar{P}} e^{-l/\bar{P}}, \quad (13)$$

где \bar{P} — средняя степень полимеризации линейных молекул в системе, что тождественно с (3).

Таким образом, при любых соотношениях констант скоростей актов спшивания и разрыва МВР мертвого линейного полимера описывается распределением (3), которое, как и следовало ожидать, является универсальным в подобных процессах.

Оценить количество моноциклов и линейных макромолекул, образовавшихся из одной промежуточной молекулы, пока не представляется возможным, так как каждой промежуточной молекуле соответствуют разные конфигурации, а для разных конфигураций с данными i, j, k, m соответствуют различные количества линейных сегментов и моноциклов.

Экспериментальной проверкой полученных соотношений могут служить сделанные ранее опыты по исследованию МВР мертвого полимера, образованного при разрушении равновесной живой сетки [19], полученной при катионной полимеризации тетрагидрофурана при 20 и 50°.

МВР характеризовали отношением M_w/M_n . Бесовой молекулярный вес определяли методом светорассеяния, а числовой — методами осмометрии и збуллиоскопии. Методика синтеза полимера и определения молекулярных

весов, а также приведенные ниже результаты описаны в работе [19]. Результаты опытов приведены ниже.

	$T = 20^\circ$	$T = 50^\circ$
\bar{M}_w	300 000	22 000
\bar{M}_n	15 000	11 000
\bar{M}_w/\bar{M}_n	2	2

Как видно, при обеих исследованных температурах $\bar{M}_w/\bar{M}_n = 2$, что свидетельствует о наиболее вероятном распределении «мертвых» макромолекул при равновесии в соответствии с рассмотренной выше теорией.

Отметим, что указанный экспериментальный факт свидетельствует также о том, что при разрушении сетки из политетраметиленоксидных цепей образуются, в основном, лишь линейные макромолекулы, моноциклы, составляют, по-видимому, лишь незначительную часть. Аналогичный вывод сделан также в [20].

Выводы

1. Рассмотрено молекулярновесовое распределение при реакции передачи цепи с разрывом, протекающей через стадию образования ониевых ионов с последующим их распадом.

2. Получены соотношения между параметрами сетки (числом узлов и хвостов) с учетом различных возможных конфигураций сетки.

3. Показано, что независимо от соотношения констант скоростей образования ониевого иона и его распада МВР «мертвого» полимера является наиболее вероятным.

4. Полученные в работе выводы о молекулярновесовом распределении при обменном взаимодействии полимерных цепей по механизму передачи цепи с разрывом находятся в хорошем соответствии с известными ранее экспериментальными данными о молекулярновесовом распределении политетраметиленоксида, полученного при катионной полимеризации тетрагидрофурана.

Филиал института химической физики
АН СССР

Поступила в редакцию
8 I 1968

ЛИТЕРАТУРА

- Н. С. Е николоп ян, В. И. Ир жак, Б. А. Розенберг, Успехи химии, 35, 714, 1966.
- Б. А. Розенберг, Е. Б. Людвиг, А. Р. Гантмахер, С. С. Медведев, Высокомолек. соед., 6, 2035, 1965.
- Б. В. Д ерягин, Исследования в области поверхностных сил, Сб. докладов на второй конференции по поверхностным силам, изд-во «Наука», 1964, стр. 3.
- Б. В. Д ерягин, Н. В. Чураев, Н. Н. Фокин, М. В. Талаев, И. Г. Ерошова, Изв. АН СССР, серия химия, 1967, 2178.
- Б. В. Д ерягин, З. М. Зорин, Докл. АН СССР, 98, 93, 1954, Ж. физ. химии, 29, 1755, 1940, 1955.
- Б. В. Д ерягин, В. В. Карасев, Докл. АН СССР, 62, 761, 1948.
- Б. В. Д ерягин, В. В. Карасев, Коллоидн. ж., 15, 365, 1953.
- Б. В. Д ерягин, В. В. Карасев, Е. Н. Е фремова, Коллоидн. ж., 24, 471, 1962.
- Т. Л. Михневич, В. Т. За рем ба, Коллоидн. ж. 24, 478, 1962.
- И. И. Федякин, Докл. АН СССР, 138, 1389, 1961.
- И. И. Федякин, Исследования в области поверхностных сил, Сб. докладов на второй конференции по поверхностным силам, изд-во «Наука», 1964, стр. 136.
- В. В. Та расов, Стеклообразное состояние, Труды IV Всесоюзного совещания, изд-во «Наука», 1965, стр. 23.
- В. В. Та расов, Т. М. Бартенев, А. С. Е фремова, В. А. Ротобильская, Стеклообразное состояние, Труды IV Всесоюзного совещания, изд-во «Наука», 1965.
- Э. М. Надгорный, Ю. А. Оси пьян, Н. Д. Бергас, Б. М. Розенберг, Успехи физич. наук, 67, 635, 1959.

15. Структурные превращения в стеклах при повышенных температурах, изд-во «Наука», 1965.
 16. В. В. Иванов, А. А. Шагинян, Н. С. Ениколопян, Докл. АН СССР, 161, 154, 1965.
 17. Ал. Ал. Берлин, В. В. Иванов, Н. С. Ениколопян, Высокомолек. соед., 89, 61, 1967.
 18. W. Kuhn, Berichte, 63, 1503, 1930.
 19. И. В. Макледова, И. В. Эпельбаум, Б. А. Розенберг, Е. Б. Людвиг, Высокомолек. соед., 7, 70, 1965.
 20. P. Dreyfuss, M. Dreyfuss. Advances Polymer Sci, 4, 528, 1967.
-

**MOLECULAR WEIGHT DISTRIBUTION AT EXCHANGE REACTIONS
OF POLYMER CHAINS ON MECHANISM OF CHAIN TRANSFER
WITH SCISSION**

S. P. Davtyan, B. A. Rozenberg, A. A. Shaginyan, N. S. Enikolopyan

Summary

Molecular weight distribution in presence of exchange reactions of macromolecules on chain transfer with scission proceeding on two stages (rising of polymeric onium ions and their decomposition) has been considered. Kinetic equation accounting for variation of concentration of tridimensional macromolecules in time has been formulated and particular solvations of the equation have been obtained. Molecular weight distribution of the «dead» linear polymer is the most probable. Literature experimental data are in good agreement with the dependences derived.