

УДК 541 (64+24):539.199

**МОЛЕКУЛЯРНО-МАССОВОЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ПРОДУКТОВ
РАДИКАЛЬНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ, ИНИЦИИРОВАННОЙ
ПОЛИФУНКЦИОНАЛЬНЫМИ ИНИЦИATORAMI**

C. И. Кучанов, Н. Г. Иванова, С. С. Иванчев

Впервые предложен метод, позволяющий, исходя из кинетических параметров процесса и данных о термической устойчивости инициаторов, количественно оценить ММР, изменение коэффициента полидисперсности и среднечисленной молекулярной массы продуктов радикальной полимеризации, инициированной полифункциональными инициаторами, содержащими одинаковые по термоустойчивости и независимо разлагающиеся перекисные группы. Метод применим не только к перекисным, но и к любым функциональным радикалообразующим группам, если они реагируют независимо и одинаково по термоустойчивости.

В ряде работ показано, что при радикальной полимеризации, инициированной полифункциональными инициаторами, и в частности олигомерными перекисными соединениями различного типа, получаются полимеры с высокой молекулярной массой при высоких концентрациях инициатора и соответственно больших скоростях инициирования [1–4]. ММ полимера в таких системах значительно возрастает с увеличением глубины превращения и зависит от типа полифункциональной перекиси, количества перекисных групп в ее молекуле (функциональности) [5, 6]. Инициаторы такого типа перспективны не только с точки зрения возможности увеличения производительности полимеризационных процессов, но также и в тех случаях, когда получение высокомолекулярных продуктов при радикальной полимеризации не представляется возможным.

Нами предпринята попытка количественного расчета ММР полимера, образующегося в системе, содержащей полиинициаторы с одинаковыми по термоустойчивости и независимо разлагающимися перекисными группами. Математическое моделирование такого полимеризационного процесса предпринимается впервые, и, хотя речь будет идти о перекисных группах, предлагаемый подход применим к любым функциональным группам при условии, что они реагируют независимо и одинаково по термоустойчивости.

Основная особенность механизма полимеризации в присутствии таких инициаторов заключается в образовании в процессе полимеризации макромолекул, содержащих в основной цепи перекисные группы, которые в дальнейшем вновь превращаются в макrorадикалы, способные к продолжению полимеризации [7–9].

Структура макромолекул, образующихся в ходе радикальной полимеризации под действием олигомерных или полимерных инициаторов, имеет сложный характер. Из рис. 1, на котором схематически представлена эта структура, видно, что макромолекулы состоят из некоторого числа элементарных полимерных цепей, разделенных между собой перекисными кластерами. Под кластерами длиной n мы будем в дальнейшем подразумевать последовательность из n перекисных групп, ограниченную либо двумя элементарными цепями (закрытые кластеры), либо элементарной

цепью и концом макромолекулы (полуоткрытые кластеры). В случае, когда эффективность инициирования $f=1$, каждый кластер состоит только из одного перекисного блока. Если же $f<1$, то кластеры могут содержать несколько перекисных блоков, разделенных друг от друга фрагментами, образующимися при рекомбинации в «клетке» первичных радикалов в результате неэффективных актов распада перекисных групп. В случае применения обычных инициаторов с одной перекисной группой, все макромолекулы будут состоять только из одной элементарной цепи и не будут содержать кластеров. При использовании инициаторов с количеством перекисных групп в молекуле, большим единицы, полимерная молекула может состоять из произвольного числа элементарных цепей, разделенных между собой кластерами. Количество этих цепей в макромолекуле

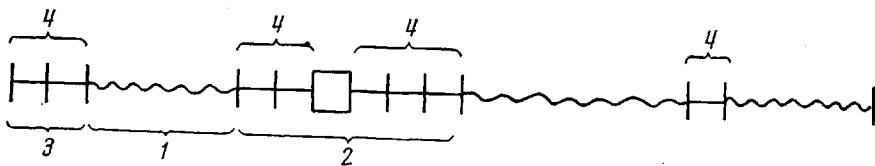


Рис. 1. Схема строения макромолекул полимера, образующейся в ходе полимеризации под действием полиперокси:

1 — элементарная полимерная цепь; 2 и 3 — закрытый и полуоткрытый кластеры;
4 — перекисные блоки

m , так же как и длина макромолекулы L , являются случайными величинами, характеризуемыми своими функциями распределения. Если пренебречь вкладом в ММ макромолекул от перекисных кластеров, то распределение ММР полимера будет описываться суперпозицией распределений случайных величин m и L .

Обозначим через $P_m(t)$ концентрацию макромолекул, содержащих m элементарных цепей в момент времени t , а через $W_m(L)dL$ — вероятность того, что макромолекула, состоящая из m таких цепей, имеет длину в интервале $L-L+dL$. Тогда для функции ММР продуктов полимеризации можно написать следующую формулу:

$$F(L, t) = \sum_{m=1}^{\infty} P_m(t) W_m(L) \quad (1)$$

Следует подчеркнуть, что эта формула справедлива только для случая, когда обрыв кинетических цепей идет только по механизму соединения радикалов. Результаты, относящиеся к более общему случаю, с учетом реакции диспропорционирования, будут приведены ниже. В целях упрощения дальнейших расчетов следует с помощью преобразования Лапласа перейти от распределения $F(L, t)$ к его характеристической функции G

$$G(p, t) = \int_0^{\infty} e^{-pL} F(L, t) dL = \sum_{m=1}^{\infty} P_m(t) \int_0^{\infty} e^{-pL} W_m(L) dL, \quad (2)$$

эквивалентной ММР, но более удобной для вычисления его статистических моментов [10]. Далее воспользуемся имеющейся в теории вероятностей теоремой [11], согласно которой характеристическая функция от распределения суммы нескольких независимых случайных величин равняется произведению характеристических функций от распределения каждого из слагаемых. В нашем случае полная длина макромолекулы слагается из суммы независимых случайных величин l — длии, составляющих эту макромолекулу элементарных цепей, и поэтому указанная теорема применима. Если $\phi(l)$ — функция распределения по длинам элементарных цепей,

а $g(p)$ – соответствующая этому распределению характеристическая функция, то формула (2), с учетом указанного выше, принимает вид

$$G(p, t) = \sum_{m=1}^{\infty} P_m(t) g^m(p) = \sum_{m=1}^{\infty} P_m(t) \left[\int_0^{\infty} e^{-pl} \varphi(l) dl \right]^m \quad (3)$$

Таким образом, задача расчета ММР полимерных молекул разбивается на две и сводится к независимому вычислению величин g и P_m . Что касается первой из них, то она никак не связана со спецификой процесса, вносимой использованием полиинициаторов, и определяется исключительно характером реакций роста и обрыва кинетических цепей. Легко заметить, что распределение по длинам элементарных полимерных цепей совпадает с известным из литературы [12] ММР макромолекул, получаемых в ходе полимеризации с участием монофункциональных инициаторов. Воспользовавшись этим обстоятельством, приведем выражение для g

$$g(p) = \int_0^{\infty} e^{-pl} \frac{l}{(\bar{l})^2} e^{-l/\bar{l}} dl = \frac{1}{(1+p\bar{l})^2}, \quad (4)$$

где $\bar{l} = k_p M / k_o R$ – средняя длина кинетических цепей, k_p и k_o – константы скоростей реакций роста и обрыва рекомбинацией, а M и R концентрации мономера и радикалов в системе.

Следует отметить, что формула (4) верна только при неизменных условиях процесса, когда \bar{l} не зависит от времени (например, при малых конверсиях). Если же по мере полимеризации становится существенным расход мономера или инициатора, то величина \bar{l} меняется с конверсией и вместо функции g в формуле (3) нужно пользоваться ее усредненным значением

$$\langle g(p) \rangle = \int_0^t \frac{I(t') dt'}{[1+p\bar{l}(t')]^2} / \int_0^t I(t') dt', \quad (5)$$

где $I(t)$ – скорость инициирования. Здесь и далее угловые скобки означают усреднение стоящей внутри их величины по распределению времени образования элементарных цепей.

Вторая, более сложная задача, возникающая при расчете ММР, заключается в вычислении распределения P_m макромолекул по числу входящих в них элементарных цепей m . Специфика рассматриваемого процесса заключается в том, что макромолекулы, содержащие кластеры, могут подвергаться деструкции вследствие распада какой-либо перекисной группы, входящей в состав одного из этих кластеров. Образующиеся в ходе подобных распадов радикалы, присоединяя мономер, растут до тех пор, пока не произойдет обрыв кинетической цепи в результате их соединения.

Если обозначить концентрацию радикалов, содержащих m элементарных цепей, через R_m , а концентрацию инициатора через P_0 , то система кинетических уравнений, описывающая рассматриваемый процесс, записывается в следующем виде:

$$dP_m/dt = -[2\lambda_1 + (m-1)\lambda_2]P_m + \frac{k_0}{2} \sum_{i=0}^{m-1} R_i R_{m-i-1}, \quad P_m(0) = 0, \quad \text{при } m \geq 1 \quad (6)$$

$$dP_0/dt = -\lambda_0 P_0, \quad P_0(0) = P_0^0 \quad (7)$$

$$dR_m/dt = 2\lambda_1 P_m + 2\lambda_2 \sum_{i=m+1}^{\infty} P_i - k_0 R_m \sum_{i=0}^{\infty} R_i, \quad R_m(0) = 0, \quad \text{при } m \geq 1 \quad (8)$$

$$dR_0/dt = 2\lambda_0 P_0 + 2\lambda_1 \sum_{i=1}^{\infty} P_i - k_0 R_0 \sum_{i=0}^{\infty} R_i, \quad R_0(0) = 0 \quad (9)$$

Коэффициенты λ_0 , λ_1 , λ_2 входящие в уравнения (6) – (9), равны вероятностям эффективного распада в единицу времени открытых кластеров, т. е. молекул инициатора, полуоткрытых и закрытых кластеров соответственно. Эти коэффициенты пропорциональны средней длине соответствующих кластеров \bar{n}_0 , \bar{n}_1 , \bar{n}_2 и произведению константы скорости распада перекисной группы k на эффективность инициирования f

$$\lambda_0 = fk\bar{n}_0, \quad \lambda_1 = fk\bar{n}_1, \quad \lambda_2 = fk\bar{n}_2 \quad (10)$$

Так как распад кластеров является независимым от полимеризации процессом, то задача об их распределении по числу перекисных групп может быть решена отдельно. Ее решение, найденное нами при произвольном начальном распределении молекул инициатора по числу в них перекисных групп, имеет следующий вид:

$$\begin{aligned} \bar{n}_0(\tau) &= \frac{\sum_j \alpha_j e^{-\tau} (1-f+fe^{-\tau})^{j-1}}{\sum \alpha_j (1-f+fe^{-\tau})^j} \\ \bar{n}_1(\tau) &= \frac{\sum \alpha_j e^{-\tau} \{1 - (1-f+fe^{-\tau})^j - j f (1-e^{-\tau}) (1-f+fe^{-\tau})^{j-1}\}}{f (1-e^{-\tau}) \sum \alpha_j \{1 - (1-f+fe^{-\tau})^j\}} \\ \bar{n}_2(\tau) &= \frac{\sum \alpha_j e^{-\tau} \{j f (1-e^{-\tau}) [1 + (1-f+fe^{-\tau})^{j-1}] - 2 [1 - (1-f+fe^{-\tau})^j]\}}{f (1-e^{-\tau}) \sum \alpha_j \{j f (1-e^{-\tau}) - 1 + (1-f+fe^{-\tau})^j\}}, \end{aligned} \quad (11)$$

где α_j – начальная доля молекул инициатора с j -перекисными группами и $\tau = kt$ – безразмерное время. В случае обычных монофункциональных инициаторов (когда $\alpha_1 = 1$, а все остальные $\alpha_j = 0$) формулы (10), (11) приводят к естественному результату – $\lambda_1 = \lambda_2 = 0$, $\lambda_0 = kf$. При этом, как следует из уравнения (8), концентрация всех радикалов с $m \geq 1$ будет равна нулю, что приводит, согласно формуле (6), к обращению в ноль всех P_m за исключением P_1 . В этом случае общая система (6) – (9) сводится к трем уравнениям для инициатора P_0 , радикалов R_0 и неактивных полимерных цепей P_1 . Эти уравнения хорошо известны в теории радикальной полимеризации [12].

В процессах с участием полифункциональных инициаторов, где λ_1 и λ_2 отличны от нуля, возникает необходимость в решении полной цепочки дифференциальных уравнений (6) – (9), для чего удобно ввести производящие функции

$$U(x, \tau) = \sum_{m=1}^{\infty} P_m(\tau) x^m, \quad V(x, \tau) = \sum_{m=0}^{\infty} R_m(\tau) x^m \quad (12)$$

Зная U и V по формулам

$$P = \sum_{m=1}^{\infty} P_m = U(1, \tau), \quad R = \sum_{m=0}^{\infty} R_m = V(1, \tau) \quad (13)$$

можно легко вычислить полные концентрации радикалов R и полимерных молекул P . Умножая почленно уравнения (6) – (9) на x^m и суммируя их, с учетом уравнений (12), (13) получим следующую пару уравнений для производящих функций

$$\partial U / \partial \tau = -2f\bar{n}_1 U - f\bar{n}_2 \left(x \frac{\partial U}{\partial x} - U \right) + \frac{k_0}{2k} x V^2 \quad (14)$$

$$\frac{\partial V}{\partial \tau} = 2f\bar{n}_0P_0 + 2f\bar{n}_1P + 2f\bar{n}_1U + \frac{2f\bar{n}_2(xP-U)}{1-x} - \frac{k_0}{k}RV \quad (15)$$

Воспользовавшись, как это обычно делается при расчетах концентраций радикалов [12], принципом стационарного состояния, можно привести нулю правую часть уравнения (15) и после исключения V свести систему (14)–(15) к одному дифференциальному уравнению для функции U , решение которого

$$U = P \frac{(1-\rho)x}{1-\rho x}, \quad \rho = 1 - \frac{\sum \alpha_j [1 - (1-f+fe^{-\tau})^j]}{f(1-e^{-\tau}) \sum j \alpha_j}, \quad (16)$$

где $P = P_0^0 \left\{ 1 - \sum_{j=1}^{\infty} \alpha_j (1-f+fe^{-\tau})^j \right\}$ – суммарная концентрация молекул полимера.

Выражение (16) позволяет найти характеристическую функцию ММР $G(p, \tau)$. Для этого, как следует из уравнений (3) и (12), достаточно в $U(x, \tau)$ вместо переменной x подставить функцию $g(p)$, а точнее ее усредненное значение $\langle g(p) \rangle$.

Статистические моменты ММР, а следовательно, и среднечисленная P_n и средневесовая P_w степени полимеризации, а также коэффициент полидисперсности $K = P_w/P_n$ легко выражаются через значения характеристической функции и ее производных в точке $p=0$ [10].

$$P_n = -\frac{G_p(0, \tau)}{G(0, \tau)} = 2\langle \bar{l} \rangle \frac{U_x(1, \tau)}{U(1, \tau)} = 2\langle \bar{l} \rangle (1-\rho)^{-1} = P_n' (1-\rho)^{-1} \quad (17)$$

$$P_w = -\frac{G_{pp}(0, \tau)}{G_p(1, \tau)} = 2\langle \bar{l} \rangle \frac{U_{xx}(1, \tau)}{U_x(1, \tau)} + 3 \frac{\langle \bar{l}^2 \rangle}{\langle \bar{l} \rangle} = 2\langle \bar{l} \rangle \frac{\rho}{1-\rho} + 3 \frac{\langle \bar{l}^2 \rangle}{\langle \bar{l} \rangle} \quad (18)$$

$$K = 1,5 \langle \bar{l}^2 \rangle \langle \bar{l} \rangle^{-2} (1-\rho) + 2\rho = K' (1-\rho) + 2\rho, \quad (19)$$

где P_n' и K' соответствуют полимеризации в аналогичных условиях, но под действием инициатора с той же концентрацией перекисных групп $c_{\text{игр}} = P_0^0 \bar{n}_0(0)$.

Формулы (17), (19) показывают, что P_n и K возрастают от P_n' и K' до некоторых своих предельных значений, зависящих от вида полиперекиси α и эффективности инициирования f .

Проиллюстрируем полученные выше общие соотношения на примерах двух процессов полимеризации под действием полиинициаторов со следующими распределениями их молекул по числу перекисных групп:

$$a) \alpha_2 = 1, \alpha_j = 0 \text{ при } j \neq 2; \quad b) \alpha_j = \alpha (1-\alpha)^{j-1} \quad (20)$$

Используя уравнение (16), найдем, исходя из выражений (17)–(19) характеристики P_n и K

$$a) \frac{P_n}{P_n'} = 1 + \frac{f(1-e^{-\tau})}{2-f+fe^{-\tau}}; \quad K = K' + (2-K') \frac{f(1-e^{-\tau})}{2} \quad (21)$$

$$b) \frac{P_n}{P_n'} = 1 + \frac{f(1-\alpha)(1-e^{-\tau})}{\alpha}; \quad K = K' + (2-K') \frac{f(1-\alpha)(1-e^{-\tau})}{1-(1-\alpha)(1-f+fe^{-\tau})}$$

Если до сих пор считалось, что обрыв кинетических цепей осуществляется только путем рекомбинации, то теперь рассмотрим более общий случай с учетом возможности такого обрыва по механизму диспропорционирования. Пусть константа скорости последней реакции k_0' тогда, очевидно, что доля всех радикалов, равная $\lambda = k_0'/(k_0 + k_0')$ будет гибнуть диспропорционированием, в то время как доля $1-\lambda = k_0/(k_0 + k_0')$ – рекомбинацией. Теперь будем различать макромолекулы не только по числу внутренних

элементарных цепей m , но и по числу i крайних цепей, которые образуются по механизму диспропорционирования радикалов. Если $P_{mi}(t)$ — концентрация таких молекул в момент времени t , то аналогом формулы (3) будет соотношение

$$G(p, t) = \sum_{m=0}^{\infty} \sum_{i=0}^2 P_{mi}(t) g^m(p) g_i^i(p), \quad (22)$$

в котором $g(p)$ определяется формулой (4), а характеристическая функция для распределения по длинам указанных выше крайних цепей будет равна

$$g_i(p) = \int_0^{\infty} e^{-pl} l^{-i} e^{-l/l} dl = (1+pl)^{-i} \quad (23)$$

Для концентраций P_{mi} можно написать систему кинетических уравнений, аналогичных (6)–(9), решение которой следует искать, вводя, как и ранее, производящую функцию

$$U(x, y, \tau) = \sum_{m=0}^{\infty} \sum_{i=0}^2 P_{mi}(\tau) x^m y^i, \quad (24)$$

дифференциальное уравнение для которой является обобщением уравнения, получающегося из системы (14)–(15). Решение этого уравнения имеет вид

$$U(x, y, \tau) = P_0^0 \left[1 - \sum_{j=1}^{\infty} \alpha_j (1-f+fe^{-\tau})^j \right] \frac{1-\rho}{\rho} \left\{ \frac{[1+\lambda\rho(1-\rho)^{-1}y]^2}{1-(1-\lambda)\rho x} - 1 \right\} \quad (25)$$

Значение параметра ρ определяется так же, как и в формуле (16), в которую соотношение (25) переходит при $\lambda=0$. Вычисляя соответствующие производные, легко, исходя из уравнения (25), получить обобщение формул (17)–(19) с учетом реакции диспропорционирования

$$P_n = \frac{P_n'(\lambda+1)}{\lambda+1-\rho} = \frac{2\langle l \rangle}{\lambda+1-\rho} \quad (26)$$

$$K = K' \frac{(\lambda+1-\rho)}{\lambda+1} + \frac{\rho(2-\lambda)^2(\lambda+1-\rho)}{2(1-\rho+\lambda\rho)}; \quad K' = \frac{(\lambda+1)(3-\lambda)}{2} \frac{\langle l^2 \rangle}{\langle l \rangle^2} \quad (27)$$

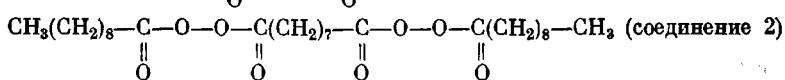
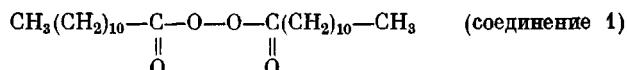
Из соотношений (25), (4) и (22), (23) можно получить при $\langle l^2 \rangle = \langle l \rangle^2 = l^2$ следующее выражение для ММР.

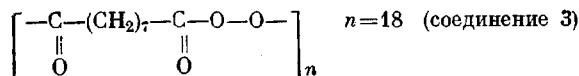
$$F(\xi) = P \frac{(1-b^2)}{2b(a^2+b^2+2a)} \{ (a+b)^2 e^{-\xi(1-b)} - (a-b)^2 e^{-\xi(1+b)} \}, \quad (28)$$

где

$$a = \lambda\rho(1-\rho)^{-1}, \quad b = \sqrt{(1-\lambda)\rho}, \quad \xi = L/l$$

Теоретические расчеты сопоставлены нами с экспериментальными данными, полученными при изучении полимеров, образовавшихся в условиях, максимально приближенных к модельным. С этой целью проведена полимеризация стирола в массе в присутствии следующих перекисных соединений:





Перекисные соединения получены по известным методикам [2, 3, 5]; содержание активного кислорода, определенное иодометрически, 98–99%. Кинетические параметры полимеризационного процесса приведены в табл. 1.

Условия полимеризации были подобраны таким образом, чтобы концентрация перекисных групп сг^0 в полимеризационной системе была одинаковой, независимо от типа применяемого инициатора; это обеспечивало совпадение значений скоростей инициирования (при данной температуре) в пределах ошибки эксперимента. Концентрацию инициатора и температуру процесса выбирали так, чтобы по возможности исключить протекание побочных реакций.

Образующиеся полимеры выделяли высаджением в этиловый спирт и сушили при комнатной температуре в вакууме до постоянного веса. У выделенных образцов методами осмометрии, светорассеяния и вискозиметрии определяли среднечисленную \bar{M}_n , средневесовую \bar{M}_w и средневязкостную \bar{M}_v молекулярные массы. Для расчетов были использованы опубликованные в литературе [3, 13–15] значения констант распада и эффективностей инициирования используемых перекисей (табл. 2).

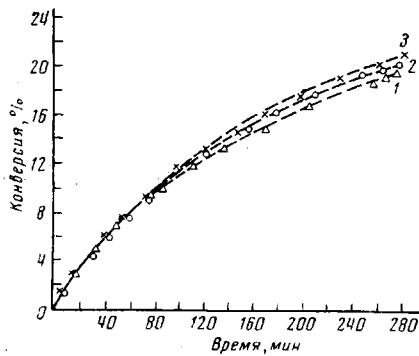


Рис. 2. Кинетические кривые полимеризации стирола при 80° и концентрации перекисных групп 0,0025 моль/л при инициировании моно- (1), ди- (2) и полиперекисями (3)

перекисных групп в молекуле инициатора и почти одинаковы для моно-, ди- и полиперекиси. Кроме того, для всех трех указанных перекисей, согласно рис. 2, кинетические кривые совпадают в области конверсий $\leq 20\%$ в пре-

делях ошибки эксперимента, хотя молекулярные массы получаемых полимеров, представленные в табл. 2, могут при этом отличаться для инициирования перекисями различной функциональности в несколько раз. Приведенные экспериментальные данные указывают на отсутствие заметной зависимости от молекулярной массы полимера констант всех элементарных реакций в исследуемой области изменения конверсии рассматриваемого процесса.

Экспериментальные данные, представленные в табл. 2, подтверждают выводы теории о возрастании молекулярной массы полимера в ходе про-

Таблица 1

Кинетические параметры полимеризации стирола, инициированной соединениями 1–3

Соединение	$C_{\text{ИГ}}^0$, моль/л	$w_{\text{п}} \cdot 10^4$ (моль/л·сек)		$I \cdot 10^6$ (моль/л·сек)	
		70	80	70	80
1	0,025	2,4	—	1,2	—
	0,0025	—	2,4	—	0,9
2	0,025	2,5	—	1,3	—
	0,0025	—	2,4	—	0,9
3	0,025	2,4	—	1,2	—
	0,0025	—	2,4	—	0,9

делах ошибки эксперимента, хотя молекулярные массы получаемых полимеров, представленные в табл. 2, могут при этом отличаться для инициирования перекисями различной функциональности в несколько раз. Приведенные экспериментальные данные указывают на отсутствие заметной зависимости от молекулярной массы полимера констант всех элементарных реакций в исследуемой области изменения конверсии рассматриваемого процесса.

Экспериментальные данные, представленные в табл. 2, подтверждают выводы теории о возрастании молекулярной массы полимера в ходе про-

Таблица 2

Результаты исследования образцов ПС

Соединение	Время полимеризации, мин.	Глубина конверсии, %	$T = 70^\circ \text{ C}$								$T = 80^\circ \text{ C}$			
							K	P_n/P'_n			P_n/P'_n			
			$\bar{M}_n \cdot 10^{-3}$	$\bar{M}_w \cdot 10^{-3}$	$\bar{M}_v \cdot 10^{-3}$	рассчитано		определено по значению	\bar{M}_n	\bar{M}_w	\bar{M}_v	$\bar{M}_v \cdot 10^{-3}$	рассчитано	определено по \bar{M}_v
1	60	10	70	100	100	1,5		—	—	—	—	140	—	—
	280	20	—	—	—	—		—	—	—	—	204	—	—
2	60	10	80	102	101	1,3	1,03	1,14	1,02	1,01	1,01	148	1,07	1,06
	280	20	—	—	—	—	—	—	—	—	—	295	1,14	1,44
3	60	10	102	175	167	1,7	1,60	1,43	1,75	1,67	1,67	560	2,54	4,00
	280	20	—	—	—	—	—	—	—	—	—	850	4,30	4,47

цесса с участием полиперекисей и тем сильнее, чем больше функциональность молекул инициатора. Учитывая точность эксперимента, количественное совпадение теоретических и экспериментальных результатов, приведенных в табл. 2, можно считать удовлетворительным. Исследование методом гель-хроматографии продуктов полимеризации с учетом рассматриваемых в данной работе перекисей показало, что в соответствии с теорией во всех случаях полимеры имеют кривую ММР только с одним максимумом.

Охтинское научно-производственное
объединение «Пластполимер»

Поступила в редакцию
20 XI 1975

ЛИТЕРАТУРА

1. Н. С. Цветков, Диссертация, 1972.
2. Р. Ф. Марковская, Диссертация, 1969.
3. С. Г. Еригова, Диссертация, 1969.
4. Ю. Л. Жеребин, Диссертация, 1972.
5. Н. С. Цветков, Е. С. Белецкая, Укр. химич. ж., 33, 380, 1967.
6. Н. С. Цветков, Р. Ф. Марковская, Высокомолек. соед., A16, 1936, 1974.
7. В. В. Коршак, С. В. Рогожин, Т. А. Макарова, Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1958, 1482.
8. H. A. Shan, F. Leonard, A. V. Tobolsky, J. Polymer Sci., 7, 537, 1951.
9. Н. С. Цветков, Р. Ф. Марковская, Высокомолек. соед., 7, 169, 1965.
10. С. И. Кучанов, Л. М. Письмен, Высокомолек. соед., A13, 2035, 1971.
11. Б. В. Гнеденко, Курс теории вероятностей, «Наука», 1965, стр. 225.
12. Х. С. Багдасарьян, Теория радикальной полимеризации, «Наука», 1966.
13. В. Л. Антоновский, Л. Д. Безбородова, Ж. физ. химии, 42, 351, 1968.
14. В. И. Галибей, Диссертация, 1965.
15. С. С. Иванчев, Л. В. Скубилина, Е. Т. Денисов, Высокомолек. соед., B9, 706, 1967.