

УДК 541(64+24)

**РАСЧЕТ И АНАЛИЗ РАСПРЕДЕЛЕНИЙ ПО МОЛЕКУЛЯРНЫМ
МАССАМ С УЧЕТОМ ПЕРЕДАЧИ ЦЕПИ НА ПОЛИМЕР
В ПРОЦЕССАХ ГОМОГЕННОЙ РАДИКАЛЬНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ**

Гутин Б. Л.

Предложен вывод статистической функции ММР с учетом межмолекулярной передачи цепи на полимер в процессах радикальной полимеризации. При выводе такой функции полимерная молекула представляется в виде «дерева». Получены формулы для расчета ММР разветвленных полимеров, причем для случая обрыва только диспропорционированием функция распределения получена в явном виде через стандартные функции. Показана взаимосвязь между ММР линейных и разветвленных полимеров.

Для исследования ММР в процессах радикальной полимеризации с передачей цепи на полимерную молекулу были предложены различные выводы законов распределения, которые реализуются двумя методами — кинетическим и статистическим [1, 2].

В основе кинетического метода лежит сведение бесконечной системы уравнений относительно концентраций полимерных молекул, имеющих соответствующие признаки (например, степень полимеризации r и количество активных центров n), к конечной системе уравнений относительно моментов концентрационного распределения полимерных молекул по их признакам с помощью производящих функций.

Наиболее полно кинетический метод расчета ММР изложен в работе [3], где учитывается возможность существования полирадикалов. Полимерную молекулу характеризовали двумя признаками: степенью полимеризации r и количеством активных центров n .

Авторы не рассматривали такой важный параметр распределения, как количество узлов длинноцепных ветвлений в полимерной молекуле, во многом определяющий свойства полимера.

Целесообразно характеризовать полимерную молекулу тремя признаками: степенью полимеризации r , количеством активных центров n и количеством узлов длинноцепных ветвлений в молекуле b .

Обозначим концентрацию такой молекулы в момент времени t как $P_{n,b,r}$. Вывод кинетического распределения с учетом длинноцепных узлов ветвления в полимерной цепи практически аналогичен [3]; он основывается на тех же допущениях и в связи с этим полностью в данной работе не приводится. Свертывание бесконечной системы дифференциальных уравнений относительно концентраций $P_{n,b,r}$ осуществляется введением производящей функции вида

$$G(s, q, p, t) = \sum_{n=0}^{\infty} S^n \sum_{b=0}^{\infty} q^b \int_{r=0}^{\infty} e^{-pr} P_{n,b,r} dr \quad (1)$$

Моменты кинетического распределения $\mu_{k,l,N}$ определяются соотношением

$$\mu_{K,L,N} = \sum_{n=0}^{\infty} n^K \sum_{b=0}^{\infty} b^L \int r^N P_{n,b,r} dr \quad (2)$$

и могут быть получены через соответствующие производные производящей функции вблизи особой точки $s=1, q=1, p=0$.

Через статические моменты выражаются такие величины, как суммарная концентрация полимерных цепей N , концентрация активных центров R , концентрация заполимеризовавшихся молекул мономера M , концентрация длинноцепных ветвлений B_n , а также среднечисленная \bar{r}_n и средневесовая \bar{r}_w степень полимеризации и полидисперсность \bar{r}_w/\bar{r}_n . Для определения этих величин, которые необходимы для минимальной оценки молекулярных характеристик полимера, необходимо решить систему дифференциальных уравнений как минимум седьмого порядка, которая (с некоторыми упрощениями) имеет вид

$$\frac{d\mu_{0,0,0}}{dt} = \frac{dN}{dt} = I + k_{fm}MR - \frac{k_{tr}}{2}R^2 \quad (3)$$

$$\frac{d\mu_{1,0,0}}{dt} = \frac{dR}{dt} = I - (k_{id} + k_{tr})R^2 \quad (4)$$

$$\frac{d\mu_{0,1,0}}{dt} = \frac{dB_n}{dt} = k_{fp}PR \quad (5)$$

$$\frac{d\mu_{0,0,1}}{dt} = \frac{dP}{dt} = - \frac{dM}{dt} = k_pMR \quad (6)$$

$$\frac{d\mu_{0,0,2}}{dt} = k_pM\mu_{1,0,1} + k_{tr}(\mu_{1,0,1})^2 \quad (7)$$

$$\begin{aligned} \frac{d\mu_{1,0,1}}{dt} = & -k_{fp}(\mu_{0,0,2})^2 + (k_{id}R + k_{fm}M + k_{fp}P)\mu_{0,0,1} + \\ & + k_{tr}R(\mu_{2,0,0} - R) - k_pM\mu_{2,0,0} \end{aligned} \quad (8)$$

$$\begin{aligned} \frac{d\mu_{2,0,0}}{dt} = & k_{fp}R\mu_{1,0,1} - [k_{id}R + k_{fm}M + k_{fp}P - \\ & - k_{tr}(\mu_{2,0,0} - R)](\mu_{2,0,0} - R), \end{aligned} \quad (9)$$

где I — скорость инициирования; k_{fm} , k_{fp} — константы передачи цепи на мономер и полимер соответственно; k_{id} , k_{tr} — константы обрыва цепи диспропорционированием и рекомбинацией; k_p — константа роста цепи.

Средние степени полимеризации определяются через соотношения

$$\bar{r}_n = \frac{\mu_{0,0,1}}{\mu_{0,0,0}}, \quad \bar{r}_w = \frac{\mu_{0,0,2}}{\mu_{0,0,1}}$$

Для более точного анализа ММР необходимо исследовать моменты более высоких порядков, что приводит к резкому возрастанию порядка системы дифференциальных уравнений, описывающей моменты распределения. Вычисление сложной системы нелинейных уравнений достаточно высокого порядка требует применения специальных численных методов и использования мощной вычислительной техники с большим быстродействием, что является существенным недостатком кинетического метода. Кроме того, необходимо учитывать, что восстановление по моментам непрерывной функции распределения (например, с помощью ортогональных полиномов) является крайне трудоемкой задачей, особенно для случая мультимодальных ММР. Указанные трудности ограничивают применение кинетического метода расчета ММР.

Статистические методы расчета ММР основываются на некоторых приближениях, вполне допустимых при современной точности эксперимента; основным достоинством этих методов является простота описания, удобство анализа ММР и сравнительная легкость сопоставления с экспериментальным материалом.

Вывод функции распределения основан на вероятностных представлениях об образовании макромолекулы, выбранной из некоторого ансамбля. Параметры статистических функций распределения являются функциями скоростей элементарных реакций.

Статистические методы рассматривают равновесную полимеризацию, когда время изменения макроскопических параметров полимеризующейся системы очень велико по сравнению с временем жизни отдельных цепочек. При этих условиях в сравнительно узких диапазонах изменения концентрации полимера dP (полимеризационный инкремент) можно считать концентрации реагентов постоянными.

Для исследования ММР в процессах радикальной полимеризации с передачей цепи на полимерную молекулу ранее были предложены статистические распределения Френкеля [1] и Бизли [4]. При выводе распределения Френкеля допускалось, что боковые ветви растут по тому же закону, что и основные цепи, т. е. $q_n(r) = \alpha e^{-\alpha r}$.

Вывод данного распределения связан с некоторыми неточностями, так как рост боковых ветвей начинается только в том случае, если произошла передача цепи на полимерную молекулу с вероятностью $\gamma(\alpha + \gamma = 1)$, т. е. для боковых ветвей вероятность существования должна быть: $q_{n(r)} = \gamma \cdot \alpha e^{-\alpha r}$.

При выводе распределения Бизли [4] функция распределения $\alpha e^{-\alpha r}$ введена в уравнения баланса относительно N_b , — числа молей полимера, имеющего степень полимеризации r и количество узлов длинноцепных ветвлений b , на единицу объема. Функция распределения $\alpha e^{-\alpha r}$, которая описывает только линейные макромолекулы, была принята для описания всех макромолекул, включая разветвленные, что неверно. Полученная Бизли функция распределения является, таким образом, приближенной. Оба рассмотренных распределения выведены без учета реакции обрыва рекомбинацией.

В настоящей работе предлагается статистический метод расчета и интерпретации ММР с учетом длинноцепной разветвленности применительно к гомофазной радикальной полимеризации. При выводе распределения используется теория ветвящихся процессов в комбинаторном изложении, что позволяет получить выражение для функции распределения в явном виде.

Проведем сначала вывод функции распределения для случая, когда обрыв цепи происходит только диспропорционированием. При этом полимерная молекула представляется в виде диаграммы, которая в теории графов называется «деревом» (рис. 1). Вершины «дерева» обозначают мономерные звенья в полимерной цепи. Будем говорить, что вершина «дерева» имеет тип k , если из нее выходит ровно k ветвей «дерева». Например, вершины A, B, F имеют тип 1, вершины C, D, E — тип 2, вершины K, L, M — тип 0.

Вершина A будет соответствовать первичному радикалу, с которого начиналось образование полимерной молекулы (для случая первичных монорадикалов размер исходной «популяции» равен единице). В вершинах типа 2 произошло ветвление (считаем длинноцепные ветвления трифункциональными), вершины типа 0 определяют конец полимерной ветви.

В работе [5] доказана комбинаторная лемма о том, что количество «деревьев», имеющих l вершин, из них v_0 имеют тип 0, v_1 — тип 1 и т. д., равно

$$\alpha(l, v_0, v_1, v_2, \dots, v_l) = \frac{1}{l!} \cdot \frac{l!}{v_0! v_1! \dots v_l!} \quad (10)$$

Для случая $k \leq 2$ (т. е. полимерная молекула имеет максимум трифункциональное ветвление) формула примет вид

$$\alpha(l, v_0, v_1, v_2) = \frac{1}{l} \cdot \frac{l!}{v_0! v_1! v_2!} \quad (11)$$

Для «дерева» ($k \leq 2$) характерна симметрия относительно вершин типа 2, т. е. формула учитывает дважды одни и те же структурные модификации «дерева». Чтобы учесть симметричность графа, введем коэффициент $\alpha'(l) = \alpha(l)/2^a$. Кроме того, для «дерева» выполняется соотношение $v_0 = v_2 + 1$.

Вероятность существования «дерева», имеющего l вершин, из них v_0 — типа 0, v_1 — типа 1 и v_2 — типа 2, пропорциональна количеству модифика-

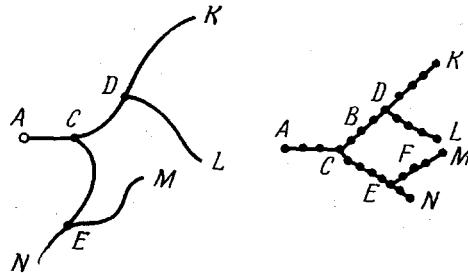


Рис. 1. Интерпретация полимерной молекулы ориентированным графом («деревом»)

ций «дерева» [5]

$$S_l = \alpha'(l, v_0, v_1, v_2) \psi_0^{v_0} \psi_1^{v_1} \psi_2^{v_2} = \frac{1}{l \cdot 2^{v_2}} \frac{l!}{v_0! v_1! v_2!} \psi_0^{v_0} \psi_1^{v_1} \psi_2^{v_2}, \quad (12)$$

где ψ_k — вероятности существования вершин типа k .

Вероятности существования вершин ψ_k определяют ветвящийся процесс, т. е. определяют образование «дерева». Ясно, что $\psi_k \geq 0$ и $\sum_{k=0}^r \psi_k = 1$.

Как уже было сказано, количество вершин типа 2 в интерпретации для полимерной молекулы есть количество длинноцепных узлов ветвления $v_2 = b$, следовательно $v_0 = b + 1$. Общее количество вершин «дерева» l есть степень полимеризации r полимерной молекулы; тогда количество вершин типа 1 есть $v_1 = l - v_0 - v_2 = r - 2b - 1$.

Используя формулу (12), получим вероятность образования разветвленной полимерной молекулы, имеющей степень полимеризации r и количество длинноцепных узлов ветвления b

$$S_{r,b} = \frac{(r-1)!}{2^b \cdot b! (b+1)! (r-2b-1)!} \psi_0^{b+1} \psi_1^b \psi_2^{r-2b-1} \quad (13)$$

Концентрация полимерных молекул пропорциональна вероятности их существования, т. е. уравнение (13) характеризует ММР полимера.

Для расчета ММР по формуле (13) необходимо определить значение вероятностей ψ_k . Рост активного конца полирадикала прекращается как в результате реакции обрыва диспропорционированием, так и в результате реакции передачи цепи; тогда скорость ограничения роста цепи определяется как $\omega_r = \omega_{td} + \omega_{fm} + \omega_{fp}$, где ω_{fm} , ω_{fp} — скорости передачи цепи на мономер и полимерную молекулу; ω_{td} — скорость обрыва цепи диспропорционированием. Вероятность элементарных реакций определяется соотношением их скоростей; тогда вероятности роста Φ_p , ограничения цепи Φ_t и передачи цепи на полимер (образования длинноцепного ветвления) Φ_{fp} равны соот-

ветственно

$$\varphi_p = \frac{\omega_p}{\omega_p + \omega_t + \omega_{fp}} = \frac{k_p M}{k_p M + k_{fm} M + 2k_{fp} P + k_{td} R} \quad (14)$$

$$\varphi_t = \frac{\omega_t}{\omega_p + \omega_t + \omega_{fp}} = \frac{k_{td} R + k_{fm} M + k_{fp} P}{k_p M + k_{fm} M + 2k_{fp} P + k_{td} R} \quad (15)$$

$$\varphi_{fp} = \frac{\omega_{fp}}{\omega_p + \omega_t + \omega_{fp}} = \frac{k_{fp} P}{k_p M + k_{fm} M + 2k_{fp} P + k_{td} R} \quad (16)$$

С точки зрения кинетики полимеризации вероятности ψ_i есть вероятность существования мономерного звена в полимерной молекуле, т. е. практически вероятность роста; тогда $\psi_1 = \varphi_p$. Вероятность образования вершины типа 2 будет $\psi_2 = \varphi_p \varphi_{fp}$, но, так как практически для всех полимеров φ_p близка к единице, то принимаем $\psi_2 \approx \varphi_{fp}$; аналогичным образом можно считать $\psi_0 \approx \varphi_t$.

Для большинства полимеров можно принять, что степень полимеризации много больше количества длинноцепных ветвлений в молекуле, т. е. $r \gg b$. Тогда формула (13) упрощается

$$S_{r,b} = \left(\frac{r^2}{2} \right)^b \frac{1}{b!(b+1)!} \psi_0^{b+1} \psi_2^b \psi_1^r \quad (17)$$

Подстановка в выражение (17) различных величин b дает возможность вычислить распределение для фракций, характеризуемых возрастающими степенями разветвленности. Для линейной фракции ($b=0$)

$$S_{r,0} = \psi_1^r \psi_0 \quad (18)$$

Вид формулы (18) идентичен известному закону распределения для линейных макромолекул [2], однако следует учесть, что в случае линейной фракции в выражении для ψ_b входит ω_{fp} , в то время как для чисто линейных полимеров $\omega_{fp}=0$; следовательно, $\psi_2=0$.

Для фракции, имеющей одно ветвление на молекулу ($b=1$)

$$S_{r,1} = \frac{r^2}{2 \cdot 2} \psi_0^2 \psi_2 \psi_1^r = S_{r,0} \frac{r^2}{2 \cdot 2} \psi_0 \psi_2 \quad (19)$$

и для любой b -фракции

$$S_{r,b} = S_{r,b-1} \frac{r^2 \psi_0 \psi_2}{2b(b+1)} \quad (20)$$

Распределение для разветвленного полимера может быть представлено в виде суперпозиции частных распределений b -фракций, т. е.

$$q(r) = \sum_{b=0} S_{r,b} = \left(\frac{2\psi_0}{\psi_2} \right)^{1/2} \frac{\psi_1^r}{r} I_1 \{ r (2\psi_0 \psi_2)^{1/2} \}, \quad (21)$$

где $I_1\{y\}$ — модифицированная функция Бесселя первого рода первого порядка.

Весовое распределение имеет вид

$$W(r) = \frac{r}{\bar{r}_n} q(r), \quad (22)$$

где \bar{r}_n — среднечисленная степень полимеризации, т. е. среднее количество вершин «дерева».

Если \bar{r}_n конечно, то [5] $\bar{r}_n = 1 / \left(1 - \sum_{k=1}^b k \psi_k \right)$ и для случая трифункцио-

нальных ветвлений ($k \leq 2$) получаем

$$\bar{r}_n = \frac{1}{\psi_0 - \psi_2} \quad (23)$$

Для «дерева» справедливо соотношение $v_k = l\psi_k$; отсюда среднее количество длинноцепных узлов ветвления на молекулу полимера

$$\bar{B}_n = \frac{1}{2} \bar{r}_n \psi_2 = \frac{\psi_2}{2(\psi_0 - \psi_2)} \quad (24)$$

В формуле (24) коэффициент 2 в знаменателе связан с симметричностью «дерева». Мы учтываем только половину возможных модификаций «дерева».

Распределения (21) и (22) являются одномерными по степени полимеризации r и характеризуются двумя параметрами ψ_0 и ψ_2 . Пример расчета функций распределения приведен на рис. 2.

Для полимерных молекул степень полимеризации обычно большая величина, ее изменением на единицу можно пренебречь и рассматривать степень полимеризации как непрерывную переменную. Условиями перехода от распределения (21) к непрерывному по $W(r) \cdot 10^4$

$\omega_p \gg \omega_t + \omega_{fp}$. В этом случае $\psi_1 r = 1 + \left(\frac{\omega_t}{\omega_p} + \frac{\omega_{fp}}{\omega_p} \right)^{-r}$; $\omega_t/\omega_p \approx \psi_0$; $\omega_{fp}/\omega_p \approx \psi_2$,

кроме того, $\psi_1 r = (1 + \psi_0 + \psi_2)^{-r} \approx \exp[-(\psi_0 + \psi_2)r]$ и распределение запишется в экспоненциальной форме, весьма удобной для анализа

$$q_n = \left(\frac{2\psi_0}{\psi_2} \right)^{1/2} \frac{\exp[-(\psi_0 + \psi_2)r]}{r} \cdot I_1 \{ r (2\psi_0 \psi_2)^{1/2} \} \quad (25)$$

Для любой b -фракции

$$q_{r,b} = \left(\frac{r^2}{2} \right)^b \cdot \frac{1}{b!(b+1)!} \cdot$$

$$\cdot \psi_0^{b+1} \psi_2^b \exp[-(\psi_0 + \psi_2)r] \quad (25a)$$

Для линейных макромолекул ($b=0$, $\psi_2=0$): $q_{r,0} = \psi_0 \exp(-\psi_0 r)$, и распределение сводится к известной формуле Флори [6].

Моменты распределения q -го порядка для фракции, имеющей b узлов длинноцепных ветвлений (25a), можно вычислить по формуле

$$v_{q,b} = \frac{(q+2b)!}{b!(b+1)!} \frac{\psi_0}{\psi_0 + \psi_2} \left[\frac{\psi_0 \psi_2}{2(\psi_0 + \psi_2)^2} \right]^b \frac{1}{(\psi_0 + \psi_2)^q} \quad (26)$$

Отсюда для любой b -фракции среднечисленная, средневесовая и z -средняя степени полимеризации соответственно равны

$$\bar{r}_{n_b} = \frac{v_{1,b}}{v_{0,b}} = \frac{2b+1}{\psi_0 + \psi_2}; \quad \bar{r}_{w_b} = \frac{2b+2}{\psi_0 + \psi_2}; \quad \bar{r}_{z_b} = \frac{2b+3}{\psi_0 + \psi_2} \quad (27)$$

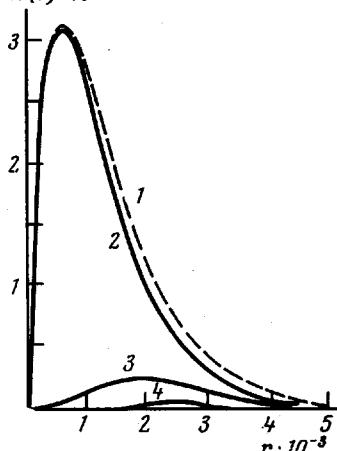


Рис. 2. ММР с учетом обрыва цепи только диспропорционированием ($\psi_0 = 1,2 \cdot 10^{-3}$, $\psi_2 = 0,5 \cdot 10^{-3}$, $\psi_1 = 0,9983$):

1 — суммарное распределение, 2 — распределение для линейной фракции ($b=0$), 3, 4 — распределения для фракций, имеющих одно и два ветвления на молекулу соответственно

Полидисперсность b -фракции будет определяться соотношениями

$$\bar{r}_{w_b}/\bar{r}_{n_b} = \frac{2b+2}{2b+1}; \quad \frac{\bar{r}_{z_b}}{\bar{r}_{w_b}} = \frac{2b+3}{2b+2} \quad (28)$$

Для линейной фракции $\bar{r}_z:\bar{r}_w:\bar{r}_n=3:2:1$, что соответствует распределению Флори. Полидисперсность $\bar{r}_{w_b}/\bar{r}_{n_b}$, которая для линейной фракции равна двум, быстро уменьшается при увеличении числа ветвлений в молекуле и стремится к единице. Полидисперсность суммарного распределения (24) вычисляется по формуле

$$\frac{\bar{r}_w}{\bar{r}_n} = \frac{\sum_{b=1}^b v_{2,b} \sum_{b=1}^b v_{0,b}}{\left(\sum_{b=1}^b v_{1,b}\right)^2} \quad (29)$$

Расчеты показывают, что полидисперсность разветвленного полимера (29) всегда больше двух.

Рассмотрим теперь функцию распределения макромолекул, образование которых происходит как путем обрыва, диспропорционированием, так

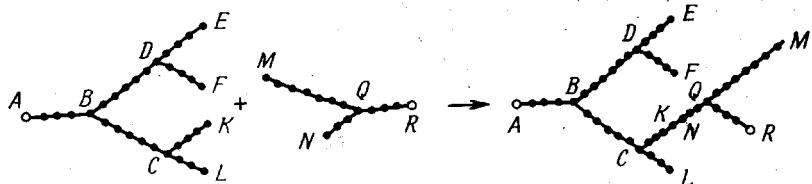


Рис. 3. Образование «дерева» при рекомбинации (вершины B, D, C, Q – типа 2, E, F, L – типа 0, A – типа 1, вершины K, N – типа 0 становятся вершинами типа 1, вершина R типа 1 переходит в вершину типа 0)

и рекомбинацией. При обрыве по рекомбинационному механизму происходит соединение концов двух полимерных молекул, имеющих различные признаки (степень полимеризации, количество узлов ветвления).

При этом две разветвленные молекулы, имеющие вид «дерева», образуют молекулу, имеющую также вид «дерева» (рис. 3).

Выход функции распределения для смешанного обрыва основан на следующих допущениях: 1) две молекулы, рекомбинирующие друг с другом, соединяются только одним активным концом каждой; 2) в каждый момент времени для каждой полимерной молекулы может происходить только один акт рекомбинации. Распределение (25) для b -фракций, полученное без учета обрыва рекомбинацией, можно считать как распределение макромолекул, образовавшихся в результате $j=0$ рекомбинаций. При учете рекомбинации вероятность образования вершины типа 0 определится как $\psi_0 = \psi_{0d} + \psi_{0r}$, где

$$\psi_{0r} = \frac{\omega_{tr}}{\omega_p + \omega_{ld} + \omega_{fm} + \omega_{tr} + 2\omega_{fp}}, \quad \psi_{0d} = \frac{\omega_{fm} + \omega_{ld} + \omega_{fp}}{\omega_p + \omega_{ld} + \omega_{fp} + \omega_{tr} + 2\omega_{dp}}, \quad (30)$$

где ω_{tr} – скорость обрыва цепи рекомбинацией.

При рекомбинации двух макромолекул, не вступавших до этого в реакцию рекомбинации, имеющих соответственно степень полимеризации r_1 и $r-r_1$ и количество узлов ветвления b_1 и $b-b_1$, образуется полимерная молекула, имеющая степень полимеризации r и количество узлов ветвления b . Будем говорить, что эта молекула имеет $j=1$ рекомбинаций. При этом величина b_1 может меняться от $b_1=0$ до $b_1=b$ и величина r_1 от $r_1=1$ до $r_1=r-1$.

В этом случае количество возможных модификаций образующегося «дерева» без повторений будет

$$\alpha_{r,b,j=1} = \sum_{b_1=0}^A \int_{r_1=1}^r \alpha_{r_1,b_1,j=0} \alpha_{(r-r_1),(b-b_1),j=0} dr_1 =$$

$$= \sum_{b_1=0}^A \int_{r_1=1}^r \left(\frac{r_1^2}{2}\right)^{b_1} \frac{1}{b_1!(b_1+1)!} \left[\frac{(r-r_1)^2}{2}\right]^{b-b_1} \frac{1}{(b-b_1)!(b-b_1+1)!} dr_1,$$

где $A = \begin{cases} \frac{b}{2}, & \text{если } b_1 \text{ четное} \\ \frac{b-1}{2}, & \text{если } b_1 \text{ нечетное} \end{cases}$

(31)

Из формулы (31) получим

$$\alpha_{r,b=0,j=1} = r; \quad \alpha_{r,b=1,j=1} = \frac{r^3}{2 \cdot 3!}; \quad \alpha_{r,b=2,j=1} = \frac{3r^5}{2^2 \cdot 5!}$$

$$\alpha_{r,b=3,j=1} = \frac{3r^7}{7! \cdot 2^3}; \quad \alpha_{r,b,j=1} = \frac{\delta_1(b)r^{2b+1}}{(2b+1)!2^b}$$
(32)

Вероятность образования полимерной молекулы, имеющей степень полимеризации r , количество узлов длинноцепных ветвлений b , в результате $j=1$ рекомбинации равна

$$q_{(r,b,j=1)} = \frac{\delta_1(b)r^{2b+1}(\psi_0\psi_2)^b}{(2b+1)!2^b} \psi_{0r}^2 \exp[-(\psi_0+\psi_2)r]$$
(33)

Молекула образуется в результате j -й рекомбинации, если в реакцию вступают молекулы, имеющие соответственно число рекомбинаций j_1 и $j-j_1$, степень полимеризации r_1 и $r-r_1$, количество длинноцепных узлов ветвления b_1 и $b-b_1$. При этом величина j_1 может меняться от 0 до j , r_1 от 1 до $r-1$, b_1 от $b_1=0$ до b , причем всегда должно быть $b+1 \geq j$.

Вероятность образования полимерной молекулы, имеющей степень полимеризации r , количество узлов длинноцепных ветвлений b , в результате j -рекомбинации вычисляется в виде

$$q_{(r,b,j)} = \alpha_{r,b,j} \psi_2^b \psi_{0r}^{2j} \psi_{0r}^{b+1-j} \exp[-(\psi_0+\psi_2)r],$$
(34)

где

$$\alpha_{r,b,j} = \sum_{j_1=0}^E \sum_{b_1=0}^A \int_{r_1=1}^r \alpha_{r_1,b_1,j_1} \alpha_{r-r_1,b-b_1,j-j_1} dr_1.$$

$$E = \begin{cases} \frac{j-2}{2}, & \text{если } j \text{ четное} \\ \frac{j+1}{2}, & \text{если } j \text{ нечетное} \end{cases}$$

В полимерном образце присутствуют молекулы, образовавшиеся в результате различного количества рекомбинаций j (включая $j=0$, т. е. без рекомбинации); тогда суммарное численное распределение с учетом обоих типов обрыва цепи будет

$$q_n'(r) = \sum_{j=0}^i \sum_{b=0}^j q(r, b, j)$$
(35)

Распределение сводится к одномерному — по степени полимеризации r — и характеризуется тремя параметрами ψ_{0d} , ψ_0 и ψ_2 .

Примеры расчета функций распределения с учетом реакции рекомбинации показаны на рис. 4. Распределение (35) является наиболее общим для случая иницирования монорадикалами.

В отличие от функции распределения при чистом диспропорционировании (формула (21)), функцию распределения при смешанном обрыве

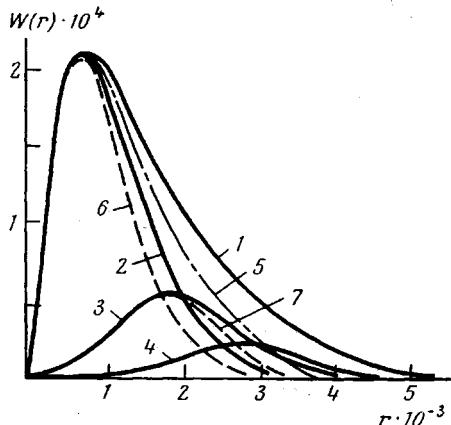


Рис. 4. ММР с учетом двух типов обрыва цепи — диспропорционированием и рекомбинацией

1 — суммарное распределение; 2 — распределение фракции, образовавшейся только в результате обрыва диспропорционированием ($j=0$); 3, 4 — распределение полимерных молекул, образовавшихся в результате первичной ($j=1$) и вторичной рекомбинации ($j=2$) соответственно; 5 — суммарное распределение линейной фракции полимерного образца ($b=0$); 6 и 7 — частные распределения для линейных макромолекул, образовавшихся в результате диспропорционирования и первичной рекомбинации, $\psi_{0d}=10^{-3}$, $\psi_0=0,2 \cdot 10^{-3}$; $\psi_2=0,5 \cdot 10^{-3}$; $\psi_1=0,9983$

(формула (35)) не удается выразить в явном виде, и для ее получения необходимо использовать численные методы.

Изложенную методику рассмотрения можно распространить на полимерные системы, имеющие функциональность ветвления больше трех. Кроме того, данный подход позволяет учесть короткоцепные ветвления (внутримолекулярную передачу цепи).

Охтинское научно-производственное
объединение «Пластполимер»

Поступила в редакцию
3 VI 1977

ЛИТЕРАТУРА

1. С. Я. Френкель, Введение в статистическую теорию полимеризации, «Наука», 1965.
2. К. Бемфорд, У. Барб, А. Дженнингс, П. Оньон, Кинетика радикальной полимеризации виниловых соединений, Изд-во иностр. лит., 1961.
3. С. И. Кучанов, Л. М. Письмен, Высокомолек. соед., A13, 2035, 1971.
4. J. K. Beasley, J. Amer. Chem. Soc., 75, 6123, 1954.
5. Дж. Кемени, Дж. Снелл, Кибернетическое моделирование, «Советское радио», 1972.
6. P. J. Flory, J. Amer. Chem. Soc., 63, 3083, 3091, 1941.

CALCULATION AND ANALYSIS OF THE MOLECULAR MASS DISTRIBUTION (MMD) WITH ALLOWANCE FOR CHAIN TRANSFER TO POLYMER IN HOMOGENEOUS RADICAL POLYMERIZATION PROCESSES

Gutin B. L.

Summary

A method is suggested for derivation of the statistical distribution function of macromolecules with allowance for the intermolecular chain transfer to polymer in radical polymerization processes. In the derivation the polymer molecule is represented as «a tree». Expressions have been obtained for calculation of MMD of branched polymers. In the case of termination by disproportionation alone the distribution function has been obtained in an explicit form in terms of standard functions. MMD of linear and branched polymers have been found to be interrelated.