

УДК 541(24+64):542.952

БИМОДАЛЬНОСТЬ МОЛЕКУЛЯРНО-МАССОВОГО РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ПРИ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ НА ДИЛИТИЕВЫХ ИНИЦИATORAХ: МОДЕЛЬ ДВУХФАЗНОГО ПРОЦЕССА¹

© 1998 г. Я. И. Эстрин

Институт проблем химической физики Российской академии наук
142432 Московская обл., п/о Черноголовка

Поступила в редакцию 24.12.97 г.

Принята в печать 04.02.98 г.

Предложена математическая модель полимеризации углеводородных мономеров под действием дилитиевых инициаторов в углеводородной среде, учитывающая двухфазный характер протекания процесса и возможность роста "живых" цепей в растворе и в осадке. Модель предполагает наличие в растворе преимущественно монофункциональных, а в осадке – бифункциональных макромолекул, образующих гель за счет полифункциональной ассоциации концов цепей. Модель позволяет объяснить следующие экспериментальные факты: бимодальность ММР и характер изменения соотношения ММ высокомолекулярной и низкомолекулярной фракций по ходу реакции и в зависимости от начальных условий, S-образность кинетических кривых при низких и отсутствие S-образности при высоких концентрациях инициатора.

В статье [1] обосновано утверждение о том, что часто наблюдаемая бимодальность ММР при полимеризации сопряженных диенов и стирола под действием дилитиевых инициаторов в углеводородных средах является следствием разделения реакционной смеси на две фазы. Это разделение вызвано нерастворимостью бифункциональных "живых" цепей независимо от природы дилитиевого инициатора вследствие тетрамерной ассоциации концов цепей [2]. Лишь инициатор на основе 4,4'-диметокси-3,3'-(дипропенил-1)дифенилметана и втор-бутиллития [3], является, по-видимому, исключением из этого правила.

Поскольку практически всегда часть "живых" цепей по разным причинам оказывается монофункциональной, некоторое их количество остается в растворе. В полимеризационной системе, состоящей из двух фаз, в которых концентрации активных центров и мономера могут отличаться от средней по реактору, неизбежно появление бимодальности ММР. Однако качественные соображения совершенно недостаточны для того, чтобы оценить соотношение между долями полимера, образовавшегося в растворе и в осадке, и различия в их ММ, а также установить зависимость этих параметров от условий проведения процесса.

Цель исследования состояла в моделировании двухфазного процесса "живой" полимеризации.

Была рассмотрена следующая модель: после быстрого инициирования полимеризации "живые" цепи средней длины n_0 образуют осадок (гель-фракцию) за счет тетрамерной "сшивки" концов, при этом в осадок переходит лишь определенная их доля α , в то время как оставшаяся доля $(1 - \alpha)$ продолжает оставаться в растворе (золь-фракция). Гель-фракция набухает в смеси мономера и растворителя, причем степень набухания определяется концентрацией сшивок (узлов) и параметром взаимодействия в соответствии с уравнением Флори–Ренера. Поскольку система содержит монофункциональную фракцию и, кроме того, тетрамерная сшивка может не реализоваться для всех концов цепей по топологическим соображениям, для корректировки концентрации узлов сетки в геле введен параметр эффективности сшивки ($\varepsilon \leq 1$).

По мере роста цепей количество полимера в фазе осадка возрастает, а концентрация узлов сетки уменьшается, в соответствии с чем увеличивается степень набухания, т.е. объем этой фазы растет быстрее, чем нарастает масса полимера в ней. Концентрация активных центров в осадке снижается по мере увеличения его объема, а в растворе она повышается, поскольку объем раствора уменьшается.

Для кинетических уравнений была выбрана подробно описанная в работе [4] зависимость эффективной константы скорости полимеризации бутадиена в углеводородных средах от концентрации полибутадиениллития. Уравнение Флори–Ренера дает зависимость числа узлов сетки в единице

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 97-03-32725а).

объема ненабухшего сшитого полимера γ от степени набухания ϕ и используется для анализа полимеров. Аналитическое решение обратной задачи (определения степени набухания от числа узлов) получить не представляется возможным, однако вполне может быть использован метод аппроксимации.

В описываемой модели сделаны следующие допущения.

Осадок набухает равновесно, т.е. скорость диффузии растворителя и мономера в осадок достаточно велика, причем соотношение мономер : растворитель одинаково в осадке и в растворе.

Обмен макромолекулами между осадком и раствором не происходит, т.е. доля активных центров, находящихся в осадке, постоянна, степень полимеризации в осадке и в растворе определяется лишь отношением количества полимера, образовавшегося в каждой фазе, к соответствующему количеству инициатора.

Эффективность "сшивки" в осадке постоянна и не зависит от степени набухания.

Эффективные константы скорости присоединения мономера к активным центрам зависят только от концентрации последних и не зависят от длины цепей, степени набухания, глубины превращения.

Хотя эти допущения (особенно относящиеся к процессам межфазного массобмена и постоянству эффективности сшивки) представляются недостаточно обоснованными, необходимо, очевидно, рассмотреть первоначально более простую, чисто кинетическую модель. В противном случае пришлось бы вводить такие параметры, как размер частиц осадка, коэффициенты диффузии мономера, растворителя и макромолекул в зависимости от концентрации полимера и размеров макромолекул или их агрегатов в осадке и в растворе. Для многих из этих параметров нет каких-либо литературных данных, а их введение в модель лишь затруднило бы оценку влияния начальных условий (концентрации мономера и инициатора, природы растворителя, распределения активных центров между осадком и раствором) на параметры бимодальности ММР. В то же время качественно влияние этих процессов на конечный результат вполне предсказуемо.

Реакция протекает как бы в двух "реакторах", каждый из которых имеет свои значения объема реакционной смеси и концентрации реагентов, которые меняются во времени. Легко показать, что различие в скоростях нарастания степени полимеризации в растворе и в осадке связано главным образом с нелинейностью зависимости скорости полимеризации от концентрации активных центров. Поэтому задача состоит в том, чтобы определить концентрации каждого из реагентов в

обоих "реакторах". Нужно также учесть обмен растворителем и мономером между фазами, происходящий вследствие участия их в процессе набухания осадка по мере роста его массы.

СХЕМА РАСЧЕТОВ

Примем следующие обозначения: V_s – объем растворителя (дм^3); M_0 и M – начальное и текущее количество мономера (г); m – его ММ; ρ_p и ρ_m – плотность полимера и мономера соответственно ($\text{г}/\text{дм}^3$); $\mu = M/\rho_m V_s$ – отношение объемов мономера и растворителя; I – общее количество активных центров (моли), α – их доля в осадке; n_0 – начальная степень полимеризации (к моменту образования осадка).

Начальное количество полимера в осадке и в растворе (г) можно записать, как

$$P_{g0} = \alpha I n_0 m \quad (1)$$

$$P_{s0} = (1 - \alpha) I n_0 m \quad (2)$$

соответственно. В этом случае уравнение материального баланса выглядит следующим образом:

$$M_0 + P_{g0} + P_{s0} = M + P_g + P_s, \quad (3)$$

где P_g и P_s – текущее количество полимера в осадке и в растворе соответственно.

Объем осадка можно вычислить по формуле

$$V_g = P_g (1 + \phi) / \rho_p \quad (4)$$

(ϕ – степень набухания). Величина ϕ связана с концентрацией узлов сшивки γ ($1/\text{дм}^3$) уравнением Флори–Ренера [5]:

$$\gamma = \frac{\ln a_s - \ln(1 - v) + v + \chi v^2}{(v^{1/3} - 2v/f)V_1}, \quad (5)$$

где χ – параметр взаимодействия полимер–растворитель, v – объемная доля исходного полимера в набухшем полимере, равная $1/(1 + \phi)$, f – функциональность узлов, V_1 – мольный объем растворителя ($\text{дм}^3/\text{моль}$), a_s – его активность, которую обычно принимают равной единице.

Построив зависимости γ от ϕ при конкретных значениях χ , можно аппроксимировать их аналитическими зависимостями ϕ от γ , для чего наиболее пригодной является степенная функция вида

$$\phi = \Phi_0 + a\gamma^b \quad (5a)$$

здесь Φ_0 и a зависят от χ и V_1 , а величина b для трех растворителей (бензол, гептан и гексан) с высокой точностью может быть принята равной –0.6 (рис. 1). Значения χ составляют 0.314;

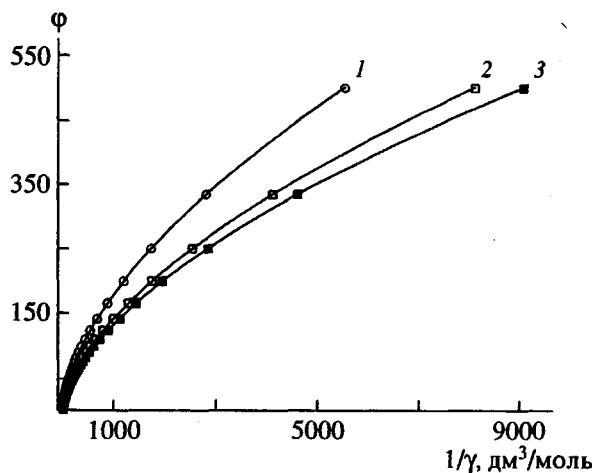


Рис. 1. Аппроксимация уравнения Флори–Ренера степенной зависимостью (уравнение (5а)). 1 – бензол ($\chi = 0.314$; $\phi_0 = 1.01$; $a = 2.833$), 2 – гексан ($\chi = 0.545$; $\phi_0 = 0.529$; $a = 2.253$), 3 – гептан ($\chi = 0.510$; $\phi_0 = 0.569$; $a = 2.106$). Точки – расчетные для γ по уравнению (5) с шагом 0.1 по v .

0.510 и 0.545 для бензола, гептана и гексана соответственно [6].

В свою очередь концентрацию четырехфункциональных узлов сшивки ненабухшего спирального полимера легко вычислить

$$\gamma = \varepsilon a I p_p / 4 P_g \quad (6)$$

Поскольку суммарный объем растворителя и мономера в осадке

$$V_{sg} + M_g / \rho_m = P_g \phi / \rho_p, \quad (7)$$

количество мономера в осадке

$$M_g = \mu \rho_m P_g \phi / \rho_p (1 + \mu \rho_m), \quad (8)$$

а объем растворителя в осадке

$$V_{sg} = P_g \phi / \rho_p - M_g / \rho_m \quad (9)$$

Тогда объем растворителя в растворе $V_{ss} = V_s - V_{sg}$, а количество мономера в нем $M_s = M - M_g$. В этом случае объем раствора составит

$$V = M_s / \rho_m + V_{ss} + P_s / \rho_p \quad (10)$$

Теперь легко найти концентрации реагентов в осадке и в растворе. Концентрация мономера в растворе

$$c_{ms} = M_s / m V \quad (11)$$

Концентрация мономера в осадке

$$c_{mg} = M_g / m V_g \quad (12)$$

Концентрация активных центров в растворе

$$c_{is} = (1 - \alpha) I / V \quad (13)$$

Концентрация активных центров в осадке

$$c_{ig} = \alpha I / V_g \quad (14)$$

В соответствии с работой [4] величина эффективной константы скорости присоединения молекулы мономера к литийсодержащему активному центру в углеводородных средах определяется выражением

$$k_e = k_1 c_1(c_i) + k_2 c_2(c_i) + k_4 c_4(c_i), \quad (15)$$

где c_i – концентрация активных центров, k_1 , k_2 , k_4 – константы скорости роста цепи на мономерной, димерной и тетramerной формах активных центров. При этом:

$$c_1(c_i) = 1/2 \sqrt{K_2 K_4} (\sqrt{1 + 4 c_i / K_4} - 1)^{1/2} \quad (16)$$

$$c_2(c_i) = 1/4 K_4 (\sqrt{1 + 4 c_i / K_4} - 1) \quad (17)$$

$$c_4(c_i) = 1/16 K_4 (\sqrt{1 + 4 c_i / K_4} - 1)^2 \quad (18)$$

Здесь K_2 и K_4 – константы равновесия диссоциации димерных и тетрамерных ассоциатов активных центров. Численные значения констант и их комбинаций, необходимые для расчета эффективных констант скорости, в случае полимеризации бутадиена при 20–25°C в алифатических растворителях (гексан, изооктан) составляют:

$$k_1 \sqrt{K_2} = 8 \times 10^{-4} \text{ моль}^{1/2} / (\text{дм}^3)^{1/2} \text{ с};$$

$$k_2 = 2 \times 10^{-3} \text{ моль/дм}^3 \text{ с};$$

$$k_4 = 4.5 \times 10^{-4} \text{ моль/дм}^3 \text{ с}; K_4 = 2 \times 10^{-4} \text{ моль/дм}^3.$$

Для скорости приращения количества полимера в осадке и в растворе можно записать следующие дифференциальные уравнения:

$$\frac{dP_s}{dt} = V_s k_{es} c_{ms} \quad (19)$$

$$\frac{dP_s}{dt} = V_s k_{es} c_{ms} \quad (20)$$

Степени полимеризации полимера, образовавшегося в осадке и в растворе определяются соответственно как

$$n_s = 2 P_s / \alpha I m \quad (21)$$

$$n_s = P_s / (1 - \alpha) I m \quad (22)$$

Множитель 2 в уравнении (21) введен потому, что в осадке находятся преимущественно бифункциональные макромолекулы, суммарная длина цепи которых вдвое больше, чем число мономерных звеньев, приходящихся на один активный центр. В растворе же находятся главным образом монофункциональные макромолекулы.

Конверсия определяется из уравнения

$$\eta = (P_s + P_g) / (M_0 + P_{s0} + P_{g0}) \quad (23)$$

Систему уравнений (1)–(23) решали численным интегрированием по методу Рунге–Кута. Первоначальную степень полимеризации n_0 в расчете на один активный центр варьировали от 1 до 5 (размером остатка инициатора пренебрегали). Соответственно начальная степень полимеризации в осадке составляла от 2 до 10.

Поскольку уравнение Флори–Ренера справедливо для цепей, длина которых превышает величину сегмента Куна, возникает вопрос о применимости его для весьма коротких цепей на начальной стадии. Однако известно, во-первых, что для весьма гибких полидиеновых цепей сегмент Куна составляет 3–4 звена. Во-вторых, ошибки, которые связаны с достоверностью принятого приближения, могут быть скомпенсированы начальным приближением величины n_0 . Кроме того, наиболее важно корректно определять объем осадка при больших степенях набухания. Дело в том, что для решения задачи существенным является вопрос о том, когда происходит “растворение” осадка. Было принято, что реакционная смесь становится гомогенной в тот момент, когда объем осадка превышает 90% от общего объема реакционной смеси. Увеличение этого параметра до 99% или уменьшение до 80% практически не влияет на результат.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Основные кинетические закономерности

При полимеризации диенов под действием дилитиевых инициаторов в углеводородных средах разные авторы описывают два типа кинетических кривых: близкие к кривым первого порядка [7] и S-образные. В статье [1] отмечается, что за счет повышения скорости роста цепей в осадке при увеличении степени набухания следовало ожидать явно выраженную S-образность кинетических кривых. Однако расчеты показали, что в зависимости от условий полимеризации возможны оба упомянутые типа кинетических кривых. На рис. 2 приведены рассчитанные кинетические кривые. Видно, что при высокой концентрации инициатора (~0.01 моль/дм³) S-образность практически отсутствует, в то время как при концент-

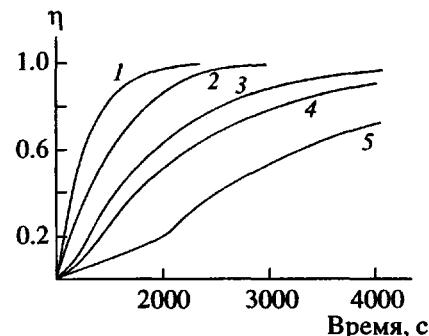


Рис. 2. Расчетные кинетические кривые ($\alpha = 0.95$; $\epsilon = 0.2$; $n_0 = 1$). Концентрации реагентов (моль/дм³): 1 – $M_0 = 4$; $I_0 = 0.04$; 2 – $M_0 = 1$; $I_0 = 0.01$; 3 – $M_0 = 4$; $I_0 = 0.001$; 4 – $M_0 = 4$; $I_0 = 0.0004$; 5 – $M_0 = 4$; $I_0 = 0.0001$.

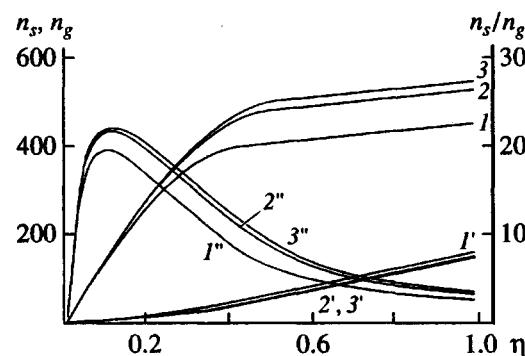


Рис. 3. Изменение степени полимеризации с конверсией для высокомолекулярной (1–5) и низкомолекулярной фракций (1'–5') и их отношения (1''–5'') для бензола (1, 1', 1''), гептана (2, 2', 2'') и гексана (3, 3', 3''). $\alpha = 0.95$; $\epsilon = 0.2$; $n_0 = 1$; $M_0 = 4$; $I_0 = 0.04$ моль/дм³.

рациях инициатора ~0.001 и ниже она достаточно явно выражена.

Эти результаты хорошо согласуются как с данными работы [7], в которой описана кинетика полимеризации бутадиена при концентрациях дилитиевого инициатора более 0.01 моль/дм³, так и статьи [8], в которой при полимеризации изопрена на дилитиевом инициаторе наблюдали S-образную кинетическую кривую, если концентрация инициатора была менее 0.001 моль/дм³, а при более высоких концентрациях S-образность отсутствовала.

К сожалению, мы не располагаем столь же подробными кинетическими данными как для полимеризации бутадиена в ароматических растворителях, так и для полимеризации других мономеров. Поэтому анализ роли среды был ограничен только изучением влияния параметров набухания в случае полибутадиена. Оказалось, что кинетические

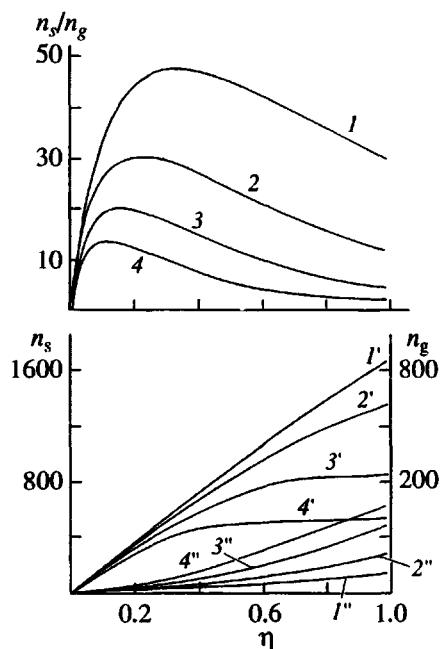


Рис. 4. Зависимости n_s/n_g (1–4), n_s (1'–4') и n_g (1''–4'') от конверсии при постоянном отношении $M_0/I_0 = 100$. $M_0 = 0.5$ (1, 1', 1''), 1.0 (2, 2', 2''), 2.0 (3, 3', 3'') и 4.0 моль/дм³ (4, 4', 4''). $\alpha = 0.95$, $\varepsilon = 0.2$, $n_0 = 1$.

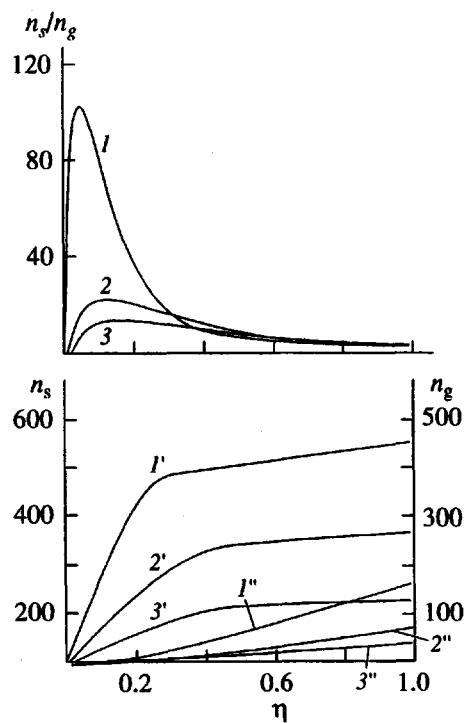


Рис. 5. Зависимости n_s/n_g (1–3), n_s (1'–3') и n_g (1''–3'') от конверсии при постоянном $M_0 = 4.0$ моль/дм³; $I_0 = 0.004$ (1, 1', 1''), 0.04 (2, 2', 2''), 0.08 моль/дм³ (3, 3', 3''). $\alpha = 0.95$; $\varepsilon = 0.2$; $n_0 = 1$.

кривые для разных растворителей практически совпадают между собой. Таким образом, характер взаимодействия полимер–растворитель практически не сказывается на кинетических закономерностях.

Молекулярно-массовые характеристики

В качестве основной характеристики бимодальности ММР логичнее всего принять отношение степени полимеризации в растворе и в осадке, т.е. n_s/n_g . На рис. 3 показаны результаты одного из вариантов расчета зависимости степени полимеризации в осадке и в растворе от глубины превращения. Видно, что отношение ММ высокомолекулярной фракции к ММ низкомолекулярной проходит через максимум, который достигается значительно раньше, чем объем осадка приближается к объему реакционной смеси. При этом влияние параметров набухания на молекулярно-массовые характеристики несколько более заметно, чем на кинетические зависимости. Поскольку степень набухания в бензole выше, чем в алифатических растворителях, предельное набухание в бензole при прочих равных условиях достигается на более ранних стадиях. Вследствие этого различия ММ для высокомолекулярной и низкомолекулярной фракций в бензole оказываются несколько меньше, чем в гексане и в гептане. Для двух последних растворителей различия оказались минимальными. Поскольку получаемые зависимости во всех трех растворителях носят одинаковый характер, в дальнейшем на рисунках будут приведены зависимости, рассчитанные для гексана.

На рис. 4 представлены зависимости n_s , n_g и n_s/n_g от конверсии при различных значениях начальных концентраций мономера и инициатора в одинаковом их соотношении, а на рис. 5 – при изменении концентрации инициатора и постоянной концентрации мономера. Из этих зависимостей видно, что основное влияние на параметры бимодальности конечного ММР оказывает начальная концентрация мономера. Чем выше величина M_0 , тем меньше различие в ММ фракций, что хорошо согласуется с описанными ранее наблюдениями [7]. Концентрация инициатора, как оказалось, влияет на конечную характеристику бимодальности незначительно, хотя в ходе реакции величина n_s/n_g оказывается существенно выше при низкой концентрации инициатора.

На рис. 6 и 7 показано влияние на параметры ММР доли активных центров в осадке α и эффективности сшивания ε . Как и следовало ожидать, чем меньше эти величины, тем меньше различия в ММ для высокомолекулярной и низкомолекулярной фракций в основном за счет меньшей протяженности начального участка медленного

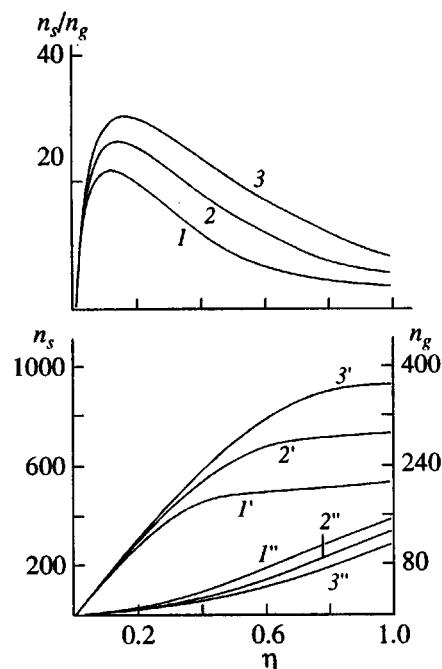


Рис. 6. Зависимости n_s/n_g (1–3), n_s (1'–3') и n_g (1''–3'') от конверсии при $\epsilon = 0.2$ (1, 1', 1''), 0.5 (2, 2', 2'') и 1.0 (3, 3', 3''). $\alpha = 0.95$, $n_0 = 1$, $M_0 = 4.0$, $I_0 = 0.04$ моль/дм³.

роста в осадке и меньшего различия в концентрациях активных центров при малых α . Это хорошо согласуется с результатами экспериментов, в которых для устранения бимодальности MMP использовались добавки либо электронодоноров, либо монофункциональных литийорганических соединений [9]. В работе [10] отмечается, что при полимеризации стирола под действием дилитиевых инициаторов бимодальность MMP возникает лишь при тщательной очистке реагентов и соблюдении условий эксперимента, исключающих частичную дезактивацию инициатора. Считается, что полистириллитий образует в углеводородах лишь димерные ассоциаты и поэтому не должен образовывать нерастворимый гель. Однако мы наблюдали образование осадка при взаимодействии стирола с 2,5-дилитийгексаном. Скорее всего, наряду с димерными “живой” полистирол образует и некоторое количество три- или тетрамерных ассоциатов, которых оказывается достаточно для гелеобразования в отсутствие монофункциональных примесей и, как результат, появления бимодальности MMP.

Что касается начального значения степени полимеризации n_0 , то его влияние на процесс сопоставимо с влиянием эффективности сшивки. Изменение n_0 от 1 до 5 приводит практически к тем же результатам, что и уменьшение ϵ от 1 до 0.2.

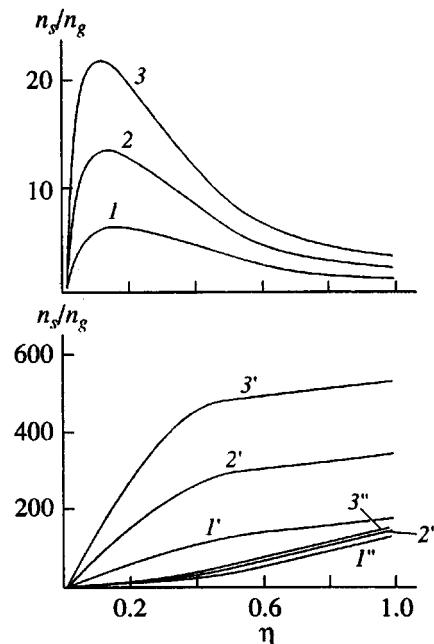


Рис. 7. Зависимости n_s/n_g (1–3), n_s (1'–3') и n_g (1''–3'') от конверсии при $\alpha = 0.7$ (1, 1', 1''), 0.9 (2, 2', 2'') и 0.95 (3, 3', 3''). $\epsilon = 0.2$; $n_0 = 1$; $M_0 = 4.0$, $I_0 = 0.04$ моль/дм³.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, предложенная модель двухфазной “живой” полимеризации удовлетворительно описывает основные особенности кинетики процесса и молекулярно-массовых характеристик образующихся продуктов. В зависимости от начальных условий отношение конечных степеней полимеризации высокомолекулярной и низкомолекулярной фракций может меняться от нескольких десятков до величин, близких к единице. При этом нет необходимости привлекать представления о зависимости кинетических параметров от того, какого типа ассоциаты (линейные или циклические) образуют “живые” цепи.

В то же время необходимо отметить, что эта модель весьма упрощена и не учитывает некоторые существенные моменты, которые не должны влиять на качественную картину получаемого описания, но могут заметно изменить его количественные характеристики.

Во-первых, в реальной системе величины ϵ и α должны быть связаны между собой. Дело в том, что часть монофункциональных “живых” цепей неизбежно будет оставаться в осадке, уменьшая число активных узлов сшивки или превращая тетрафункциональные узлы в трифункциональные (рис. 8).

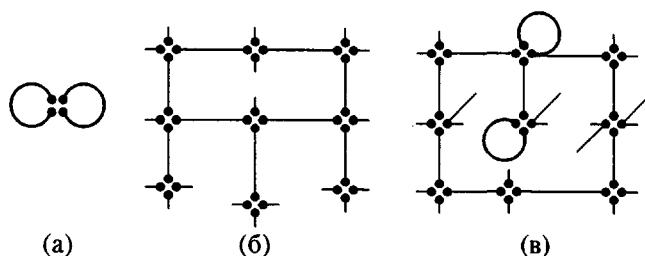


Рис. 8. Типы тетрамерных ассоциатов “живых” цепей: а – циклические ассоциаты бифункциональных цепей (растворимы); б – “идеальная” сетка ациклических ассоциатов бифункциональных цепей (гель, $\varepsilon = 1$); в – дефектная сетка с включением циклических ассоциатов и монофункциональных цепей (гель, $\varepsilon < 1$).

Во-вторых, величина ε может быть непостоянной и зависеть от степени полимеризации “живого” полимера в осадке. С одной стороны, с ростом длины бифункциональных цепей, как справедливо отмечается в работе [11], доля циклических ассоциатов уменьшается, следовательно доля ациклических ассоциатов, образующих узлы сшивки, должна при этом возрастать. С другой стороны, набухание сшитого полимера приводит к напряжениям, уменьшающим эффективную энергию связи в узлах сшивки и, тем самым, константы равновесия ассоциации. Можно ожидать, что в реальной системе эффективность сшивки может проходить через максимум.

В-третьих, напряжения, вызванные набуханием, должны также влиять на эффективные значения констант скорости роста цепей в осадке, приводя к их возрастанию по сравнению с полимеризацией свободных цепей. Такое повышение скорости роста цепей наблюдается даже для свободных цепей при полимеризации на монофункциональных инициаторах. В работе [4] отмечается, что приведенные значения эффективных констант скорости относятся к начальным стадиям. По мере роста цепей скорости полимеризации оказываются значительно выше, чем рассчитанные из приведенных уравнений (15)–(18). Авторы объясняют это явление тем, что по мере роста цепей возрастают стерические препятствия для тетramerной ассоциации, что приводит к увеличению констант диссоциации (в первую очередь, величины K_4). В работе [12] на примере полибутидиенов с концевыми сильно полярными цвиттерионными группами $\sim N^+(CH_3)_2(CH_2)_3SO_3^-$, склонными к образованию полиассоциатов в среде циклогексана, показано, что степень ассоциации попадает от ~ 20 до ~ 6 с повышением ММ от 7.6×10^3 до

77.5×10^3 . Очевидно, что такое падение степени ассоциации сопровождается увеличением констант диссоциации ассоциатов. Надо полагать, что в набухшей сетке сильно ассоциированного бифункционального полимера подобное явление может быть выражено в неменьшей степени.

Сопоставление результатов расчета с данными, полученными при направленном экспериментальном исследовании, позволит подобрать значения параметров модели, наиболее точно описывающих реальный процесс. Кроме того, такое сопоставление позволит выяснить степень отклонения упрощенной модели от реальной системы, а также определить, насколько необходим учет изложенных выше обстоятельств для более точного прогнозирования характеристик процесса и возможности его регулирования.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Эстрин Я.И. // Высокомолек. соед. А. 1996. Т. 38. № 5. С. 748.
2. Worsfold D.J., Bywater S. // Macromolecules. 1972. V. 5. № 4. P. 393.
3. Sanderson R.D., Roediger A.H.A., Summers G.J. // Polym. Intern. 1994. V. 34. P. 163.
4. Shamanin V.V., Melenevskaya E.Yu., Sgonnik V.N. // Acta Polymerica. 1982. B. 33. № 3. S. 175.
5. Энциклопедия полимеров. М.: Советская энциклопедия, 1977. Т. 3. С. 656.
6. Липатов Ю.С., Нестеров А.Е., Гриценко Т.М., Беловский Р.А. Справочник по химии полимеров. Киев: Наукова думка, 1971. С. 430.
7. Эстрин Я.И., Касумова Л.Т., Батурина С.М., Радугин В.С. // Высокомолек. соед. А. 1996. Т. 38. № 8. С. 1273.
8. Madani A.E., Favier J.C., Hemery P., Sigwalt P. // Macromol. Chem., Rapid Commun. 1990. V. 12. № 7. P. 329.
9. Lo G.Y.-S., Otterbacher E.W., Pews R.G., Tung L.H. // Macromolecules. 1994. V. 27. № 8. P. 2233.
10. Quirk R.P., Ma J.J. // Polym. Intern. 1991. V. 24. P. 197.
11. Madani A., Bellene J., Favier J.C., Hemery P., Sigwalt P. // Polym. Intern. 1993. V. 31. P. 169.
12. Pitsikalis M., Siakali-Kioula E., Hadjichristidis N. // J. Polym. Sci., Polym. Phys. 1996. V. 34. № 2. P. 249.

Bimodal Molecular Mass Distribution upon Polymerization in the Presence of Dilithium Initiators: A Two-Phase Process Model

Ya. I. Estrin

*Institute of Problems in Chemical Physics, Russian Academy of Sciences,
p/o Chernogolovka, Moscow oblast, 142432 Russia*

Abstract—A mathematical model describing polymerization of hydrocarbon monomers under the action of dilithium catalysts in a hydrocarbon medium is proposed. The model takes into account a two-phase character of the process and the possible growth of “living” chains in both solution and precipitate. It is assumed that predominantly monofunctional macromolecules are present in solution, while the precipitate contains for the most part bifunctional macromolecules forming a gel as a result of polyfunctional association of chain ends. The model is capable of explaining some experimental features such as the bimodal molecular mass distribution, the pattern of variation of the mass ratio of the high- and low-molecular-mass fractions during polymerization and as a function of the initial reaction conditions, and the S-shaped character of the kinetic curves at low (but not at high) initiator concentrations.