

7. Молекулярно-массовое распределение (ММР) продуктов радикальной полимеризации. На основании рассмотренной кинетической схемы радикальной полимеризации можно вычислить функцию распределения образующихся макромолекул по степеням полимеризации. Характер этой функции отражает роль различных реакций ограничения роста цепи. Изучение ММР продуктов полимеризации позволяет детально разобраться в механизме процесса. Для вывода функции ММР введем параметр  $\alpha$ , определяющий вероятность гибели растущего радикала:

$$\alpha = \frac{\Sigma V_o}{V_p}$$

где  $\Sigma V_o$  включает в себя все способы ограничения растущих цепей, характерные для данной системы. Тогда вероятность продолжения роста цепи равна  $1-\alpha$ , а функция, описывающая вероятность образования макрорадикала, содержащего  $M$  звеньев, будет иметь вид:

$$W_n(M) = \alpha(1-\alpha)^{M-1}$$

Предположим, что ограничение растущих цепей происходит в результате реакций диспропорционирования и передачи цепи. Статистически эти реакции эквивалентны, т.к. макрорадикалы в обоих случаях гибнут по мономолекулярному закону, т.е. из каждого макрорадикала степени полимеризации  $M$  образуется одна макромолекула той же степени полимеризации. При этом функция распределения "мертвых" цепей  $W_n'(M)$  будет совпадать с функцией распределения "живых" цепей и при достаточно большом  $M$  ( $\alpha \ll 1$ ) можно не считаться с дискретностью роста цепи, т.е. перейти от суммирования к интегрированию. Учитывая, что  $(1-\alpha)^{M-1} \approx e^{-\alpha M}$  для численной функции распределения "мертвых" цепей получаем:

$$\rho_n(M) = \alpha e^{-\alpha M}$$

Из условия нормировки следует, что  $\alpha = \frac{1}{\bar{M}_n}$ , где  $\bar{M}_n$  — среднечисленная молекулярная масса получаемого продукта и окончательно для  $\rho_n(M)$  в случае ограничения растущих цепей по реакциям диспропорционирования и передачи имеем:

$$\rho_n(M) = \frac{1}{M_n} e^{-M/M_n} \quad (17)$$

а для весовой функции распределения, определяемой как:

$$\rho_w(M) = \frac{M}{M_n} \rho_n(M)$$

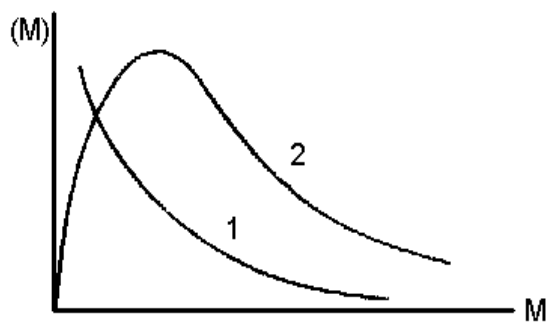
получим:

$$\rho_w(M) \equiv \frac{M}{M_n^2} e^{-M/\bar{M}_n} \quad (18)$$

Весовая и численная функции распределения по молекулярным массам одного и того же образца полимера, описываемые уравнениями (17) и (18), сопоставлены на

рис.2.

Теперь, рассмотрим случай ограничения растущих цепей по механизму рекомбинации. Макрорадикалы будут распределяться по молекулярным массам по тому же



**Рис.2.** Среднечисленная (1) и средневесовая (2) дифференциальные функции распределения по молекулярным массам полимера, полученного радикальной полимеризацией при ограничении растущих цепей по механизму диспропорционирования и передачи цепи.

закону, что и в предыдущем случае. Однако "мертвые" цепи будут образовываться за счет соединения двух "живых". То есть цепочка с молекулярной массой  $M$  образуется при взаимодействии цепей с молекулярными массами  $N$  и  $M-N$ , где  $N$  изменяется от 0 до  $M$ . Функция распределения "мертвого" полимера получается путем интегрирования произведения вероятностей существования макрорадикалов с массами  $N$  и  $M-N$ .

$$\rho_n(M) = \int_0^M \rho_n(N) \rho_n(M-N) dN = \int_0^M \alpha^2 e^{-\alpha N} e^{-\alpha(M-N)} dN$$

откуда

$$\rho_n(M) = \alpha^2 M e^{-\alpha M} \quad (19)$$

При одновременном действии обоих механизмов обрыва функцию распределения получают простым суммированием функций (17) и (19) с учетом их вклада в суммарную скорость ограничений растущих цепей. Если доля обрыва путем рекомбинации равна  $p$ , а доля диспропорционирования и передачи цепи  $(1-p)$ , то

$$\rho_n(M) = (1-p)\alpha e^{-\alpha M} + p\alpha^2 M e^{-\alpha M}$$

При этом отношение средневесовой молекулярной массы к среднечисленной, характеризующее ширину молекулярно-массового распределения, будет равно:

$$\frac{\overline{M}_w}{\overline{M}_n} = 2 \frac{1+2p}{(1+p)^2} \quad (20)$$

Все выведенные выше уравнения справедливы для радикальной полимеризации *при небольших степенях превращения мономера в полимер (не превышающих 10%)*. При больших глубинах превращения наблюдаются отклонения, связанные с возрастанием вязкости реакционной среды при увеличении концентрации растворенного в ней полимера, что приводит к замедлению диффузии макрорадикалов и резко уменьшает вероятность их рекомбинации или диспропорционирования. В связи с этим эффективная константа скорости обрыва значительно уменьшается. Концентрация радикалов в системе возрастает, а скорость полимеризации увеличивается. Это явление называют “гель-эффектом”. Если при радикальной полимеризации образуется полимер, нерастворимый или ограниченно набухающий в реакционной среде, то эффекты, связанные с диффузионным торможением реакции бимолекулярного обрыва проявляются уже начиная с очень малых глубин превращения.