
$$M_{\alpha} = E^{-\frac{1}{b}}$$

АКАДЕМИЯ НАУК СССР

С. Я. Френкель

ВВЕДЕНИЕ
в
СТАТИСТИЧЕСКУЮ
ТЕОРИЮ
ПОЛИМЕРИЗАЦИИ

А К А Д Е М И Я Н А У К С С С Р
И Н С Т И Т У Т В Ы С О К О М О Л Е К У Л Я Р Н Ы Х С О Е Д И Н Е Н И Й

С. Я. ФРЕНКЕЛЬ

**ВВЕДЕНИЕ
В СТАТИСТИЧЕСКУЮ
ТЕОРИЮ
ПОЛИМЕРИЗАЦИИ**



ИЗДАТЕЛЬСТВО «НАУКА»

Москва 1965 Ленинград

А Н Н О Т А Ц И Я

Настоящая книга посвящена статистической теории полимеризации, устанавливающей общие соотношения между полимеризационными механизмами и результирующим молекулярновесовым распределением (МВР). Знакомство с основами этой теории позволяет определить реальные пределы регулирования МВР и дает дополняющий кинетику метод анализа любых механизмов полимеризации по МВР продукта.

В книге изложены общие принципы статистической теории полимеризации и методов измерения МВР. Рассматриваются приложения статистической теории к описанию гомофазной радикальной, гомогенной и гетерогенной каталитической и гетерофазной радикальной полимеризации. Предложена классификация полимеризационных процессов по статистическим признакам и обсуждена проблема регулирования МВР.

Монография рассчитана на студентов старших курсов физических и химических факультетов и технологических вузов, аспирантов, научных сотрудников и инженеров-химиков и технологов, работающих в области высокомолекулярных соединений. Она может быть рекомендована как руководство для студентов старших курсов, специализирующихся в этой области.

ПРЕДИСЛОВИЕ

Быстрое развитие технологии синтетических полимеров стимулировало теоретические исследования, имевшие целью разработку общих принципов получения полимеров с заданными свойствами. Наибольшее развитие получили в этом плане исследования кинетики полимеризации, которым посвящена обширная серия монографий и статей, опубликованных за последнее 20-летие. Не последнее место в их числе принадлежит двум монографиям, опубликованным в СССР, — книге Х. С. Багдасарьяна [14], в которой в значительной мере нашли отражение классические исследования школы С. С. Медведева, и переводной монографии К. Бамфорда и др. [23]. В этих книгах изложены некоторые общие принципы, приложимые также к анализу других типов полимеризационных процессов и позволяющие выявить существование определенных корреляций между механизмом полимеризации и результирующим молекулярновесовым распределением.

Как известно, молекулярновесовое распределение во многом определяет реологические свойства полимеров, проявляющиеся при их переработке, и эксплуатационные (в первую очередь механические) свойства готовых изделий. Поэтому регулирование полидисперсности является важной составной частью общей программы получения полимеров с заданными свойствами.

Настоящая монография посвящена специально вопросу о взаимосвязи механизмов полимеризации и соответствующих молекулярновесовых распределений, причем решается этот вопрос не кинетическими, а статистическими методами, позволяющими в более общей форме вывести основные соотношения.

Книга основывается в значительной степени на работах автора, выполненных в 1949—1963 гг., вначале в лаборатории, руководимой проф. С. Е. Бреслером, а затем в руководимой автором лаборатории физической химии полимеров Института высокомолекулярных соединений Академии наук СССР. В то же время предпринята попытка пересмотреть и проанализировать со статистических позиций работы других авторов по кинетике полимеризации.

Будучи первым опытом чисто статистического описания полимеризационных механизмов, книга не претендует на полноту охвата литературного материала; как правило, цитируются лишь те работы, которые необходимы для формулирования основных принципов статистической теории полимеризации.

Мы надеемся, что книга окажется полезной не только для физиков и химиков, работающих в области полимеризации, но также и для инженеров, непосредственно сталкивающихся с проблемой регулирования свойств полимеров и изделий из них.

Одновременно мы хотели бы подчеркнуть, что монография рассчитана на достаточно подготовленного читателя, во всяком случае знакомого с основами физической химии и полимеризационной кинетики. Помимо упомянутых монографий, мы рекомендовали бы предварительное ознакомление с книгой С. Е. Бреслера и Б. Л. Ерусалимского [140], а также монографией В. Н. Цветкова, В. Е. Эскина и С. Я. Френкеля [42], где, в частности, изложена теория гидродинамических и оптических методов определения молекулярно-весовых распределений. Некоторые другие методы определения молекулярных весов и полидисперсности описаны в методическом пособии С. Р. Рафикова, С. А. Павловой и И. И. Твердохлебовой [47]. Наличие этих монографий позволило нам существенно разгрузить изложение, в особенности в части вопросов, рассмотренных в гл. 2.

Что касается использованного математического аппарата, то он не требует специальной подготовки сверх обычной программы нематематических факультетов вузов. Отдельные элементы математической статистики, необходимые для выводов основных соотношений, изложены в гл. 1. Мы не стремились при этом к абсолютной (формальной) математической строгости, предпочитая акцентировать внимание скорее на главных логических принципах и лежащих в их основе физических и физико-химических представлениях. Это же относится и к выводам конкретных функций распределения в гл. 3—6.

При подготовке книги к печати мне оказали существенную помощь С. А. Мнацаканов, В. Г. Баранов и А. Г. Повеценко, которым выражаю искреннюю признательность.

Особо я хочу выразить благодарность моему учителю С. Е. Бреслеру, совместно с которым около 15 лет назад были начаты исследования, развившиеся в дальнейшем в ту специальную область физической химии полимеров, которой посвящена настоящая книга.

С. Френкель.

ВВЕДЕНИЕ

§ 1. Значение молекулярновесовых распределений

Хорошо известно, что практически все синтетические полимеры полидисперсны, т. е. состоят из цепочек различных длин (степеней полимеризации). Полидисперсность является прямым следствием вероятностного характера процессов полимеризации; цель настоящей книги как раз и состоит в установлении некоторых общих корреляций между механизмами полимеризации и полидисперсностью, или молекулярновесовым распределением.

Полидисперсность представляет собой существенную молекулярную характеристику полимеров, во многом определяющую их механические и гидромеханические (реологические) свойства. При планировании технологических процессов с молекулярновесовым распределением надлежит считаться не в меньшей мере, чем с размерами, формой и гибкостью макромолекул, а также с их средним молекулярным весом. Заметим, что понятие «средний молекулярный вес» без сопроводительных уточнений оказывается неопределенным, ибо существует множество средних молекулярных весов (см. гл. 1 и 2) в зависимости от того, по какому признаку производится усреднение. Однако характер усреднения определяется не свободным выбором экспериментатора, а типом выполненных измерений. Вклад длинных и коротких молекул в свойства полимеров или процессы, служащие предметом измерений, неодинаков, поэтому эксперименты различных типов дают различные средние молекулярные веса.

Таким образом, с полидисперсностью следует считаться и при установлении корреляций между опытами различных типов; несовпадение определяемых значений молекулярных весов еще отнюдь не означает ошибочности измерений. Напротив, если эти измерения выполнены с достаточной точностью, отношения различных средних молекулярных весов могут служить количественной мерой полидисперсности, а во многих случаях по ним может быть воспроизведено и само молекулярновесовое распределение в форме некоторой аналитической функции. При желании эту функцию можно для наглядности представить графически в виде

интегральной или дифференциальной кривой распределения по молекулярным весам.

Рассмотрим теперь несколько подробнее некоторые аспекты технологии полимеров, в которых полидисперсность может играть существенную роль. Основным техническим достижением науки о полимерах является создание новых материалов с заранее заданными свойствами. Хотя эти свойства и предопределены в значительной мере перечисленными выше молекулярными характеристиками, передача их на «эксплуатационный уровень» осуществляется не непосредственно, а через надмолекулярную организацию [1, 2]. В свою очередь структурная информация о возможных для данного полимера типах надмолекулярной организации «зашифрована» в детальной химической структуре цепей (включаящей регулярность и стереорегулярность) и молекулярновесовым распределении. Химическая структура непосредственно предопределяет форму и гибкость индивидуальных цепей и возможные внутри- и межмолекулярные взаимодействия. С переходом от индивидуальных цепей к ансамблям нужно уже считаться с распределением размеров макромолекул, т. е. с молекулярновесовым распределением. В разбавленных растворах, где взаимодействие между макромолекулами слабо, оно прямым образом влияет на гидродинамические характеристики. С увеличением концентрации усиливаются межмолекулярные взаимодействия; они начинают во все большей степени экранировать прямые эффекты молекулярновесового распределения. Это не означает, что роль его уменьшается. Как мы увидим далее (гл. 2), абсолютные эффекты полидисперсности могут даже значительно возрасти, однако это связано с утратой простых корреляций, основанных на аддитивности вкладов. Практически некоторые количественные корреляции для молекулярновесовых распределений и реологических свойств удается еще установить для слабо структурированных отпавных (с технологической точки зрения) систем — концентрированных растворов или расплавов. Говоря о количественных корреляциях, мы имеем в виду принципиальную возможность вычислить какую-либо реологическую характеристику, например эффективную вязкость или, в более общем случае, кривую течения, если известно молекулярновесовое распределение.

В рациональном, т. е. соответствующем структурной информации [2] технологическом процессе, в результате тепловых и механических воздействий на отпавную систему полимеру придается определенная надмолекулярная организация. Теперь роль кинетических единиц, определяющих эксплуатационные и в первую очередь механические свойства изделия, играют уже характерные для данного типа надмолекулярной организации структурные элементы [1, 3] — более или менее упорядоченные ансамбли макромолекул, определенным образом расположенные в аморфной «матрице» полимера. Молекулярные характеристики и молеку-

лярновесовое распределение по-прежнему влияют на строение, корреляции в расположении и взаимодействия между структурными элементами. Но в целом эти характеристики уже целиком заэкранированы надмолекулярной морфологией полимера и количественные корреляции (в упомянутом выше смысле) между ними и механическими свойствами в настоящее время установить не удается.

Однако некоторые качественные соответствия могут быть сформулированы, что видно из нижеследующих простых рассуждений.

Прежде всего условимся различать полимерные материалы с сильными и слабыми взаимодействиями. Именно в первых доминируют только что рассмотренные надмолекулярные морфологические факторы, поскольку подвижность цепочек в целом и отдельных их звеньев существенно ограничена. И все же, если молекулярновесовое распределение таково, что в системе преобладают короткие цепочки, то из них трудно построить прочные структурные элементы и, что еще важнее, взаимодействие между уже образовавшимися структурными элементами будет очень слабым, так как оно должно осуществляться посредством достаточно длинных цепей, одновременно входящих в состав нескольких структурных элементов.

В полимерных материалах со слабыми взаимодействиями — к ним в первую очередь относятся эластомеры — цепочки сохраняют в диапазоне эксплуатационных температур значительную подвижность, чем обусловлена, как известно, высокая эластичность каучуков [4]. Разумеется, у того класса материалов, который по своим реологическим свойствам ближе к отправным системам, свойства индивидуальных макромолекул проявляются более непосредственным образом. Статистическое распределение размеров цепей играет здесь уже во многом определяющую роль, что видно из следующего, часто приводимого примера. Изобилие коротких цепочек, не говоря уже о том, что при этом трудно провести полноценную вулканизацию, резко понижает прочность каучука, а также температуру перехода в вязко-текучее состояние, когда утрачивается высокая эластичность. В известной мере эти низкомолекулярные фракции ведут себя подобно пластификатору. Наоборот, преобладание в распределении очень длинных цепей приводит к резкому повышению жесткости каучука, т. е. снова к утрате эластичности, хотя и по противоположной причине.

Это увеличение жесткости обычно объясняют большим количеством контактов между длинными цепями, приводящим к снижению их подвижности. Контакты не являются единичными, а представляют собой скорее всего пачечные элементы, включающие параллельно упакованные участки нескольких цепей. Очевидно, чем длиннее цепи, тем больше таких участков они захватывают на своем протяжении и тем меньше их подвижность в целом.

Несмотря на эту довольно очевидную качественную картину, попытки установления более количественных соответствий между эксплуатационными свойствами каучукоподобных полимеров и их молекулярновесовыми распределениями пока весьма немногочисленны. (Одним из наиболее подробных исследований в этой области является работа И. Я. Поддубного [5, 6], в которой некоторые такие соответствия были получены; там же имеется библиография по этому вопросу).

Обычно при установлении подобного рода зависимостей работают с фракционированными полимерами, чтобы в первую очередь выявить влияние на механические (и иные) свойства молекулярного веса «в чистом виде», а потом распространяют полученные выводы на нефракционированные полимеры. Вопрос о форме молекулярновесового распределения (будем далее для краткости обозначать его МВР) при этом остается открытым. На этот счет существуют различные мнения, но большинство исследователей сходится на том, что в случае каучуков не следует стремиться к чересчур узким распределениям. При этом принимается, что центральные фракции, группирующиеся вблизи максимума распределения, образуют основные «узлы» аморфной в целом сетки, а молекулы тяжелых фракций (высокомолекулярного хвоста распределения), одновременно проходящие через множество узлов, придают этой сетке необходимую прочность. Напротив, низкомолекулярные фракции играют роль «пластификатора», обеспечивающего гибкость системы в целом. Развивая эти представления, А. А. Коротков¹ полагает даже, что оптимальное МВР для синтетических каучуков должно быть бимодальным (т. е. с двумя максимумами, один из которых приходится на сравнительно низкомолекулярную область).

Вернемся теперь к материалам с сильными взаимодействиями. Типичными их представителями являются химические волокна, имеющие весьма специализированную надмолекулярную организацию [7]. Здесь удобно проследить за влиянием МВР на разных стадиях получения волокна, начиная с отправной системы — прядильного раствора или расплава. Как известно, первой стадией формирования волокна (в сегодняшней технологии) является экструзия такого раствора или расплава через фильеру. Это существенно реологический процесс, и характер течения через фильеру определяется в основном величиной эффективной вязкости η [8]. Как показал Ф. Бюхе [9], вязкое течение концентрированных растворов (начиная с некоторой критической концентрации) и расплавов при условии, что в гидродинамическом поле разрушены все структурные элементы, подчиняется закону

$$\eta = KM^3, \quad (1)$$

¹ Устное сообщение, IX научная конференция ИВС АН СССР, Л., 1962 г.

где K — коэффициент, зависящий от природы полимера и физического состояния системы (концентрации, растворителя и температуры для раствора, температуры для расплава); M — молекулярный вес.

Выше отмечалось, что вклады коротких и длинных цепей в процессы, используемые для измерений M , различны. В равной мере это относится и к технологическим процессам, в частности определяемым величиной эффективной вязкости.

Полагая, что вклады отдельных молекул в величину η аддитивны (что не вполне верно; при выводе формулы (1) Бюхе оперирует представлением о молекулярной сетке), можно переписать формулу (1) в виде

$$\eta = \sum w_i \eta_i = K \sum w_i M_i^3, \quad (2)$$

где w_i — весовая доля молекул с молекулярным весом M_i . Если сравнить эту формулу с формулой для характеристической вязкости (см. гл. 2)

$$[\eta] = K_\eta \sum w_i M^a, \quad (3)$$

где K_η — другой коэффициент, зависящий от природы системы полимер—растворитель; a — параметр порядка 0.5—0.8, то станет ясно, что вклад длинных цепей в η намного превосходит вклад в $[\eta]$. Поэтому эффективные вязкости полимеров с одинаковыми $[\eta]$, но разными МВР могут чрезвычайно сильно различаться. Неучет этого обстоятельства (о среднем молекулярном весе технологи обычно судят по $[\eta]$) может привести к серьезнейшим технологическим затруднениям, когда отправная система оказывается слишком вязкой.

После прохождения через фильеру полимер обычно приобретает лишь форму волокна, но не специфическую надмолекулярную организацию, придающую ему одновременно прочность и гибкость. Эта надмолекулярная организация создается в процессе ориентации. Это тоже реологический процесс, своего рода течение, но уже не в сдвиговом, а в продольном поле. Закономерности этого течения уже отличны от сформулированных для вязкого течения и, кроме того, сильно зависят от степени структурирования исходного, неориентированного, волокна. Чем больше волокно структурировано, тем труднее проследить за влиянием МВР. Однако если первоначальное волокно вполне аморфно, структуру его снова можно моделировать молекулярной сеткой, большая часть узлов которой обусловлена перехлестами цепей.

По-видимому, сходной структурой обладают и неориентированные пленки аморфных полимеров, например полистирола или поливинилацетата. Число узлов в такой сетке тем больше, чем больше в системе длинных цепей. При растяжении сырого волокна в принципе могут происходить два процесса — соб-

ственно деформация сетки, не связанная с изменением числа узлов, и течение, при котором молекулы проскальзывают друг относительно друга; часть узлов при этом разрушается. К ориентации приводит лишь первый процесс, ибо в нем участки цепей между узлами распределяются и укладываются параллельно; при скольжении же цепи сохраняют беспорядочную конфигурацию клубка.

Следовательно, ориентируемость исходной сетчатой структуры должна зависеть от МВР примерно таким же образом, как и эффективная вязкость; на ряде аморфных пленок Е. В. Кувшинский и Л. А. Лайус [10] показали, что это действительно так.

Наконец, можно задаться вопросом, сохраняются ли «следы» МВР в готовом волокне. По-видимому, здесь применимы те же качественные соображения, что и в случае каучуков. Поскольку некоторая подвижность цепей здесь должна сохраняться (без гибких сочленений между структурными элементами волокна не могли бы быть гибкими), наиболее явным образом МВР должно проявляться именно в тех участках и соответственно в тех процессах, где доминирующим механическим свойством является гибкость. Недавно это продемонстрировал Б. Э. Геллер [11], сравнивая устойчивость по отношению к двойным изгибам полиакрилонитрильных и полиперхлорвиниловых волокон с различными МВР. Устойчивость во всех случаях падала с уменьшением «среднего» молекулярного веса и увеличением полидисперсности. Интересно, что абсолютная величина этого эффекта МВР возрастает с увеличением степени ориентации (и соответственно прочности на разрыв). Возвращаясь к аналогии с каучуками, можно полагать, что введение слишком длинных молекул в волокно может привести к чрезмерной его жесткости, а слишком короткие цепочки не смогут объединиться в устойчивые структурные элементы и создать достаточно прочные сочленения между ними.

Это довольно примитивное рассмотрение позволяет все же заключить, что:

а) на стадии формирования слишком длинные цепи могут привести к технологическим затруднениям;

б) на стадии вытяжки (ориентации), напротив, их присутствие желательно;

в) в готовом волокне длинные цепи играют двойственную роль, с одной стороны, обеспечивая взаимосвязь структурных элементов, а с другой — повышая жесткость (при переходе через некоторый предел молекулярных весов).

Как видим, вопрос о влиянии МВР здесь более неясен, чем в случае каучуков. Некоторая противоположность влияния длинных цепей на разных стадиях приготовления волокна и в готовом волокне, а также явная недопустимость пластификации волокна низкомолекулярными фракциями (которая особенно от-

ридательно сказалась бы на стадии вытяжки) позволяют искать выхода в использовании отливной системы с оптимальным и по возможности узким МВР. К такому же заключению приводит и эмпирический опыт технологов [7, 11, 12].

Мы ограничимся этими примерами. Как видим, строгой количественной теории связи МВР с эксплуатационными свойствами полимерных материалов в настоящее время нет. Но если бы такая теория была, то можно было бы для каждого полимера в зависимости от его предназначения планировать оптимальное МВР. Здесь мы подходим к другой существенной стороне вопроса о полидисперсности, рассмотрению которой в основном и посвящена эта книга.

§ 2. Исследование механизмов полимеризации методом анализа МВР

Как уже отмечалось, МВР отражает механизм процесса полимеризации, который подчиняется статистическим законам. Анализируя экспериментальную кривую распределения, можно выяснить целый ряд деталей процесса полимеризации и охарактеризовать его механизм в целом. Наоборот, и это, пожалуй, еще важнее, зная механизм полимеризации, можно предсказать в основных чертах характер МВР. Указанное обстоятельство, которому не придавалось достаточного значения, имеет и непосредственный технологический выход. Хотя точные корреляции между МВР и эксплуатационными характеристиками полимерных материалов еще ждут своего установления, уже сегодня выявлено много надежных эмпирических и качественных закономерностей, которые следует принимать во внимание при планировании заводского технологического процесса. До настоящего времени при выборе такого процесса нередко доминируют экономические принципы и соображения технологической простоты. Однако подобный подход несовместим с проблемой создания материалов с заданными свойствами. Разумеется, указанные соображения не могут быть полностью отброшены, но их следует подчинить основной задаче. Как раз в той части, где эти свойства зависят от МВР, их сравнительно легко запрограммировать.

Необходимость подобной постановки проблемы наглядно иллюстрируется следующим примером. Очень часто при стереоспецифической полимеризации на каталитических системах циглер-наттовского типа [148] получают стереорегулярные полимеры с очень широкими МВР. Можно представить себе ситуацию, когда выигрыш в стереорегулярности полимера обесценивается чрезмерной полидисперсностью. В гл. 4 выведено общее соотношение, описывающее МВР при любой гетерогенной стереоспецифической полимеризации. Анализ его позволяет сформулировать некоторые физические принципы регулирования МВР. Они осно-

ваны на том, что ширина распределения почти однозначно определяется в этом случае характером равновесия между адсорбцией полимера на твердом катализаторе и переходом его в раствор. При этом МВР неминуемо оказывается широким, если образующийся полимер выпадает в осадок; напротив, его можно, по-видимому, сделать достаточно узким, если работать в хорошем растворителе, где десорбция облегчена.

Может возникнуть вопрос, почему проблема регулирования МВР не была поставлена в явной форме раньше, тем более что за последнее десятилетие было опубликовано несколько десятков работ по теории МВР и количество их продолжает расти. Дело, однако, в том, что большинство исследователей оперировало строгими математическими методами, которые зачастую приводили к соотношениям, совершенно непригодным для столь же строгой экспериментальной проверки. В еще большей мере эти соотношения были непригодны для прямого использования в промышленных условиях. В противовес этому ниже предлагается простой статистический метод расчета и интерпретации МВР, основанный на некоторых приближениях, вполне допустимых при современной точности экспериментов, и позволяющий выражать МВР удобными для анализа сочетаниями однотипных экспоненциальных функций. Параметры этих функций в свою очередь являются функциями скоростей роста и обрыва цепей и некоторых физических и топологических факторов, которыми собственно и определяется механизм полимеризации.

Подобный переход от кинетического описания МВР, требующего использования множества переменных параметров (констант элементарных реакций и концентраций компонентов полимеризующейся системы), к чисто статистическому описанию, оперирующему одним единственным параметром — отношением скоростей роста и обрыва материальных (не кинетических!) цепей, позволяет свести анализ МВР к определению отношения $M_w : M_n$ (средневесового к среднечисленному молекулярному весу) или установлению числа его максимумов. В тех случаях, когда распределение унимодально, значения $M_w : M_n > 2$ неминуемо указывают на то, что в исследуемом процессе эффективное время жизни растущих цепей непропорциональным образом увеличивается с их длиной. Зная это обстоятельство, уже сравнительно легко можно установить причину подобного аномального роста. Наличие нескольких максимумов МВР всегда оказывается следствием сосуществования в разных фазах (гетерофазная полимеризация) или последовательной реализации во времени различных механизмов полимеризации, каждый из которых характеризуется своим отношением скоростей роста и обрыва цепи.

С помощью подобного предварительного анализа МВР удастся быстро охарактеризовать механизм полимеризации в общих чертах. Далее он может быть детализирован при сравнении экс-

периментального и «теоретического» МВР (или кинетическими методами). Мы хотим здесь подчеркнуть, что статистический метод анализа механизмов полимеризации вовсе не исключает, а дополняет кинетические методы анализа, и наиболее полная информация о процессе может быть получена при комбинации обоих методов. Однако кинетическими методами никогда не удастся охарактеризовать механизм полимеризации в целом, т. е. различить гомо- и гетерофазный процесс или установить, каким образом зависит эффективное время жизни растущих цепей от их длины, тогда как статистический метод позволяет непосредственно получить эту информацию, разумеется, ценой потери некоторых деталей.

Именно эти особенности статистического метода позволяют и «перевернуть» задачу, и в общих чертах предсказать характер полидисперсности, если известны топологические особенности реакции и физические условия, в которых она протекает. Изложению этих общих принципов анализа посвящена гл. 1. В ней, в частности, доказывается лемма о равновесном распределении растущих цепей, на которой основывается вся теория МВР и с помощью которой сравнительно легко «конструируются» МВР для любых гомо- и гетерофазных полимеризующихся систем. Несколько обособленное положение занимает гл. 2. В принципе незаинтересованный в экспериментальных методах читатель мог бы ее пропустить и сразу перейти к гл. 3. Однако нам казалось целесообразным пойти на такой разрыв в последовательности изложения по двум причинам.

1. Во всех последующих главах мы стремились, там где это возможно, теоретические построения иллюстрировать экспериментальными данными. Большей частью это наши собственные данные, но полученные различными методами. Как правило, при выборе метода мы руководствовались характером информации об МВР, которую хотели извлечь из измерений. Поэтому в гл. 2 основное внимание уделено именно проблемам интерпретации измерений различных типов, тогда как за практическими деталями этих измерений мы отсылаем читателя к монографиям [42, 47, 140].

2. В гл. 2 рассмотрены также вопросы о корреляции различных типов измерений и о различных средних молекулярных весах, слабо освещенные в научной литературе. При этом приводятся некоторые таблицы, могущие найти применение для практических быстрых оценок полидисперсности.

В этой же главе очень кратко затрагиваются мало изученные вопросы о композиционной неоднородности и «полидисперсности формы», с которыми неминуемо сталкиваются исследователи, работающие в области сополимеризации, в особенности с блок- и привитыми сополимерами.

Гл. 3 посвящена гомофазной радикальной, преимущественно виниловой полимеризации. В ней выведено (и подтверждено на

опыте) общее МВР для процессов, в которых сосуществуют квази-мономолекулярный и рекомбинационный обрывы цепей; это распределение соответствует стационарной стадии полимеризации при отсутствии реакций передачи цепи на полимер.

Далее рассмотрены изменения условий полимеризации со степенью конверсии (ψ). Показано, что постепенное исчерпание мономера при приблизительном постоянстве числа растущих цепочек или уменьшение концентрации растущих цепочек при приблизительно постоянной концентрации мономера приводят к совершенно однотипному расширению МВР. На этом основании можно предсказать общий характер изменений МВР с ψ на квазистационарной стадии вследствие изменения концентраций компонентов. Положение существенно меняется, когда реакция роста цепи становится диффузионно-управляемой. Теперь разыгрывается серия вторичных реакций, связанных с передачей цепи на полимер и могущих изменить как МВР, так и свойства индивидуальных молекул.

В гл. 3 затрагивается также вопрос о влиянии формы растущих молекул на кинетику полимеризации, к которому мы возвращаемся также в 5-й и 6-й главах.

Гл. 4 посвящена анализу полимеризационных процессов, в которых время жизни растущих цепей сложным образом зависит от их длины. Показано, что при радикальной полимеризации с многократными разветвлениями макромолекул вследствие передачи цепи на полимер МВР может быть легко выведено с помощью представления о самоускоряющемся процессе (в котором скорость роста цепей возрастает с молекулярным весом). Далее рассматриваются МВР, получающиеся при полимеризации на циглеровских катализаторах; о них уже говорилось выше.

В гл. 5 предложена качественная теория неравновесной полимеризации, протекающей без обрыва цепи (живые цепи). Как правило, соответствующие МВР удается проанализировать с помощью леммы (гл. 1), рассматривая их как предельный случай равновесных распределений с исчезающе малой скоростью обрыва цепи. Такой подход оказывается особенно удобным при описании нарушенного роста живых цепей в присутствии «гасящих» примесей, или переносчиков цепи, или «переходных» распределений, возникающих при полимеризации некоторых циклических мономеров.

В гл. 6 рассмотрен широкий класс гетерофазных полимеризаций, неминуемо приводящих к мультимодальным МВР. В этой главе показано, что так называемый гель-эффект связан с переходом от гомо- к гетерофазной полимеризации и соответственно приводит к искажению нормальных унимодальных МВР.

В гл. 7, представляющей собой общее заключение, кратко рассмотрены некоторые процессы полимеризации и деструкции,

которые с помощью леммы можно свести к уже проанализированному. Кроме того, в этой главе рассмотрен вопрос о регулировании МВР.

§ 3. Несколько замечаний по терминологии и обозначениям

Обычно полимеры с широким МВР именуется «полидисперсными». Этот термин, широко используемый в настоящее время, на самом деле не вполне точен. Полидисперсность в коллоидной химии обозначает, как известно, неоднородность дисперсных систем — суспензий и эмульсий. В науку о полимерах этот термин перешел в то время, когда не были сформулированы основные представления о растворах полимеров как истинных, а сами полимеры зачастую трактовались как лиофобные коллоиды (в первой половине 30-х годов). Во второй половине 30-х годов, после того как стало ясно, что неоднородность гомополимеров носит статистический, а не структурный характер, термин полидисперсность был автоматически перенесен на молекулярную неоднородность.

Однако молекулярная неоднородность не ограничивается различием длин цепей. В случае сополимеров, в особенности блок- и привитых, отдельные макромолекулы могут различаться также по своему химическому составу или по форме. Чтобы лучше различать эти виды неоднородности, предлагались различные термины; в частности, неоднородность, связанную только с длинами цепей, предлагалось именовать «полимолекулярностью» [13]. Этим термином иногда пользуются и в настоящее время, однако он не привился в научной литературе о полимерах.

Поскольку большинство исследователей понимает под полидисперсностью именно ту форму молекулярной неоднородности, которая описывается МВР, мы при дальнейшем изложении сохраним эту, наиболее привычную, терминологию.

В отличие от полидисперсности неоднородность состава мы будем именовать композиционной неоднородностью, а неоднородность формы — молекулярным полиморфизмом.

Еще одно замечание необходимо сделать в отношении символики для обозначения функций распределения от различных аргументов, которые сами по себе являются функциями молекулярного веса. Все эти функции обозначаются одинаковыми символами — $q_n(x)$ или $q_w(x)$; индексы n и w соответствуют численной и весовой функциям распределения. Аргумент x играет при этом роль второго индекса; так, например, $q_n(M)$ и $q_n(x)$ — *разные функции*, т. е. при $|x| = M$ $q_n(M) \neq q_n(x)$, но зато обязательно $q_n(M) dM = q_n(x) dx$.

Это же относится и к интегральным функциям распределения: подынтегральные выражения в $\int_0^M q_n(M) dM$ и $\int_{x(M=0)}^{x(M)}$ $q_n(x) dx$

неравны, но численные значения интегралов должны совпадать, когда верхний предел интегрирования по x соответствует верхнему пределу интегрирования по M . Обычно в подобных случаях функции обозначают различными буквами; мы предпочитаем одинаковые буквенные обозначения, чтобы подчеркнуть, что речь идет об односторонних функциях различных аргументов, в свою очередь связанных между собой одно-однозначной зависимостью. Об этом необходимо помнить при рассмотрении соотношений для перехода от одной функции распределения к другой.

В остальном, если не считать специальных новых терминов, вводимых в гл. 1 и 2, мы пользуемся общепринятой стандартной терминологией, не требующей дополнительных комментариев.

Г л а в а 1

ОБЩИЙ МЕТОД РАСЧЕТА РАВНОВЕСНЫХ МВР

§ 1. Краткая история вопроса

Условимся понимать под равновесной полимеризацией процесс, протекающий в условиях квазистационарности [14], когда время изменения макроскопических параметров полимеризующейся системы очень велико по сравнению с временем жизни (т. е. роста) отдельных цепочек. При этих условиях в сравнительно узких диапазонах степеней превращения от ψ до $\psi + \delta\psi$ (полимеризационный инкремент) можно считать концентрации реагирующих компонентов системы постоянными, скорости инициирования и обрыва кинетических цепей не только равными друг другу, но также постоянными и, следовательно, МВР не зависящим от времени, во всяком случае в пределах данного полимеризационного инкремента. Основное условие установления равновесного распределения можно свести к тому, что все растущие цепочки характеризуются некоторым средним временем жизни τ , определяющим их среднюю степень полимеризации; это время является функцией скоростей роста и обрыва цепей. До тех пор, пока время остается постоянным и конечным, распределение будет равновесным. Последний термин означает существование статистического равновесия между реакциями роста и обрыва цепи; это равновесие того же характера, что полимеризационно-деполимеризационное равновесие в замкнутых системах, когда количества связей, возникающих и исчезающих в единицу времени, равны. Всякое нарушение этого равновесия, если только оно не означает перехода к новому равновесию с новым значением τ , связано с резким изменением кинетики процесса и обычно с нарушением стационарности. Быстрое увеличение скорости обрыва цепей при сохранении скорости роста приводит к прекращению полимеризации. Наоборот, быстрое увеличение скорости роста или (что эквивалентно) уменьшение скорости обрыва приведет к доминированию реакции роста, что в свою очередь выразится в приобретении МВР неравновесного характера; МВР теперь будет изменяться со степенью конверсии, смещаясь вправо по оси молекулярных весов.

Согласно определению (§ 2), функция распределения по степеням полимеризации p представляет собой вероятность того, что цепочка, произвольно выбранная из некоторого ансамбля, будет иметь длину p . Можно также определить функцию распределения как относительную концентрацию цепочек длины p . Задача состоит в том, чтобы записать эту вероятность, или концентрацию, в виде функции параметров, характеризующих полимеризующую систему. Как во всякой другой статистической задаче, где процесс характеризуется средним временем жизни, вероятность того, что цепочка росла некоторое время t , должна быть пропорциональна $e^{-t/\tau}$. Ниже мы докажем это более строгим образом, непосредственно введя в рассмотрение p или молекулярный вес M .

Заметим, что поскольку время роста пропорционально длине данной цепочки к моменту прекращения роста, а τ , очевидно, пропорционально средней степени полимеризации \bar{p} , мы можем полагать, что вероятность обнаружения растущей цепочки длины p равна

$$q(p) = K \exp(-p/\bar{p}), \quad (1.1)$$

где K — нормирующий множитель, равный, очевидно, $1/\bar{p}$.

Мы пока не делали никаких предположений о τ , допуская, что константа скорости обрыва цепи k_t не зависит от длины цепочки. Это не вполне очевидное предположение было сделано Флори [15] на следующих основаниях: акт обрыва кинетической цепи состоит из сближения двух цепочек (если обрыв происходит за счет модификатора, постоянство k_t не нуждается в доказательствах) и их взаимодействия, на которое требуется некоторое время. В целом это процесс диффузионно-управляемый. Но так как коэффициент диффузии коротких цепей больше, чем длинных, то, хотя короткие цепи быстрее сближаются, для них повышена вероятность того, что они разойдутся, не успев прореагировать. Длинные же цепи, напротив, сближаются медленно, но зато и вероятность того, что они разойдутся, не успев прореагировать, меньше. Поэтому стерические факторы констант скорости обрыва длинных и коротких цепей должны быть одинаковы. Что же касается энергий активации, то они определяются только природой взаимодействующих активных центров. Опыт подтверждает это предположение, и именно поэтому любая гомогенная система, где сосуществуют реакции обрыва и роста цепей, может характеризоваться постоянным (в ограниченном диапазоне степеней конверсии) средним временем жизни τ , а следовательно, распределением растущих цепей вида (1.1). При этом совершенно безразлично, какова детальная природа полимеризационного процесса — радикальная или каталитическая полимеризация или поликонденсация. В частности, соотношение вида $q(p) = \bar{p}^{-1}e^{-p/\bar{p}}$ было впервые выведено Флори при рассмотрении равновесной поликонденсации [16] и

соответствующая равновесная функция распределения (или «наиболее вероятное распределение») называется его именем.

Даже если ограничиться этим простейшим случаем, то задача еще не исчерпывается выводом формулы вида (1.1). Нужно теперь установить, как параметр распределения, т. е. ρ или τ , зависит от кинетических констант и как последние зависят от физических условий проведения процесса — температуры, давления, вязкости среды и от топологии реакции. Кроме того, необходимо знать, каким образом происходит обрыв цепи — диспропорционированием, рекомбинацией или иными способами. Это позволит нам написать функцию распределения мертвых цепей в виде аналитической функции микро- и макроскопических параметров (ξ_i) системы. С чисто формальной точки зрения, это означает, что

$$q(\rho) = q(\xi_1, \xi_2, \dots, \xi_n). \quad (1.2)$$

Но если мы знаем параметры ξ_i заранее, то, очевидно, еще до проведения полимеризации сможем предсказать, какое получится распределение. Разумеется, задача не может быть решена столь прямолинейным образом, но постановка проблемы именно такова.

В тех случаях, когда константы скорости роста или обрыва k_p или k_t зависят от длины цепочки, распределение растущих цепей уже не удается описать простой формулой (1.1), хотя само понятие среднего времени жизни при этом и не может быть исключено. Оно, однако, приобретает более формальный смысл и перестает быть параметром распределения (§ 5).

Особенно рельефно топологические факторы проявляются при гетерогенной и гетерофазной полимеризации. Они тоже могут быть учтены в обобщенной функции вида (1.2), которая скорее всего будет представлять собой комбинацию простых распределений, каждое из которых соответствует некоторому частному механизму полимеризации.

Наконец, неравновесные распределения также могут рассматриваться, исходя из сформулированных общих принципов, как предельный случай равновесных, когда отношение скорости обрыва к скорости роста стремится к нулю (случай, когда это отношение стремится к бесконечности, тривиален и в рассмотрении не нуждается).

Приведенная здесь постановка проблемы отличается лишь деталями и терминологией, а не в принципе от постановки ее другими авторами. Во всех случаях надо связать МВР с механизмом полимеризации и выразить параметры МВР через физические и химические характеристики полимеризующейся системы. Однако методы, которыми это делалось, у разных авторов весьма различны.

Если проследить за историей вопроса, станет очевидным, что каждый раз при появлении нового полимеризационного процесса для него специально предлагалось собственное статистическое

описание. Обычно оно основывалось на рассмотрении детальной кинетики и приводило к упоминавшимся уже довольно громоздким и неудобным для экспериментальной проверки выражениям.

Пионером в этой области надо считать Флори, который еще до второй мировой войны вывел равновесные распределения при поликонденсации и радикальной полимеризации [15]. Заметим, что как раз его выводы просты и удобны для проверки, которая зачастую сводится просто к анализу отношения средневесового и среднечисленного молекулярных весов (M_w/M_n). Почти одновременно с Флори и независимо от него сходные соотношения вывел Г. Шульц [17]. Шульц исследовал также вопрос (которого мы пока не касались) об изменениях МВР со степенью конверсии и показал, в частности, что средний молекулярный вес убывает на поздних стадиях полимеризации из-за постепенного исчерпания мономера и повышения скорости роста цепей.

Несправедливо забытой оказалась важная работа Херингтона и Робертсона [18]. В этой работе в сущности уже содержалась программа обобщенного метода расчета равновесных распределений, основанная на анализе отношения k_i/k_p . Херингтон и Робертсон при этом принимали во внимание не только простейший случай, когда k_i/k_p не зависит от M , но и учли возможные последствия такой зависимости. Они предсказали также общий характер изменений МВР со степенью конверсии для случая $(\partial/\partial M)(k_i/k_p) \neq 0$.

По-видимому, эта работа не нашла признания из-за скудного экспериментального материала, которым тогда располагали авторы для подтверждения теоретических выводов; в частности, в то время не были известны полимеризации, в которых k_p или k_i зависят от M .

В связи с развитием окислительно-восстановительных процессов полимеризации в водной фазе рядом авторов [19—21] был предпринят расчет соответствующих МВР, но при этом не принималось во внимание, что процесс не является истинной полимеризацией в растворе. Своего рода вершины этот формальный подход достиг в работе Эрикссона [22], где рассматривалась редокс-полимеризация метилметакрилата в водной фазе; автор получил решаемые лишь численным интегрированием уравнения, описывающие изменение МВР со степенью конверсии, которые, однако, полностью разошлись с экспериментальными данными того же Эрикссона. Метод скоростной седиментации в ультрацентрифуге дал тримодальное МВР, тогда как расчеты приводили к унимодальному распределению. Причиной ошибки явился здесь, по-видимому, неучет гетерофазного характера полимеризации в водной системе.

Существенным шагом вперед явилось развитие общих принципов расчета на основе кинетических схем, изложенных в монографиях Бамфорда и др. [23, 24]; Бамфорд и Томпа [25] впервые использовали аппарат математической статистики для детального

анализа некоторых типов полимеризации, задаваясь определенными представлениями о механизме обрыва кинетических цепей и реакциях передачи цепи. Им удалось, в частности, показать, что МВР разветвленного полимера (ветви которого возникают в результате передачи цепи на полимер) может быть представлено в виде суперпозиции частных распределений для фракций, характеризующих возрастающими степенями разветвленности. Идея Бамфорда и Томпа заключалась в том, что, если сформулировать кинетическую схему, моменты функции распределения (§ 2) могут быть выражены через кинетические параметры, а функция распределения в свою очередь может быть воспроизведена по своим моментам. Однако и эти авторы получили достаточно сложные выражения, не всегда удобные для практического применения.

Другой общий прием для случая τ , меняющихся только со степенью конверсии, очень близкий к тому, который впоследствии развит нами, был предложен Уотсоном [26], рассмотревшим МВР при вивиловой полимеризации, когда сосуществуют два типа реакций обрыва цепи. Однако Уотсон пользовался неудачными параметрами. Стремясь к унификации формул, он заменил время жизни живых цепей среднечисленными степенями полимеризации уже сформировавшихся цепей; при этом ясный кинетический смысл параметров был утрачен.

Вариант вывода МВР на основе чисто кинетических соображений имеется также в монографии Х. С. Багдасарьяна [14].

Мы не задаемся целью провести здесь полный обзор работ, посвященных МВР при разных механизмах полимеризации; как мы уже упоминали, их очень много, и одно их перечисление заняло бы очень много места. Укажем лишь, что одновременно с развитием усовершенствованных статистических методов расчета, как естественная реакция на громоздкость получающихся при этом выражений, появился ряд работ — в первую очередь здесь надо назвать Бизли [27], — авторы которых избрали путь отказа от детализированных МВР, заменив их сравнительно простыми приближенными функциями, легко проверяемыми на опыте. Бизли ввел свою функцию для описания кинетики разветвлений в полиэтиленах высокого давления (§ 2, гл. 4); другую функцию предложил Тунг [28], а позже — Веслау [29] уже для циглеровских полиэтиленов. Существенное различие этих функций, однако, заключается в том, что распределение Бизли имеет очень ясный кинетический смысл, а распределения Тунга и Веслау в общем лишены его. Но зато они обладают тем практическим достоинством, что позволяют подогнать экспериментальное МВР под простые аналитические функции. Разумеется, такой подход при бесспорном экспериментальном удобстве таит в себе известную опасность, так как отнимает у экспериментатора возможность регулировать распределение (смысл параметров модельных рас-

пределений неясен!). Мы покажем ниже, что чрезмерное разнообразие модельных распределений отнюдь не диктуется необходимостью, и все они могут быть сведены к одному «предварительному» распределению, параметры которого имеют ясный смысл; анализ (снова предварительный) этих параметров может быть проведен посредством оценки отношения M_w/M_n , после чего может быть скорректирована и сама форма распределения. Как правило, анализ сводится при этом к выяснению вопроса, зависит или не зависит константа скорости обрыва цепи от ее длины, и к установлению причин такой зависимости, если она есть.

После того как М. Шварц [30] впервые описал получение «почти монодисперсных полимеров» методами живых цепей, появилось большое количество работ, где соответствующие МВР рассчитывались при разных механизмах роста цепей (моно- или бифункциональный) и при разных допущениях о взаимодействии активных концов цепей с гасящими примесями. Как правило, примеси возвращают неравновесному поначалу распределению равновесный характер. Наиболее отчетливо это было показано С. Е. Бреслером, А. А. Коротковым, М. И. Мосевичким и И. Я. Поддубным [31].

Совсем недавно появились некоторые детализированные расчеты изменений МВР со степенью конверсии (например, [32]). Интересно отметить, что в работе [32] авторам удалось показать теоретически, что при некоторых условиях МВР типа (1.1), которое лишено максимума, превращается в распределение с максимумом исключительно благодаря изменению скоростей элементарных реакций, но не их характера.

Основы развиваемого далее метода исследования были заложены в нашей работе с С. Е. Бреслером [33], посвященной исследованию полимеризации стирола. Позже, также совместно с С. Е. Бреслером, нами был исследован ряд систем и качественно изучен механизм некоторых вторичных реакций при радикальной полимеризации [34]. В дальнейшем, уже порознь, мы исследовали отдельные аспекты каталитической полимеризации на комплексных катализаторах циглер-наттовского типа [35, 36]; при этом нами [35] была сделана первая попытка ввести непосредственным образом топологические принципы в анализ кинетики на основе МВР. Более удачная, на наш взгляд, попытка была сделана Бреслером и Мосевичким при рассмотрении кинетики отрыва цепи от поверхности катализатора [36]. Их рассмотрение, приводящее к узким или мультимодальным МВР, однако, также нельзя считать беспорным или во всяком случае приложимым ко всем вариантам полимеризации циглер-наттовского типа. Строже вопрос был рассмотрен для случая широких распределений Гордоном и Рйонг-Жун Ро [37], которые, применив метод Херингтона [22], в явной форме учли зависимость константы скорости обрыва цепи от ее размеров. Однако выведенное ими МВР носит слишком част-

ный характер, и мы ниже предложим более общую форму МВР для подобных систем.

Недавно нам удалось более прямым образом ввести в рассмотрение топологические принципы при анализе гетерофазных полимеризаций [38, 39]. Этому вопросу посвящена гл. 6.

Следует указать, что одновременно с развитием принципов статистического анализа МВР разрабатывались и методы экспериментального их исследования. Краткое рассмотрение этого вопроса будет дано в гл. 2.

§ 2. Основные статистические представления

Как уже было указано, предлагаемый ниже метод анализа равновесных распределений сводится к несложным операциям с однотипными функциями. При этом сложные распределения выражаются через простые на основе теоремы о произведении вероятностей. Удобнее поэтому пользоваться непрерывными распределениями, так как тогда результирующие распределения удается выразить простыми комбинациями экспоненциальных функций, а соответствующие средние молекулярные веса получатся непосредственным интегрированием этих функций.

Итак, пусть dn (чему в прежних обозначениях соответствует $q(p)$) будет относительное число ($\int dn = 1$) макромолекул с молекулярными весами в некотором узком диапазоне от M до $M + dM$. Численная функция распределения $q_n(M)$ по аналогии с плотностью вероятности определится из соотношения

$$dn = q_n(M) dM, \quad (1.3)$$

и условие нормировки сведется к

$$\int_0^{\infty} q_n(M) dM = 1. \quad (1.4)$$

Разумеется, на самом деле минимальное возможное значение $M = m_0$ (молекулярный вес мономера) и бесконечно длинные молекулы также не существуют.¹ Но уже при средних степенях полимеризации порядка 100 погрешность, вносимая этим допущением (и вообще пренебрежением дискретностью), ничтожна.

Среднее значение молекулярного веса в любой степени выражается очевидной формулой

$$\overline{M^q} = \int_0^{\infty} M^q q_n(M) dM \quad (1.5)$$

¹ См. по этому поводу работу [155].

и называется моментом распределения порядка q . Любое отношение двух последовательных моментов вида

$$M_q = \frac{\overline{M^q}}{M^{q-1}} \quad (1.6)$$

представляет собой средний молекулярный вес. Чтобы не путать его с величиной вида

$$M_p = \sqrt[p]{\overline{M^p}}, \quad (1.7)$$

которая тоже имеет смысл среднего молекулярного веса, условимся [4, 12, 40] называть M_q q -средними молекулярными весами. Как следует из характера усреднения (1.5), все моменты $\overline{M^q}$ представляют собой среднечисленные значения M^q . Первый q -средний вес (M_1), обозначаемый обычно M_n — среднечисленный молекулярный вес, получаемый при осмотических и родственных (криоскопия, эбуллиоскопия и т. п.) измерениях.

По аналогии с численной функцией распределения определим весовую функцию распределения как коэффициент пропорциональности между относительным весом (весовой дробью) молекул, заключенных в диапазоне от M до $M+dM$, и шириной этого диапазона:

$$dw = q_w(M) dM. \quad (1.8)$$

Так как очевидно, что $dw \sim Mdn$, то из условия нормировки

$$\int_0^{\infty} q_w(M) dM = 1 \quad (1.9)$$

следует, что

$$q_w(M) = \frac{M}{M_n} q_n(M). \quad (1.10)$$

Момент порядка p весового распределения определится по аналогии с (1.5) как

$$\overline{M^p} = \int_0^{\infty} M^p q_w(M) dM, \quad (1.11)$$

или

$$\overline{M^p} = \frac{\overline{M^{q+1}}}{M_n}. \quad (1.11^*)$$

Так же как для q -средних весов, можно записать

$$M_p = \frac{\overline{M^p}}{M^{p-1}},$$

однако нет необходимости вводить специальную категорию p -средних весов, ибо просто

$$M_{p=q} \equiv M_q^{(w)} = M_{q+1}^{(n)}, \quad (1.11^{**})$$

где дополнительные индексы (w) и (n) указывают, что усреднение производилось соответственно по весовой и численной функциям распределения. Все моменты, представляемые формулой (1.11), суть средневесовые значения M^p , а при $p=1$ получается средневесовой молекулярный вес, обозначаемый M_w :

$$M_w \equiv \int_0^{\infty} M q_w(M) dM, \quad (1.12)$$

или

$$M_w \equiv \int_0^{\infty} M^2 q_n(M) dM / M_n. \quad (1.12^*)$$

Может возникнуть вопрос, целесообразно ли иметь дело с обеими операциями, т. е. усреднением и по числу и по весу молекул, если они взаимозаменяемы. Конечно, в целях экономии символов можно было бы обойтись одной функцией, скажем, $q_n(M)$. Однако это связано с практическими неудобствами, так как экспериментальная информация о полидисперсности почти всегда получается в форме нелинейных преобразований $q_w(M)$. С другой стороны, ограничиваться одной этой функцией тоже невыгодно, так как все статистические расчеты удобнее производить с $q_n(M)$. Поэтому мы будем пользоваться обеими функциями распределения, помня о значениях символов « w » и « n ».

Нередко вместо дифференциальных функций распределения $q_n(M)$ и $q_w(M)$ бывает удобнее пользоваться интегральными функциями

$$\left. \begin{aligned} n(M) &= \int_0^M q_n(M) dM, \\ w(M) &= \int_0^M q_w(M) dM, \end{aligned} \right\} \quad (1.13)$$

представляющими собой соответственно относительное число и относительный вес молекул в диапазоне весов от 0 до M . Разумеется, эти функции дают такую же информацию о полимере, как и дифференциальные распределения.

Если существует одно-однозначная функция молекулярного веса x , то, очевидно, должно быть

$$\left. \begin{aligned} q_n(x) dx &= q_n(M) dM = dn, \\ n(x) &\equiv \int_{x(M=0)}^{x(M)} q_n(x) dx = \int_0^M q_n(M) dM \equiv n(M). \end{aligned} \right\} \quad (1.14)$$

Аналогичные равенства можно написать для $q_w(x)$ и $w(x)$. Из (1.14) следует простое правило преобразований

$$q_n(M) = q_n(x) \frac{dx}{dM}, \quad (1.15)$$

на котором основаны все экспериментальные методы определения полидисперсности.

Чаще всего под параметром x понимается какая-нибудь гидродинамическая характеристика, но это может быть и иная величина. Мы уже могли убедиться (§ 1), что при некоторых расчетах удобнее пользоваться не молекулярным весом, а степенью полимеризации $p = M/m_0$ (m_0 — молекулярный вес мономерного звена).

Поскольку в соответствии с (1.14) $q_n(p) dp = q_n(M) dM$, все сказанное о моментах и иных характеристиках распределения $q_n(M)$ сохраняет силу и для $q_n(p)$; в частности, $\bar{p}_q = M_q/m_0$ и т. д., а

$$q_w(p) = \frac{p}{p_n} q_n(p). \quad (1.16)$$

Эта функция определяется более наглядным образом, чем $q_w(M)$, будучи относительным числом мономерных звеньев, заключенных во всех цепочках степени полимеризации p .

Для предварительных оценок нередко требуется сформулировать какой-либо количественный критерий полидисперсности. В связи с этим полезно подчеркнуть различие между геометрической и статистической шириной распределения. Первая в конечном счете определяется расстоянием максимума распределения от начала координат и абсолютным расстоянием между какими-либо особыми точками кривой. Наглядной, но совершенно недостаточной мерой геометрической ширины является так называемая полуширина ΔM , смысл которой виден из рис. 1. Предпочтительнее, однако, пользоваться другой величиной, которая более определенным образом связана с функцией распределения — стандартным отклонением

$$\sigma(M) = \sqrt{\overline{M^2}}, \quad (1.17)$$

где $\overline{M^2}$ — второй момент относительно среднего значения (дисперсия), определяемый по аналогии со среднеквадратичной флуктуацией

$$\overline{M^2} = \overline{M^2} - (\overline{M})^2. \quad (1.18)$$

Для распределения $q_n(M)$, очевидно (ср. (1.6)),

$$\sigma_n^2 \equiv \overline{M_{0,n}^2} - M_w M_n - M_n^2, \quad (1.18^*)$$

а для $q_w(M)$

$$\sigma_w^2 \equiv \overline{M_{0,w}^2} - M_x M_w - M_w^2, \quad (1.18^{**})$$

где M_x — общепринятое обозначение третьего q -среднего веса [40]. Аналогичным образом через стандартное отклонение $\sigma(x)$ может быть охарактеризована геометрическая ширина любого распределения $q(x)$ [41, 42]. Однако геометрическая ширина уже в силу своего определения (абсолютная величина) не может быть истинной характеристикой типа полидисперсности. Такой характеристикой является статистическая ширина, которую можно определить разными способами; наиболее часто применяется так называемый коэффициент неоднородности Шульца [43]

$$U = \frac{M_w}{M_n} - 1. \quad (1.19)$$

Легко убедиться, что эта величина представляет собой отношение

$$\frac{\sigma_n^2(M)}{M_n^2}, \quad (1.19^*)$$

квадратный корень из которого есть так называемый коэффициент дисперсии [41]. Строго говоря, любое отношение последовательных q -средних весов, позволяющее представить функцию распределения в аналитической форме, является столь же полноценной мерой статистической ширины, как и коэффициент неоднородности. Более сложные статистические критерии нам при дальнейшем рассмотрении не потребуются.

В приложениях знание геометрической ширины МВР желательно при исследовании свойств полимеров, зависящих как от среднего молекулярного веса, так и от полидисперсности, а знание статистической ширины главным образом при анализе механизмов полимеризации. Из сопоставления (1.17) и (1.19*) видно, что корреляция между геометрической и статистической шириной вовсе необязательна: полимеры с малой геометрической шириной МВР могут обладать весьма большой статистической шириной, и обратно.

Краткому рассмотрению существующих экспериментальных методов определения МВР и их моментов будет посвящена гл. 2.

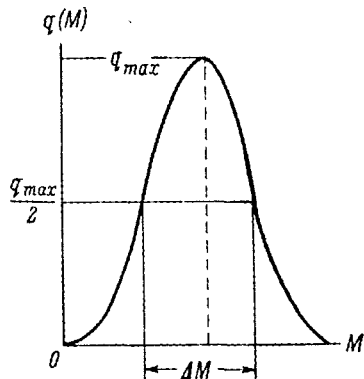


Рис. 1. К определению «полуширины» распределения.

Здесь же мы ограничимся замечанием, что для экспериментального анализа механизма полимеризации необходимо получить из опытов следующую информацию об МВР.

1. Является ли функция распределения $q_w(M)$ унимодальной или мультимодальной (т. е. имеет она один или несколько максимумов)? Обычно при этом сразу удается отличить гомофазную полимеризацию от гетерофазной.

2. Если функция распределения унимодальна, то каков характер ее изменений со степенью конверсии? При этом можно отличить равновесную полимеризацию от неравновесной.

3. Если функция $q_w(M)$ унимодальна, то необходимые предварительные сведения о механизме полимеризации (§ 5, гл. 1) могут быть получены при рассмотрении отношений $M_w : M_n$, $M_z : M_w$ (вообще $M_{q+1} : M_q$) и их изменений со степенью конверсии.

Информация первого типа может быть получена лишь такими методами, которые прямым образом воспроизводят $q_w(M)$ в виде линейного, нелинейного или лапласова преобразования. К числу этих методов относятся скоростное и равновесное ультрацентрифугирование, некоторые типы оптических и электрических измерений (гл. 2) и, с известными оговорками, фракционирование и иногда электронная микроскопия [40].

Для получения информации второго и третьего типа обычно можно ограничиться определением пары значений M_q , например M_n и M_w , комбинируя осмометрию и рассеяние света, или M_w и M_z по данным седиментационного равновесия.

§ 3. Статистический метод анализа механизмов полимеризации

После сделанных предварительных замечаний мы переходим к рассмотрению предлагаемого общего метода интерпретации МВР. Этот метод, хотя и не может заменить детальное кинетическое описание процесса полимеризации, обладает в то же время рядом преимуществ по сравнению с детализированным рассмотрением. Дело в том, что чрезмерное обилие деталей нередко заслоняет основные физические характеристики процесса — прежде всего его топологию, а затем механизмы реакций роста и обрыва цепей, которые в основном определяют характер МВР. Положение в этом смысле напоминает ситуацию при выборе модели для описания гидродинамических свойств макромолекул [44]. Этот выбор определяется исключительно характером информации, которую мы хотим получить из опыта.

Если нас интересуют абсолютные скорости валового процесса и элементарных реакций или влияние различных факторов на кинетические константы, необходимо исследовать детальную кинетику и соответствующим образом процесс описывать. МВР может быть выведено при этом как сложная функция кинетических

констант и переменных концентраций ингредиентов полимеризующейся системы. Как уже упоминалось, при этом обычно получаются интегралы, которые невозможно взять в замкнутой форме, и функцию распределения (чтобы представить ее графически) приходится находить численным интегрированием [22, 32]. При этой математической обработке легко «потерять» кинетические константы. Кроме того, следует считаться с принципиальными ограничениями, которые накладывает точность сегодняшних экспериментальных методов. Достаточно ясно, что бессмысленно искать какие-нибудь 5%-е эффекты, если точность определения МВР тоже составляет $\pm 5\%$ (это в лучшем случае!) и к тому же часть деталей была потеряна при вычислении теоретической кривой распределения.

Поэтому всю задачу можно перевернуть и, отказавшись от исследования деталей процесса (т. е. отдельных элементарных реакций), заняться изучением механизма полимеризации в целом, регистрируя лишь такие сильные эффекты, как изменение геометрической и статистической ширины унимодальных распределений или изменение числа и расположения максимумов у мультимодальных распределений. Мы убедимся, что эти характеристики (в частности, число максимумов) существенным образом определяются топологией процесса, изменением во времени физического состояния системы и соответственно изменением характера реакции обрыва цепи, которая наиболее чувствительна к этим факторам. В отдельных случаях при этом удастся предсказать (или интерпретировать) даже изменение константы скорости обрыва со степенью конверсии.

При такого рода анализе приходится пользоваться некоторыми упрощающими модельными представлениями, которые позволяют исключить детали и в общем виде написать численную функцию распределения полимеризационного инкремента как аналитическую функцию молекулярного веса и одного или нескольких параметров, представляющих собой в общем случае отношения скоростей обрыва и роста цепей в различных участках системы. Эти параметры зависят от степени конверсии ψ , что позволяет снова в общем виде предсказать изменение МВР с ψ . Характерно, что в этом случае мы отказываемся от употребления в явном виде кинетических констант и концентраций и заменяем их самими скоростями обрыва и роста, которые в пределах полимеризационного инкремента от ψ до $\psi + \delta\psi$ ($\delta\psi \ll \psi$) можно считать постоянными. Еще одно, и немаловажное, упрощение заключается в том, что для тех равновесных распределений, где τ не зависит от M , функция $q_n(M)$ будет конструироваться всегда по одному и тому же принципу. Распределение живых (т. е. растущих) цепей мы будем представлять одной типичной формулой $\alpha_i e^{-\alpha_i M}$, где α_i — параметр для i -той фазы системы (ср. (1.1)). В зависимости от того, каков характер реакции обрыва цепи (диспропорционирование, одно-

или многократная рекомбинация и т. п.) и возможны ли межфазные реакции, результирующая функция распределения выразится в виде суммы экспоненциальных функций, каждая из которых (опять-таки в зависимости от характера реакции обрыва) получается сочетанием простейших функций $\alpha_i e^{-\alpha_i M}$ по правилу произведения вероятностей. Особенно отчетливо этот принцип конструирования МВР иллюстрируется на примере гетерофазных полимеризаций с межфазным рекомбинационным обрывом цепей.

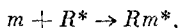
Для гомофазных полимеризаций с унимодальными МВР анализ может быть упрощен и сведен к исследованию отношения $M_w : M_n$ или $M_z : M_w$ (повторяем, при этом надо быть уверенным, что у распределения на самом деле один максимум). Ниже мы покажем, что это отношение можно интерпретировать в терминах «среднего числа рекомбинаций», в результате которых образовались мертвые цепи. Диспропорционированию при этом соответствует $k=0$, однократной рекомбинации — $k=1$, двукратной — $k=2$ и т. д.; в любом случае $M_w/M_n = k+2/k+1$. Если, однако, k оказывается меньше нуля (при $M_w : M_n > 2$), это означает, что эффективное время жизни цепи непропорционально увеличивается с удлинением живой цепочки. В зависимости от характера процесса удается, как правило, установить причину, по которой это происходит, и затем исправить предварительное экспоненциальное МВР, на основе которого анализировалось отношение M_w/M_n , на более реалистическое, учитывающее топологию системы и характер прекращения роста цепей. На этой заключительной стадии анализа иногда удается в явном виде вновь ввести кинетические константы и совместить оба способа анализа.

Мы уже говорили во введении, что одной из целей предлагаемого рассмотрения является развитие метода предсказания МВР. В результате анализа целого ряда экспериментально изученных типов полимеризации мы покажем, что, зная топологию системы, можно предсказать в общем виде характер МВР, т. е. его статистическую ширину, количество максимумов и изменение их числа или положения с ϕ . Разумеется, функция распределения не будет при этом детальной, в нее не будут явным образом входить концентрации и кинетические константы. Однако, варьируя экспериментальные параметры, можно в принципе выяснить и некоторые детали этого распределения, обычно находимые чисто кинетическими методами.

Напомним теперь, как подходят к определению МВР при чисто кинетическом расчете. Ограничимся радикальной полимеризацией [14, 23]. Прежде всего составляется схема процесса с учетом всех элементарных реакций.

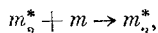
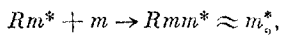
1. Иницирование начинается с реакции $I \rightarrow R + R^*$ или $R^* + R^*$, где I — инициатор; звездочкой помечен свободный радикал. Задаются концентрация инициатора $[I]$ и эффективность

иницирования, а значит, стационарная концентрация свободных радикалов; рассчитывается скорость следующей реакции собственно инициирования:

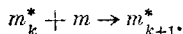


где m — мономер. Определяется порядок этой реакции по отношению к $[I]$ и $[m]$. Константа скорости реакции инициирования k_i , скорость r_i .

2. Рост цепи



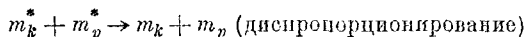
.....



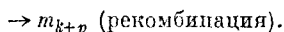
Константа скорости роста цепи k_p , скорость r_p .

3. Перенос кинетической цепи на мономер, примесь, модификатор, полимер и т. д. Количество кинетических цепей при этом не меняется, а M_n живых цепей убывает. Эти реакции характеризуются специализированными константами k_{tr} и скоростями r_{tr} .

4. Обрыв цепи в результате взаимодействия двух свободных радикалов



или



Константы скорости обрыва цепи k_t , скорость r_t .

Далее составляется детализированное уравнение изменения во времени числа $[P]q_n(p)$ цепей степени полимеризации p . Решение этого уравнения при $\frac{d[P]q_n(p)}{dt} = 0$ должно дать $q_n(M)$, выраженную через кинетические константы и стационарные концентрации компонентов [14].

Мы тоже будем составлять схему процессов, но в остальном поступим совершенно иначе. Исходя из сформулированной в § 4 леммы, функцию распределения живых цепей мы будем считать наперед заданной и выраженной через отношение скоростей роста и обрыва; при этом нас будет интересовать любое прекращение роста, в том числе и в результате переноса кинетической цепи. Далее мы специализируем эти реакции прекращения роста, учитывая топологические факторы, и каждому механизму обрыва приписываем свое парциальное распределение. Полное распределение найдется как суперпозиция парциальных.

При таком чисто статистическом подходе, исключая рассмотрение кинетических констант и концентраций в явном виде, полное МВР для полимеризационного инкремента получается в замкнутой форме, удобной для сравнения с опытом. Эта схема

расчета сохраняет силу для любого типа полимеризации, а также для случаев, когда k_t или k_p зависит от длины цепи.

Изложенная программа предопределяет характер последующего изложения. Наиболее подробно мы остановимся на системах, изученных нами как теоретически, так и на опыте. В отношении некоторых других описанных в литературе практически важных систем мы покажем, что их анализ также может быть проведен, следуя сформулированной выше схеме, и в результате этого анализа могут быть выведены МВР, практически эквивалентные вычисленным более сложным путем на основе детализированного кинетического рассмотрения.

Выкладки надлежит начать с более строгого вывода уравнения (1.1), которое было получено на основе интуитивных соображений.

§ 4. Лемма о равновесном распределении живых цепей

4.1. Скорости роста и обрыва цепочек не зависят от их длины. В свое время В. Кун [45] рассмотрел задачу о распределении степеней полимеризации, возникающем при статистическом распаде бесконечно длинной молекулярной цепочки. Результат его анализа может быть изложен следующим образом.

Представим себе, что процесс развивается во времени и к выбранному моменту t количество распадов было настолько велико, что степень деградации w , равная отношению числа актов распада к числу связей в исходной цепи, представляет собой уже конечную, хотя и малую по сравнению с 1 величину. Если вероятности разрыва всех связей одинаковы, то на данной стадии деградации w представляет собой попросту вероятность того, что некоторая произвольно выбранная связь в исходной цепочке в момент t оказалась разорванной. Так как со связью могут произойти лишь два события (она либо разорвется, либо сохранится), вероятность, что та же связь сохранилась, равна $1-w$. Поэтому вероятность x_p того, что p смежных звеньев отделились в виде одного фрагмента от исходной цепи, должна быть произведением вероятностей трех независимых событий: 1) разрыва некоторой связи r ; 2) разрыва связи $r+p$ (r и $r+p$ обозначают номера соответствующих связей в исходной бесконечной цепи; $r=1, 2, 3 \dots \infty$); 3) сохранения в целости $p-1$ связей между связями r и $r+p$. Следовательно,

$$x_p = w^2 (1-w)^{p-1}. \quad (1.20)$$

Произведение величины (1.20) на p дает относительное число мономерных звеньев, содержащихся во всех фрагментах степени полимеризации p . Но, согласно определению, это число есть не что иное, как весовая (прерывная) функция распределения по степеням полимеризации:

$$q_w(p) = pw^2 (1-w)^{p-1}. \quad (1.21)$$

Обозначим отношение $\frac{w}{1-w} = \beta$ и выразим $q_w(p)$ в виде

$$q_w(p) = p \left(\frac{\beta}{1+\beta} \right)^2 (1+\beta)^{1-p} = p \frac{\beta^2}{1+\beta} (1+\beta)^{-p}. \quad (1.22)$$

Так как $w \ll 1$ и, следовательно, $\beta \ll 1$, это сводится к непрерывному распределению

$$q_w(p) \cong p^2 e^{-p^2}. \quad (1.23)$$

Заменяя p на M/m_0 (m_0 — молекулярный вес мономера) и обозначая β/m_0 через α , получим окончательно

$$q_w(M) = M \alpha^2 e^{-\alpha M} \text{ с } M_n = \frac{1}{\alpha},$$

откуда

$$q_n(M) = \alpha e^{-\alpha M}. \quad (1.24)$$

Формула (1.24) и есть наиболее вероятное распределение Флори.

Уже по чисто логическим соображениям такое же распределение должно получиться при полимеризации достаточно большого ансамбля мономерных молекул, если сосуществуют реакции роста и обрыва цепей, причем константа скорости роста (k_p) значительно превосходит константу скорости обрыва (k_t). Исходный ансамбль может рассматриваться как потенциальная квазibesконечная цепочка. С точки зрения статистики, совершенно безразлично, как протекал во времени процесс образования $[N]$ цепочек, распределенных по закону $q_n(M)$ из $\{m_0\}$ молекул мономера.

а) В результате непрерывного процесса вначале образовалась одна квазibesконечная цепочка степени полимеризации $\{m_0\}$. Затем она претерпела $[N]-1$ одновременных разрывов, вероятности которых в любом месте были одинаковы. При $[N] \ll \{m_0\}$ это сводится к задаче Куна и результирующая функция распределения получится вида (1.24). Разумеется, ничего не изменится, если разрывы происходили не одновременно, а последовательно.

б) Цепочки начинали и прекращали рост последовательно. В этом случае мы снова можем ввести среднее время роста τ , обратно пропорциональное константе k_t . Будем считать, что сразу же за прекращением роста (обрывом) i -той цепочки начинается (иницируется) рост $(i+1)$ -й цепочки. Полное время полимеризации обозначим t , тогда число образовавшихся цепочек $[N]$ будет t/τ . Отсюда следует, что при таком процессе средняя степень полимеризации

$$\bar{P}_n = \frac{[m_0] \tau}{t}, \quad (1.25)$$

по $[m_0]/t$ в данном идеализированном случае (реакция нулевого порядка по отношению к мономеру) будет равняться просто k_p , а $\tau = 1/k_t$, т. е. мы приходим к тривиальному результату

$$\bar{p}_n = \frac{k_p}{k_t} \quad (1.26)$$

С другой стороны, в силу статистической аналогии этого процесса процессу «а» распределение здесь снова должно быть типа (1.24) с $\alpha = k_t/m_0 k_p$, где m_0 — молекулярный вес мономера.

с) В каждый данный момент существует постоянное число растущих цепочек. Это соответствует стационарному процессу полимеризации с постоянной скоростью иницирования цепей r_i ; условие стационарности (§ 1) будет $r_i = r_t$, где r_t — скорость обрыва цепей. Не вдаваясь пока в детали, примем, что обрыв цепей носит квазимономолекулярный характер, т. е. они не рекомбинируют и не разветвляются. Кроме того, пренебрежем пока эффектом исчерпания мономера. Строго говоря, здесь нельзя считать, что относительно концентрации мономера реакция нулевого порядка, но можно представить себе, что мономер непрерывно подается, так что его концентрация всегда постоянна, и процесс прекращается в точности после того, как заподимеризовано $[m_0]$ молекул мономера. Такой процесс отличается от «б» только тем, что реакции роста и обрыва не последовательны, а сосуществуют. Мы можем, однако, разбить все количество $[m_0]$ мономера на $[m_0]/[P]$ идентичных ансамблей ($[P]$ — постоянная концентрация растущих цепей) и считать, что внутри каждого ансамбля реализуется процесс «б». Это и аналогичные логические соображения снова приводят нас к заключению, что распределение будет вида $\alpha e^{-\alpha M}$ с тем же значением параметра, как и в задаче Куна.

В самом деле, в этом случае процесс моделируется следующим образом [33]. Мы ограничиваемся рассмотрением одного из ансамблей и считаем, что реакция роста цепей нулевого порядка по отношению к мономеру. В момент $t = 0$ возникает $[P]$ активных центров. Каждый из них, взятый в отдельности, растет по закону

$$dp = [m_0] k_p dt = k'_p dt \quad (1.27)$$

(постоянная концентрация мономера вошла здесь в эффективную константу скорости k'_p). В момент t концентрация макро-радикалов степени полимеризации p равна, очевидно, $[P] q_n(p)$. Исчезновение этих радикалов вследствие рекомбинации или диспропорционирования происходит по закону

$$\frac{d [P] q_n(p)}{dt} = -k_t \{ [P] q_n(p) \} [P]. \quad (1.28)$$

Вводя вторую эффективную константу $k'_i = k_i [P]$ и комбинируя (1.27) и (1.28), получим

$$\frac{1}{q_n(p)} \frac{dq_n(p)}{dp} = -\frac{k'_i}{k_p} = -\alpha',$$

откуда

$$q_n(p) = C e^{-\alpha' p}.$$

Из условия нормировки находим $C = \alpha'$, откуда окончательно

$$q_n(p) = \alpha' e^{-\alpha' p}. \quad (1.29)$$

В более общем случае мы должны считаться с тем, что реакция скорости роста цепей зависит от концентрации мономера, а скорости иницирования и обрыва, оставаясь равными друг другу (условие квазистационарности), изменяются с течением времени. В этом случае следует рассматривать функцию распределения в пределах полимеризационного инкремента, т. е. в очень узком диапазоне степеней конверсии $\delta\psi$, когда можно пренебречь изменением скоростей элементарных реакций из-за изменения концентраций компонентов полимеризующейся системы (в частности, мономера). В то же время инкремент $\delta\psi$ должен быть достаточно широк, чтобы стационарная концентрация растущих цепей была много меньше $\delta\psi$, играющего теперь роль $[m_0]$, и τ было много меньше времени полимеризации от ψ до $\psi + \delta\psi$. К такому инкременту полностью приложимы все предшествующие соображения, т. е. и здесь должно быть

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

где α — функция средних скоростей роста (\bar{r}_p) и обрыва (r_i) в диапазоне $\psi - \psi + \delta\psi$:

$$\alpha = \frac{1}{m_0} \frac{\bar{r}_i}{\bar{r}_p}. \quad (1.30)$$

Заметим, что тот же результат мы получили бы из формулы (1.29), т. е. параметр α' в ней тоже равен r_i/r_p . В самом деле, согласно определению, $k'_p = [m_0] k_p$, а $k'_i = [P] k_i$. Но $r_p = k_p [m_0] [P]$, а $r_i = k_i [P]^2$, т. е. $\frac{k'_i}{k'_p} = \frac{r_i}{r_p}$.

Чтобы окончательно сформулировать лемму о равновесном распределении цепей в полимеризационном инкременте, покажем, следуя Уотсону [26], что формула (1.24) может быть выведена и прямым путем.

Пусть при некоторой степени конверсии стационарная концентрация макрорадикалов равна $[P]$. Вероятность присоединения мономерного звена к радикалу обозначим v ; так как с растущей

цепочкой могут произойти лишь два события — дальнейшее присоединение мономера или прекращение роста (обрыв), то вероятность обрыва будет $1-v$. Поскольку каждое последующее присоединение мономера не зависит от предыдущего, вероятность $p-1$ последовательных присоединений к исходному активированному мономеру (степень полимеризации $p=1$) равна v^{p-1} , а вероятность, что доросшая таким образом до степени полимеризации p цепочка обрывается, будет

$$v^{p-1}(1-v).$$

Но в соответствии с самим определением численной функции распределения (нормированной к 1) это и есть, в данном случае прерывная, функция распределения живых цепей:

$$q_n(p) = v^{p-1}(1-v). \quad (1.31)$$

Уже из этой формулы видна полная аналогия рассматриваемой задачи задаче Куна. Уотсон при выводе пользуется ненормированной молярной концентрацией радикалов степени полимеризации p , R_p ; в его обозначениях следовало бы заменить в (1.31) $q_n(p)$ на $R_p / \sum_{p=1}^{\infty} R_p = R_p / [P]$.

С другой стороны, очевидно, вероятности v и $1-v$ пропорциональны соответственно скоростям роста и обрыва цепей r_p и r_t , т. е.

$$\frac{v}{1-v} = \frac{r_p}{r_t}, \quad (1.32)$$

или

$$v = r_p / (r_p + r_t). \quad (1.32^*)$$

Следовательно,

$$q_n(p) = \left(1 + \frac{r_t}{r_p}\right)^{1-p} \left(\frac{r_t}{r_t + r_p}\right).$$

Теперь мы переходим к непрерывному распределению, что возможно при условиях $p \gg 1$ и $r_p \gg r_t$. Заметим, что это и есть условия применимости леммы.

Обозначая $\frac{r_t}{r_p} \ll 1$ через α' , имеем $1 + \alpha' = e^{\alpha'}$, и, пренебрегая 1 по сравнению с p , получаем

$$q_n(p) = \alpha' e^{\alpha' p},$$

поскольку $\frac{r_t}{r_t + r_p} \approx \alpha'$. Переходя от p к M и обозначая α'/m_0 через α , снова получаем формулу (24).

Мы снова приходим, таким образом, к распределению Флори. Существенно новый результат по сравнению с чисто статистическим (логическим) рассмотрением состоит здесь в том, что функ-

цией вида $ae^{-\alpha M}$ описывается мгновенное распределение именно живых (т. е. растущих) цепей, тогда как распределение мертвых цепей имеет такой же вид лишь в том случае, если обрыв носит квазимономолекулярный характер, т. е. прекращение роста данной цепи не связано с ее присоединением к другой цепочке. Под понятие квазимономолекулярного обрыва подходит, таким образом, и диспропорционирование, хотя, разумеется, это бимолекулярная реакция. В дальнейшем распределение живых цепей мы будем помечать звездочкой — $q_n^*(M)$. Заметим, что вывод (1.29) также дает распределение живых цепей.

Второе важное уточнение заключается в том, что мы не специализируем реакцию обрыва цепи, скорость которой входит в параметр распределения $q_n^*(M)$. Это значит, что валовая реакция обрыва цепи может складываться из ряда элементарных реакций. Некоторые из них могут быть реакциями переноса кинетической цепи (на мономер, модификатор и т. д.). При этом сохраняется число кинетических цепей, но увеличивается число материальных цепей. Соответственно уменьшается M_n , но форма МВР остается неизменной: $q_n^*(M) = ae^{-\alpha M}$.

Мы можем теперь сформулировать лемму:

Всякий квазистационарный процесс полимеризации, характеризуемый некоторым не зависящим от степени полимеризации средним временем роста цепочек τ и продоляющий достаточно долго по сравнению с τ , статистически эквивалентен задаче Куна о беспорядочном распаде бесконечно длинной полимерной цепочки.

Иными словами (это другая формулировка леммы): мгновенное распределение живых цепей при квазистационарном полимеризационном процессе, характеризуемом не зависящими от M скоростями роста и обрыва цепей r_p и r_t ($r_p \gg r_t$), всегда должно быть вида

$$q_p^*(M) = ae^{-\alpha M}, \quad (1.33)$$

где $\alpha = \frac{r_t}{r_p m_0}$.

Первая формулировка позволяет сразу указать пределы применимости этой леммы.

1. Скорость роста должна значительно превышать скорость обрыва цепей. При $\bar{p}_n = r_p/r_t < 100$ может уже начать сказываться дискретность реального распределения; набор олигомеров, разумеется, бессмысленно описывать с помощью непрерывных функций.

2. Хотя должно соблюдаться неравенство $r_p \gg r_t$, нельзя, чтобы отношение r_p/r_t было чересчур велико. Если время полимеризации равно t , то при $\tau \approx t$ часть цепей по окончании полимеризации все еще будет способна к росту; это придает всему процессу совершенно иной характер по сравнению с равновесной полимеризацией, а функция распределения результирующего полимера сложится из равновесного распределения вида (1.24) для мертвых цепей и очень узкого неравновесного распределения живых цепей.

В пределе при $\tau > t$ мы перейдем к механизмам полимеризации, известным под названием живых цепей. Строго говоря, наша лемма к их анализу уже неприменима. Однако, как уже указывалось, можно рассматривать неравновесные МВР как предельные случаи равновесных, когда $k_t/k_p \rightarrow 0$. Поэтому в ряде интересных и практически важных случаев на границе применимости леммы мы будем ею пользоваться; соответствующие процессы характеризуются сильной временной зависимостью скорости обрыва цепей, при сравнительном постоянстве r_p .

Так, при ряде каталитических полимеризаций в присутствии гасящих примесей процесс начинается как неравновесный рост живых цепей, но затем может перерасти в равновесную полимеризацию; напротив, при некоторых типах гетерофазной полимеризации равновесный поначалу радикальный процесс, в результате захвата свободных радикалов поверхностью выпадающего в осадок полимера, заканчивается по механизму роста живых цепей.

4.2. Скорости роста или обрыва зависят от длины растущих цепей. Интегральная функция распределения живых цепей в случае k_t и k_p , не зависящих от M , имеет вид

$$n^*(M) = 1 - e^{-\alpha M}. \quad (1.33^*)$$

Учитывая вероятностную трактовку функций распределения, мы можем охарактеризовать экспоненциальный член этого выражения как вероятность обнаружения растущих цепочек с любым молекулярным весом больше M . Эта вероятность, разумеется, определяется предысторией цепочек, «переваливших за рубеж» M . Если k_t и k_p сами суть непрерывные функции M , то параметр $\alpha(M) = k_t(M)/k_p(M)m_0$ непрерывно меняется во время роста цепочек; это могло привести как к увеличению, так и к снижению $n^*(M)$ по сравнению с простым случаем, когда $da/dM = 0$. Чтобы учесть эту предысторию, следует заменить экспонент $-\alpha M$

в (1.33*) более сложным выражением $-\int_0^M \alpha(M) dM$, характеризующим непрерывное изменение условий роста (и вероятности обрыва) живой цепи. Следовательно, в этом более общем случае

$$n^*(M) = 1 - \exp \left\{ - \int_0^M \alpha(M) dM \right\}, \quad (1.33^{**})$$

откуда

$$q_n^*(M) = \frac{dn^*(M)}{dM} = \alpha(M) e^{-\int_0^M \alpha(N) dN}. \quad (1.33^{***})$$

Это и есть обобщение леммы. Такую же формулу для равновесного распределения живых цепей в результате довольно громоздких выкладок получили Херингтон и Робертсон [22]. Мы хотели бы подчеркнуть, что простой логический вывод уравнения (1.33***) стал возможен именно благодаря тому, что выше мы дали несколько эквивалентных, чисто статистических выводов равновесного распределения (1.33). Заметим, что (1.33***) можно было бы получить и более строгим путем по аналогии с выводом (1.27—1.29), но в ущерб наглядности. При $\frac{\partial \alpha}{\partial M} = 0$ (1.33***) автоматически переходит в (1.33).

Внимания заслуживает еще то обстоятельство, что в нашем выводе мы никак не специализируем причину, по которой α зависит от M , полагая, что она может быть обусловлена зависимостью k_p и k_t от M как по отдельности, так и одновременно. Существенно лишь то, что теперь сам параметр распределения α стал функцией M .

Конечно, операции с равновесным распределением (1.33***) при анализе унимодальных МВР или конструировании сложных распределений из нескольких простых затрудняются по сравнению с элементарной функцией (1.33). Однако именно в обобщенной форме лемма позволяет сравнительно легко предсказать характер МВР и проанализировать механизмы полимеризации во многих гетерогенных системах.

Условия применимости леммы этим обобщением не затрагиваются. Если известны физические условия протекания процесса, то можно с помощью леммы легко и довольно точно предсказать общий характер получающегося распределения. В свою очередь это открывает возможность разумным образом регулировать процесс. Обратное, по виду экспериментального распределения, установив, как можно его сконструировать из равновесного распределения, задаваясь различными механизмами обрыва цепи, можно выяснить кинетические и топологические детали соответствующего процесса полимеризации. Мы продемонстрируем это сначала на простых примерах.

§ 5. Кинетический смысл обобщенного экспоненциального распределения Шульца и предварительный анализ МВР по отношениям M_w/M_n или M_z/M_w

5.1. Равновесное МВР при многократной рекомбинации. Рассмотрим идеализированный процесс, при котором оба конца растущих цепочек активны и $da/dM=0$. Такой процесс может с известным приближением моделировать гомофазную полимеризацию стирола или акрилонитрила с бифункциональным инициатором. Рекомбинация пары таких цепочек, хотя и уменьшает количе-

ство кинетических цепей в системе, не приводит к прекращению роста, так как у новой (удвоенной) цепочки по-прежнему два растущих конца. Новый ансамбль удвоенных цепочек продолжает рост и снова рекомбинирует с образованием уже учетверенных цепочек и т. д. Процесс прекратится либо при исчерпании мономера, либо, если в системе присутствует гасящая примесь, в результате постепенного инактивирования макрорадикалов. В последнем случае система может быть охарактеризована средним количеством актов рекомбинации. Вычислим МВР для случая последовательных удвоений. Исходное распределение живых цепей было уже выражено формулой (1.33). Вероятность образования цепочки молекулярного веса M из пары цепочек с весами $M-\xi$ и ξ равна, очевидно,

$$v(M) = q_n^*(\xi) q_n^*(M - \xi).$$

Но так как цепочки с весом M могут возникнуть при любой комбинации — от $\xi = 0$ до $\xi = M$, то полная вероятность, она же функция распределения рекомбинировавших цепочек, будет

$$\bar{q}_{n,1}^*(M) = \int_0^M q_n^*(\xi) q_n^*(M - \xi) d\xi \quad (1.34^*)$$

и подстановка (1.33) сразу даст

$$q_{n,1}^*(M) = \alpha^2 M e^{-\alpha M}, \quad (1.34)$$

где индекс «1» означает, что имела место однократная рекомбинация. При втором удвоении, очевидно, функция распределения найдется из

$$\int_0^M q_{n,1}^*(\xi) q_{n,1}^*(M - \xi) d\xi, \quad (1.35^*)$$

т. е.

$$q_{n,3}^*(M) = \frac{\alpha^4}{3!} M^3 e^{-\alpha M}. \quad (1.35)$$

Здесь стоит индекс «3», так как счет рекомбинациям мы ведем, отталкиваясь от исходного распределения (1.33). Распределение (1.35) возникло бы, очевидно, при трех последовательных рекомбинациях цепочек, распределенных по закону (1.33). Как известно [41], вид результирующего сложного распределения совершенно не зависит от того, возникло ли оно в результате последовательности процессов, описываемых фор-

мулами (1.34*) и (1.35*), или в результате последовательности, описываемой соотношениями

$$\left. \begin{aligned} q_{n,2}^*(M) &= \int_0^M q_{n,1}^*(\xi) q_n^*(M-\xi) d\xi = \frac{\alpha^3}{2} M^2 e^{-\alpha M}, \\ q_{n,3}^*(M) &= \int_0^M q_{n,2}^*(\xi) q_n^*(M-\xi) d\xi = \frac{\alpha^4}{3!} M^3 e^{-\alpha M}. \end{aligned} \right\} \quad (1.36)$$

Продолжая подобные операции, мы получим для k последовательных в смысле (1.36) рекомбинаций:

$$q_{n,k}^*(M) = \int_0^M q_{n,k-1}^*(\xi) q_n^*(M-\xi) d\xi = \frac{\alpha^{k+1}}{k!} M^k e^{-\alpha M}. \quad (1.37)$$

Для дробных k (если имеется примесь и среднее число рекомбинаций ограничено) это обобщается в форме

$$q_{n,k}(M) = \frac{\alpha^{k+1}}{\Gamma(k+1)} M^k e^{-\alpha M}. \quad (1.38)$$

Распределение такого типа, правда по чисто формальным соображениям, было в свое время предложено Шульцем [43] и называется его именем.

При нашем выводе данная функция распределения приобретает вполне отчетливый кинетический смысл. В то время как параметр α по-прежнему равен $r_t/r_p m_0$, т. е. обратному среднечисленному весу исходных живых цепей (до того, как они начали рекомбинировать), «параметр полидисперсности» k равен среднему числу последовательных (в смысле (1.36)) рекомбинаций, в результате которых возникло распределение мертвых цепей.

Легко убедиться, что для распределения (1.38) (индекс k при $q_n(M)$ мы в дальнейшем отбрасываем)

$$\left. \begin{aligned} M_q &= \frac{q+k}{\alpha}, \\ M_q! M_{q-1} &= \frac{q+k}{q+k-1} \end{aligned} \right\} \quad (1.39)$$

и, в частности,

$$\left. \begin{aligned} M_w! M_n &= \frac{k+2}{k+1}, \\ M_z! M_w &= \frac{k+3}{k+2}. \end{aligned} \right\} \quad (1.40)$$

Признак, по которому распределение Шульца легко отличить на опыте от любого другого, состоит в том, что

$$M_q - M_{q-1} = \frac{1}{\alpha} = \text{const.} \quad (1.41)$$

Мы видим, таким образом, что распределение Флори (1.24) представляет собой частный случай распределения Шульца с $k=0$ (квазиномолекулярный обрыв, «нуль рекомбинаций»). В этом случае

$$\left. \begin{aligned} M_z : M_w : M_n &= 3 : 2 : 1, \\ M_n &= \frac{1}{\alpha}. \end{aligned} \right\} \quad (1.42)$$

Из формул (1.39) и (1.40) следует, как легко убедиться, уменьшение статистической ширины распределений при возрастании числа рекомбинаций, которые претерпевает цепочка, прежде чем инактивироваться. Этот результат имеет простой физический смысл, становящийся ясным, если вспомнить, что на самом деле исходное количество мономера конечно. Непрерывные слияния активных цепочек означают тенденцию в пределе к превращению в одну единственную цепочку, а такое «множество» естественно монодисперсно.

5.2. Отрицательные k в распределении Шульца и предварительный анализ МВР. Простейший пример предварительного анализа с помощью распределения Шульца — это МВР в случаях радикальной полимеризации, которые характеризуются положительными дробными значениями k . Допустим, что $0 < k < 1$ и значения k , вычисленные из M_w/M_n и M_z/M_w , не совпадают (т. е. нарушено правило $M_q - M_{q-1} = \text{const}$). Из этого в первую очередь следует, что МВР не описывается экспоненциальной формулой Шульца. С другой стороны, значение k в пределах от 0 до 1, с формальной точки зрения, означает «дробное число рекомбинаций». Разумеется, физического смысла это представление не имеет, но если говорить о среднем числе рекомбинаций, такой парадоксальный на первый взгляд результат означает попросту, что лишь часть цепочек рекомбинировала, а остальные закончили свой рост по квазиномолекулярному механизму. Следовательно, результирующее распределение должно представиться линейной комбинацией распределений Шульца нулевого и первого порядков.

$$q_n(M) = p x e^{-\alpha M} + (1-p) \alpha^2 M e^{-\alpha M}, \quad (1.43)$$

где p и $1-p$ — относительные концентрации макромолекул, возникших соответственно в результате квазиномолекулярного обрыва и рекомбинации. Именно так выглядит реальное МВР многих виниловых полимеров. Мы вернемся к этому распределению в гл. 3.

Более сложным представляется случай, когда $M_w/M_n > 2$. Этому соответствуют отрицательные значения k в распределении Шульца. Легко видеть, что при $k = -1$ это распределение утрачивает всякий смысл ($M_w = 0$). Следовательно, нужно выяснить, что означают $-1 < k < 0$. Разумеется, здесь надо отказаться от трактовки в терминах «среднего числа рекомбинаций». С другой стороны, если оставаться на формально логических позициях, отрицательное k означает нечто противоположное рекомбинации. Единственная имеющая физический смысл и в то же время противоположная рекомбинации тенденция — это тенденция к продолжению или возобновлению роста. Подобная формулировка довольно условна и понимать ее надо в самом широком смысле. В частности, уменьшение константы скорости обрыва цепи k_t или увеличение k_p тоже имеет (логический) смысл «тенденции к возобновлению или аномальному продолжению роста».

В одном практически важном случае, однако, становится очевидным, что возобновление роста и уменьшение эффективной константы k_t с увеличением M на самом деле не только логически, но и физически эквивалентны. Мы имеем в виду МВР полиэтилена высокого давления [27]. Соответствующий процесс характеризуется интенсивной передачей цепи на полимер. При этом от промежуточного звена растущей или мертвой цепи (это не имеет значения) отрывается атом водорода, соответствующее звено превращается в свободный радикал, и на нем начинается рост боковой ветви, протекающий по тем же законам, что и рост свободных цепочек (т. е. к живым ветвям приложима лемма, и они распределены по закону $ae^{-\alpha M}$). Разумеется, вероятность активирования любого звена любой цепи одинакова. Но она перестает быть одинаковой, если отнести ее не к обезличенным звеньям, а к отдельным цепочкам. Поскольку вероятность активирования цепи равна вероятности передачи цепи, умноженной на длину данной цепочки, ясно, что чем длиннее цепочка, тем вероятнее проращение на ней новой ветви. Но от этого степень полимеризации станет еще больше и соответственно увеличится вероятность нового разветвления. Поэтому подобные МВР должны характеризоваться чрезвычайно длинными высокомолекулярными хвостами, что в самом деле наблюдается.

Весь этот процесс можно было бы описать иначе, введя новую, эффективную, константу скорости обрыва цепи. Дело в том, что при расчете подобного МВР (который будет приведен в гл. 4) совершенно безразлично, прекращала ли цепь рост и возобновляла его или росла и разветвлялась одновременно (этот статистический принцип, согласно которому последовательность событий, приводящих к данному распределению, не имеет никакого значения, уже применялся нами при выводе леммы и при анализе распределения Шульца). Следовательно, на самом деле возобновление и продолжение роста — понятия статистически эквивалентные.

Из сказанного явствует, что отрицательные k должны возникать и в тех случаях, когда истинная константа скорости k_t уменьшается с длиной цепи. Примером служит полиэтилен низкого давления [29], МВР которого почти столь же широко, как и у полиэтилена высокого давления. Цепочки полиэтилена низкого давления существенно линейны, и механизм многократных разветвлений следует немедленно отбросить.

Известно, что при полимеризации на катализаторах циглер-наттовского типа процесс идет на поверхности твердой фазы и длительность роста определяется вероятностями сорбции и десорбции живых цепей. Если допустить [37], что химический контакт цепочки с поверхностью катализатора может быть возобновлен, для истинного обрыва цепи требуется полная десорбция цепочки, т. е. а) разрыв не только химического, но и физических контактов с катализатором; б) удаление цепочки от поверхности на достаточное расстояние, чтобы не успели возникнуть новые связи.

Вторая часть процесса управляется диффузией, а коэффициент диффузии убывает со степенью полимеризации. Следовательно, в этом случае более длинные молекулы получают дополнительный шанс к дальнейшему росту именно потому, что они не успевают продиффундировать на достаточное расстояние от поверхности катализатора. Этот случай мы также подробнее рассмотрим ниже.

Таким образом, если предварительная оценка по M_w/M_n приводит к отрицательным k , следует выяснить кинетические и топологические (как в последнем случае) особенности процесса, установить физическую причину, по которой возникает «тенденция к продолжению роста», т. е. уменьшение эффективной константы k_t с ростом M , и уже после этого составить схему полимеризации типа приведенной на стр. 30—31 и заново рассчитать МВР.

Для симметрии следовало бы еще выяснить, что получается в случаях, когда $dk_t/dM > 0$, т. е. время жизни возрастает «медленнее» длины цепи. При этом должно происходить выравнивание распределений и M_w/M_n должны соответствовать сравнительно высоким значениям k . Намеком на подобные процессы выравнивания было бы $M_w/M_n < \frac{3}{2}$ при нарушении корреляции (1.41). Такой процесс можно было бы отличить от полимеризации по механизму живых цепей, где тоже $M_w/M_n < \frac{3}{2}$, так как в первом случае $q_n(M)$ от степени конверсии не зависит. Следовательно, в принципе методом предварительного анализа можно обнаружить и процессы с возрастающей k_t ; окончательный их анализ можно произвести так же, как и в случае отрицательных k .

По-видимому, процессы такого рода также протекают при полимеризации на катализаторах Циглера—Натта, но в средах, являющихся растворителями для образующегося полимера (гл. 4).

§ 6. Заключение к главе 1

После того как мы на простых примерах рассмотрели возможные приложения леммы, полезно, в ретроспективе, вернуться к основным принципам предлагаемого статистического метода анализа МВР.

1. Для того чтобы охарактеризовать процесс полимеризации в целом, мы сознательно ограничиваем себя, исключая из рассмотрения детали реакций инициирования и передачи цепи. В обоих случаях, однако, эти элементарные реакции в явной форме учитываются во всех выводах. Действительно, коль скоро мы принимаем, что распределение растущих цепей выражается формулой (1.33) или (1.33***), мы однозначно характеризуем весь процесс полимеризации статистическим параметром $\alpha(M) = r_i/r_p m_0$ (в случае гетерофазной полимеризации процесс характеризуется двумя или тремя параметрами в зависимости от числа фаз; см. гл. 6). Реакция инициирования «запрятана» в величину r_p , которую мы выражаем в форме

$$r_p = k_p [P^*] [m_0], \quad (1.44)$$

где $[m_0]$ — концентрация мономера; $[P^*]$ — полная концентрация макрорадикалов. Хорошо известно [14, 23], что именно эта величина включает в себя такие существенно кинетические параметры, как концентрация инициатора, константа скорости инициирования, эффективность инициирования и т. д. Более того, при радикальной полимеризации скорость инициирования сама по себе зависит от концентрации мономера; в частности, даже при высоких эффективностях инициирования возможны отклонения от пропорциональности между r_i и $[m_0]$ [140]. Включение всех этих парциальных величин в (1.44) крайне осложнило бы анализ (это мы имели в виду, когда говорили, что за обилием деталей могут потеряться физические характеристики процесса). Поэтому мы вводим представление о квазистационарности и определяем равновесную полимеризацию, что сразу позволяет нам не заботиться о точной форме выражения для $[P^*]$, поскольку в пределах полимеризационного инкремента $\delta\phi$ эта величина остается постоянной.

Нижне мы, однако, покажем, что при исследовании изменений МВР со степенью конверсии при радикальной полимеризации детализация выражения для $[P^*]$ может оказаться необходимой.

С другой стороны, уже из самого определения квазистационарности следует, что скорости инициирования и обрыва цепей равны друг другу (даже если они меняются во времени) на протяжении всего процесса. Этого оказывается достаточным для того, чтобы не заниматься реакцией инициирования специально.

Второе важное обстоятельство связано с определением r_i . Вместо функции распределения кинетических цепей мы с самого

начала рассматриваем статистическую функцию распределения растущих (живых) матерьяльных цепей $q_n^*(M)$. Это вносит две особенности в рассмотрение.

а) Реакция передачи цепи, характеризуемая скоростью r_{tr} , не меняет числа кинетических цепей в системе, но тем не менее отражается на длине матерьяльных цепей, а значит, на $q_n^*(M)$. Поэтому при наличии передачи цепи статистический параметр распределения равен не $r_t/r_p m_0$, а

$$\alpha(M) = \frac{r_t + r_{tr}}{r_p m_0}, \quad (1.45)$$

ибо, со статистической точки зрения, любое прекращение роста цепи в данной фазе эквивалентно обрыву. В частности, при гетерофазной полимеризации (гл. 6) простой переход растущей цепочки из одной фазы в другую равноценен обрыву цепи в первоначальной фазе, если мы рассматриваем функцию распределения цепей, растущих в этой фазе.

б) Сказанное относится и к передаче цепи на полимер. При этом с одной матерьяльной цепью может быть связано несколько кинетических цепей, каждая из которых представлена активной ветвью. Как мы уже видели и как будет более строго показано в § 2 гл. 4, это обстоятельство можно учесть с помощью представления о понижении эффективной скорости обрыва цепи или увеличении эффективной скорости роста при сохранении для $q_n^*(M)$ общей формы (1.33***). Если при этом r_t , r_{tr} и r_p не зависят от молекулярного веса, то выражение (1.45) равно обратному среднечисленному весу исходной цепочки и любой первичной ветви, поскольку исходная цепочка и первичная ветвь как статистически, так и кинетически эквивалентны и распределение их описывается одной и той же функцией $\alpha e^{-\alpha M}$, где $\alpha = (r_t + r_{tr})/r_p m_0$.

2. Теперь мы обращаем внимание на принцип инверсии математической статистики и теории вероятностей, которым несколько раз уже пользовались при наших выводах.

Мы не будем доказывать его строгим образом (отсылая читателя по этому поводу к [41] или другим курсам математической статистики), а ограничимся, если можно так выразиться, лишь логической формулировкой. Этот принцип является своего рода приложением к статистике теоремы о произведении вероятностей независимых событий. Допустим, какое-то статистическое распределение возникло в результате нескольких взаимонезависимых процессов, каждый из которых приводит к некоторому частному распределению. Из теоремы о произведении вероятностей сразу следует, что результирующее распределение получится в результате операций перемножения и суммирования (интегрирования) типа приведенных на стр. 40—41 (формулы (1.33) — (1.38)). Поскольку имеется аналогия с произведением вероятностей, последовательность этих процессов утрачивает всякое значение. Иными словами,

результатирующее распределение не зависит от пути, которым оно достигнуто: это может быть суперпозиция (одновременное протекание) всех процессов или осуществление их в любой последовательности. На первый взгляд может показаться, что применительно к полимеризации здесь требуется какая-то дополнительная оговорка: ведь реакция обрыва цепи не может предшествовать реакции роста. Но это будет так, пока мы не введем представления о статистически эквивалентных процессах, например, не примем набор мономерных молекул за потенциальную квазибесконечную цепочку, которую можно превратить в реальную цепь, а затем подвергнуть деградации. Вот на этой комбинации представления о статистически эквивалентных процессах и теореме о произведении вероятностей и основан принцип инверсии, который может быть также назван принципом взаимозаменяемости статистически эквивалентных процессов, т. е. процессов, приводящих к идентичным распределениям. Мы увидим, что подобная взаимозаменяемость существенным образом облегчает математические расчеты.

Первым, уже рассмотренным примером инверсий являются вероятностные построения, на основании которых мы пришли к лемме о равновесном распределении живых цепей. В сущности, сама лемма является воплощением принципа инверсии, поскольку в ней утверждается, что любой процесс, в котором сосуществуют реакции роста и обрыва цепей, приводит к распределению вида ae^{-aM} . Напомним, что при доказательстве этого утверждения рассматривались два противоположных, казалось бы, процесса: статистический распад бесконечно длинной цепи и реальный рост цепей из мономера при наличии реакций ограничения роста. Несмотря на кажущуюся противоположность, оба процесса приводят к одному и тому же распределению, а значит, статистически эквивалентны. Инверсия заключалась здесь в том, что вместо рассмотрения суперпозиции процессов роста и обрыва мы разделили их во времени, допустив, что вначале «потенциальная» цепочка полностью заподимеризовалась, а затем претерпела беспорядочный распад.

С другим вариантом инверсии, который непосредственно следовал из теоремы о перемножении вероятностей, мы встретились при рассмотрении многократной рекомбинации. Независимость результирующего распределения от пути, которым оно достигается, сразу следовала из формул (1.35) и (1.36). Инверсия заключалась в том, что мы вправе были заменить последовательность рекомбинаций сочетанием более сложных распределений, каждое из которых в свою очередь было получено в результате простой рекомбинации.

Наряду с инверсией последовательности можно пользоваться инверсией причинности. К этому методу мы неоднократно будем прибегать в гл. 4 и 6. Простейший пример — статистическая эквивалентность однократной рекомбинации и однократного раз-

ветвления. Из эквивалентности кинетических цепей немедленно следует статистическая эквивалентность исходной цепочки и первичной ветви, о чем уже говорилось. Так как распределения для первичной ветви и для исходной цепочки имеют один и тот же вид $\alpha e^{-\alpha M}$, то распределение для живых цепей с одной ветвью, очевидно, будет

$$q_{n,1}^*(M) = \int_0^M q_n^*(\xi) q_n^*(M - \xi) dM = \alpha^2 M e^{-\alpha M}. \quad (1.46)$$

Но это в точности то же распределение (1.34), что и при рекомбинации. Иными словами, мы могли допустить, что ветвь образовалась независимо, а затем присоединилась к цепочке уже «в готовом виде». Эта статистическая эквивалентность немедленно распространяется на процессы многократной рекомбинации и многократного разветвления, а из этого в свою очередь следует возможность инверсии последовательности для описания разветвлений (которой мы уже пользовались в предыдущем параграфе). В самом деле, если для многократной рекомбинации такая инверсия допустима, то она допустима и для многократных разветвлений.

Инверсия совершенно такого же типа возможна и при гетерофазной полимеризации, когда цепь прекращает рост в одной фазе, с тем чтобы возобновить его в другой. Хотя на самом деле эти события происходят с одной цепочкой, их можно представить как результат рекомбинации на границе раздела фаз двух цепочек, независимо произрастающих по различным законам в каждой фазе.

Наконец, еще одна инверсия причинности связана с трактовкой статистического параметра распределения $\alpha(M)$, если он зависит от молекулярного веса. Мы покажем это, когда вернемся к описанию МВР полиэтилена высокого давления в гл. 4. Выше мы получили некоторые качественные результаты, утверждая, что многократные разветвления приводят к уменьшению эффективной скорости обрыва цепи. В этом параграфе мы уже упомянули, что аналогичные результаты можно получить с помощью представления об увеличении скорости роста. В гл. 4 мы покажем, что оба представления не только статистически, но и физически эквивалентны, однако второе удобнее, так как позволяет почти без вывода, прямо из леммы, получить функцию распределения.

3. Сформулировав лемму, мы избавили себя от труда для каждого полимеризационного процесса решать систему уравнений кинетики. Вместо этого для любой равновесной полимеризации мы можем априори записать распределение живых цепей в форме

$$q_n^*(M) = \alpha(M) e^{-\int_0^M \alpha(M) dM}$$

и свести исследование механизма полимеризации, включая изучение возможностей предсказания или регулирования МВР, к детальному исследованию скоростей r_i и r_p или соответствующих кинетических констант, а также механизма обрыва (диспропорционирование, рекомбинация, межфазный переход и т. п.). Зная r_i и r_p , мы можем записать в конкретной форме $q_n^*(M)$, а зная механизм обрыва, — получить результирующее МВР мертвых цепей.

В более общем случае, когда r_i и r_p суть монотонные функции степени конверсии ψ , мы можем в принципе свести задачу о нахождении полного распределения к интегрированию по ψ . Например, если обрыв протекает по квазиномолекулярному механизму, можно записать для полимеризационного инкремента $d\psi$

$$q_n(M, \psi) = \alpha(M, \psi) e^{-\int_0^M \alpha(M, \psi) dM} d\psi, \quad (1.47)$$

а для полного распределения

$$q_n(M) = \int_0^\psi \alpha(M, \psi) e^{-\int_0^M \alpha(M, \psi) dM} d\psi. \quad (1.48)$$

Решение проблемы в общем виде довольно сложно, но при $\frac{\partial \alpha}{\partial M} = 0$ существенно упрощается. Этот вопрос будет рассмотрен в гл. 3.

4. Наконец, в соответствии с формулировкой леммы и принципа инверсии, мы можем утверждать, что распределение вида

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

должно автоматически реализоваться в любом равновесном процессе — поликонденсационном равновесии [15], полимеризационно-деполимеризационном равновесии [46] и т. п., где вероятности распада цепей в любом звене равновероятны, а каждый акт распада компенсируется актом роста.

Если, однако, в этих равновесных процессах имеются отклонения от равной вероятности расщепления или роста цепей, т. е. если эти вероятности зависят от длины цепи, равновесное распределение неизбежно приобретет форму

$$q_n(M) = \alpha(M) e^{-\int_0^M \alpha(M) dM}.$$

При этом его статистическая ширина (измеряемая отношением M_w/M_n) будет возрастать, если расщепление больших цепей почему-либо затруднено по сравнению с короткими цепями, и наоборот. Этот вопрос мы рассмотрим в гл. 7.

Г л а в а 2

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЙ АНАЛИЗ ПОЛИДИСПЕРСНОСТИ. НЕКОТОРЫЕ ПРИНЦИПИАЛЬНЫЕ ПРОБЛЕМЫ ИНТЕРПРЕТАЦИИ ИЗМЕРЕНИЙ

§ 1. Общие принципы

В § 2 гл. 1 мы дали общие определения функций распределения и средних молекулярных весов. Рассмотрим теперь, каким образом МВР отражается на характере измерений или (что одно и то же) какая информация об МВР может быть получена при тех или иных измерениях. Деталей самих измерений, как уже говорилось во введении, мы касаться не будем, поскольку они достаточно подробно описаны в монографиях [42, 47], содержащих также достаточно полную библиографию.

Как известно, существуют абсолютные методы определения молекулярного веса и методы, требующие предварительной калибровки (система классификации различных методов предложена в работе [40]). Абсолютные методы, как правило, дают q -средние веса. Группа этих методов, включающая как методы прямого счета частиц, так и термодинамические, основана на том, что измеряемый эффект прямым образом зависит только от числа n частиц в единице объема (1 см^3). В этом случае молекулярный вес входит в расчетные формулы просто как коэффициент пропорциональности между весовой концентрацией $c \text{ г/см}^3$, задаваемой экспериментатором, и n :

$$c = \frac{M}{N_A} n, \quad (2.1)$$

где N_A — число Авогадро; n может быть определено титрованием, если макромолекулы содержат ионогенные или полярные концевые группы, оптическими методами, если концевые группы спектрально активны, или посредством измерений радиоактивности, если цепочки несут на себе радиоактивную метку. (Последнее достигается употреблением радиоактивного инициатора). Аналогичным образом определяется M и при измерениях осмотического давления π . Если полимер полидисперсен, то π нечувствительно явным образом к распределению размеров, а зависит лишь от числа макромолекул в кубическом сантиметре

$$\pi = RT \sum n_i, \quad (2.2)$$

где n_i — численная концентрация молекул молекулярного веса M_i .
Весовая концентрация

$$c = \sum M_i n_i / N_A. \quad (2.3)$$

Так как $\sum n_i = n$, комбинация формул (2.1), (2.2) или (2.3) дает

$$\frac{\pi}{RTc} = \frac{\sum n_i}{\sum n_i M_i} = \frac{1}{M_n}, \quad (2.4)$$

где $R = kN_A$ — универсальная газовая постоянная.

Любой другой эффект, также зависящий прямым образом только от числа макромолекул, дает M_n . К числу таких эффектов относятся понижение температур замерзания и кипения растворов по сравнению с чистыми растворителями или понижение давления набухания полимера в растворе другого полимера по сравнению с чистым растворителем [40]. На этом основаны соответственно криоскопический, эбулиоскопический и «изопьестический» методы [47], адиабатическая перегонка [48] и эластометрия [49]. Последний метод основан на измерении растягивающего усилия F , возникающего в неподвижно закрепленном образце (ленте) эластомера при перенесении из чистого растворителя в раствор второго полимера концентрации c . Можно показать, что при этом

$$\frac{\Delta F}{c} = \frac{K}{M_n}, \quad (2.5)$$

где K — находимая предварительной калибровкой на данном образце константа прибора. Разумеется, соотношения (2.4) и (2.5) верны при исключении межмолекулярных взаимодействий, т. е. либо в θ -точке, когда раствор приобретает квазиидеальные свойства, либо при бесконечном разбавлении [42]. Напомним, что в процессе экстраполяции к $c=0$ можно получить полезную информацию о самих взаимодействиях, выражаемую величиной второго вириального коэффициента A_2 :

$$\frac{\pi}{RTc} = \frac{1}{M_n} + A_2 c + \dots \quad (2.4^*)$$

Второй q -средний вес (M_w) получается в опытах, где измеряемый эффект прямым образом зависит не от числа молекул, а от числа мономерных звеньев в 1 см^3 , т. е. от весовой концентрации c . Это может быть понято на примере такой оптической характеристики раствора, как мутность τ , или константа Рэлея. Интенсивность рассеяния света под углом 90° (определяемая величиной τ) пропорциональна среднеквадратичной флуктуации концентрации Δc^2 в рассеивающем объеме. Но величина Δc^2 может быть одной и той же, если флуктуация

обусловлена множеством малых молекул или одной большой молекулой, вес которой равен суммарному весу всех малых молекул. Можно показать, что для гомодисперсного полимера

$$\frac{Hc}{\tau} = \frac{1}{M} + 2A_2c, \quad (2.6)$$

где H — оптический коэффициент, зависящий от показателей преломления растворителя и полимера и длины световой волны. Для полидисперсного полимера при отсутствии концентрационных эффектов ($A_2 = 0$) имеет место соотношение

$$\tau = \sum c_i = H \sum c_i M_i,$$

где c_i — весовая концентрация молекул молекулярного веса M_i . Деля это выражение на $c = \sum c_i$, получаем

$$\frac{Hc}{\tau} = \frac{c}{\sum c_i M_i}.$$

Но $\sum c_i M_i / \sum c_i$ — средневесовой молекулярный вес, согласно определению M_q ($c_i/c = q_w(M_i)$ — дискретная весовая функция распределения). Следовательно,

$$\left\{ \frac{Hc}{\tau} \right\}_{c \rightarrow 0} = \frac{1}{M_w}. \quad (2.7)$$

Более строгий вывод этого соотношения приведен в монографии [42]. Любой другой эффект, первичным образом зависящий от c , а не от n , также должен приводить при измерениях к M_w .

Обратим, однако, внимание на другую характерную особенность выражений (2.4) и (2.7). Их можно записать в форме

$$\left. \begin{aligned} \left\{ \frac{\pi}{RTc} \right\}_{c \rightarrow 0} &= \frac{1}{\int_0^{\infty} M q_n(M) dM}, \\ \left\{ \frac{Hc}{\tau} \right\}_{c \rightarrow 0} &= \frac{1}{\int_0^{\infty} M q_w(M) dM} = \frac{M_n}{\int_0^{\infty} M^2 q_n(M) dM}. \end{aligned} \right\} \quad (2.8)$$

Каждое из этих выражений, взятое в отдельности, хотя и содержит в неявной форме функцию распределения, не позволяет определить ее. Более того, вариация растворителя никак не отразится на результатах этих измерений. Лишь комбинация обоих выражений, дающая отношение M_w/M_n , позволяет ограниченным образом охарактеризовать $q_n(M)$.

Положение существенным образом изменяется, если существует второй параметр, относительно которого можно измерить распределение непосредственно определяемой величины. Экспериментальные данные удается представить при этом в форме некоторого линейного, нелинейного или более сложного (Фурье, Лапласа и т. п.) преобразования $q_n(M)$.

Коллигативные методы (осмометрия и ему подобные) не дают такой возможности. Однако уже рассеяние света при другом способе выражения экспериментальных данных позволяет получить информацию о МВР.

Напомним ([42], гл. III—IV), что индикатриса рассеяния от больших молекул, сопоставимых по линейным размерам с длиной волны λ , асимметрична: чем больше макромолекула, тем сильнее она рассеивает вперед. Следовательно, с уменьшением угла рассеяния ϑ вклад больших молекул в интегральный эффект должен возрастать и индикатриса рассеяния от раствора полидисперсного полимера должна отличаться от индикатрисы гомодисперсного полимера с тем же M_w . Этот вопрос был впервые детально исследован Бенуа, Хольцгером и Доти [50]. Если представлять результаты измерений сеткой Зимма [51], т. е. в координатах $I^{-1}(\vartheta) = Kc +$

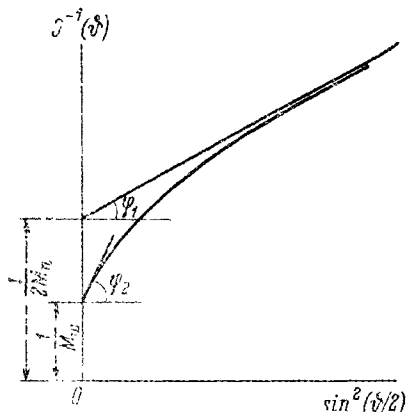


Рис. 2. К определению M_w и M_n при измерениях углового распределения интенсивности светорассеяния.

$\langle r^2 \rangle_w$ и $\langle r^2 \rangle_z$ определяются по значениям углов φ_1 и φ_2 ([42], гл. IV, § 4); $J^{-1}(\vartheta)$ — обратная приведенная интенсивность рассеяния, т. е. $\lim_{c \rightarrow 0} (Ic/I_0)$.

$+ \sin^2\left(\frac{\vartheta}{2}\right)$, где K — численный коэффициент, обычно 100 или 1000, а $I(\vartheta)$ — относительная интенсивность рассеяния под углом ϑ , то индикатриса, соответствующая $c=0$, имеет форму, изображенную на рис. 2, для которой характерно стремление к асимптоте при достаточно больших ϑ . В соответствии со сказанным выше эта индикатриса представляет собой сложное нелинейное преобразование $q_n(M)$ (именно $q_w(M)$, а не $q_n(M)$), так как при каждом значении ϑ измеряется величина $I(\vartheta)$, зависящая как от распределения размеров, так и от c . «Извлечение» самой функции распределения из этой кривой представляет непомерно сложную задачу, однако ряд средних значений получается непосредственно из графика; это схематически изображено на рис. 2. $\langle r_n^2 \rangle$ и $\langle r_z^2 \rangle$ представляют собой среднечисленное и

z-среднее значения среднеквадратичного радиуса инерции макромолекул $\langle r^2 \rangle_z$, т. е.

$$\left. \begin{aligned} \langle r^2_{xz} \rangle &= \int_0^{\infty} \langle r^2 \rangle q_n(M) dM. \\ \langle r^2_z \rangle &= \int_0^{\infty} \langle r^2 \rangle^3 q_n(M) dM / \int_0^{\infty} \langle r^2 \rangle^2 q_n(M) dM. \end{aligned} \right\} (2.9)$$

В свою очередь для клубковых макромолекул $\langle r^2 \rangle$ связан с молекулярным весом соотношением

$$6 \langle r^2 \rangle = b^2 M / m_0,$$

где b — эффективная длина; m_0 — молекулярный вес мономерного звена.

Информация о МВР, получаемая с помощью построения типа рис. 2, тем надежнее, чем слабее индикатриса искажена объемными эффектами, т. е. чем ближе производятся измерения к 0-точке.

Заметим, что совершенно аналогичная информация получается, если изменять не угол, а длину волны. Удобнее всего при этом измерять оптическую плотность на спектрофотометре. (Как известно, оптическая плотность пропорциональна мутности, или $I(\pi/2)$). Асимметрия же рассеяния и соответственно интенсивность при фиксированном положительном угле тем больше, чем больше отношение $\langle r^2 \rangle / \lambda$. Таким образом, кривая рассеяния типа $I(\lambda)$ может иметь тот же смысл, что кривая $I(\theta)$; уменьшение λ аналогично уменьшению угла рассеяния: чем меньше λ , тем больше относительный вклад длинных макромолекул в интегральную интенсивность. Непосредственно этот эффект может регистрироваться по отклонениям от закона Рэлея: $I(\lambda) \sim 1/\lambda^4$.

Другим примером того, как один и тот же оптический эффект в зависимости от способа измерения приводит лишь к некоторой средней характеристике макромолекул или дает информацию о всем МВР, служит динамическое или электрическое двойное лучепреломление растворов полимеров [42], гл. VII и VIII). В этом случае под действием гидродинамического (эффект Максвелла) или электрического (эффект Керра) поля происходят ориентация и деформация макромолекул. Будем для простоты считать, что молекулы жестки и асимметричны и весь регистрируемый эффект сводится только к ориентации. В пределе это соответствует системе стержневидных макромолекул, длина L которых пропорциональна молекулярному весу, а поперечник от M не зависит (реальным приближением к такой системе являются некоторые вирусы или спиральные полипептиды [42]). В стационарных условиях измеряется абсолютная величина дву-

лучепреломления Δn и некоторый средний угол ориентации θ , ясно, что вклад длинных макромолекул в эти эффекты больше, чем коротких, непосредственно определяемая в опытах этого типа величина — коэффициент вращательной диффузии D_r . Можно показать, что в случае полидисперсной системы получается среднее значение $\langle D_r \rangle$, следующее из соотношения

$$\frac{1}{\langle D_r \rangle} = \frac{\int_0^{\infty} D_r^{-2} q_w(D_r) dD_r}{\int_0^{\infty} D_r^{-1} q_w(D_r) dD_r}. \quad (2.10)$$

В свою очередь для стержневидных макромолекул $D_r \sim L^{-3}$ [42]. Следовательно, методы, регистрирующие ориентацию частиц, особо чувствительны к шестой степени их линейных размеров, т. е. в данном случае дают некий среднегидродинамический вес шестого порядка. По аналогии с выражениями (2.8) отсюда нельзя «извлечь» $q_w(M)$.

Положение меняется, если внезапно убрать ориентирующее поле. (Экспериментально удобнее вести при этом измерения затухания эффекта Керра в пульсирующем поле). Спадение двойного лучепреломления занимает определенное время — тем большее, чем меньше коэффициент вращательной диффузии молекул, т. е. чем больше L . Для гомодисперсного вещества Δn спадает по экспоненте вида $\Delta n = \Delta n_0 e^{-t/\tau}$, из которой находится время релаксации τ и L . Для полидисперсного вещества кривая затухания представляет собой сумму экспонент, соответствующих индивидуальным τ_i . В принципе по этой кривой может быть рассчитан релаксационный спектр $q_w(\tau_i)$, представляющий собой нелинейное преобразование $q_w(M)$.

В данном случае вторым параметром, в функции от которого определяется непосредственно измеряемый эффект (двойное лучепреломление Δn), является время, связанное через времена релаксации с молекулярными размерами. Спектр $q_w(\tau_i)$ может быть определен также при измерениях диэлектрических потерь в растворах стержневидных макромолекул [52]. Теперь вторым параметром является частота, которая связана с молекулярными размерами через те же времена релаксации.

Не приводя дальнейших примеров, мы можем сформулировать теперь следующее общее положение.

Информация о МВР может быть получена в любых типах измерений, где непосредственно измеряемая величина может быть представлена в функции от дополнительного измеряемого (время) или задаваемого (угол рассеяния, длина волны, частота) параметра, который в свою очередь связан с молекулярным весом или молекулярными размерами.

Во всех рассмотренных примерах распределение входило в экспериментальные функции в виде достаточно сложных преобразований. Проще обстоит дело в тех случаях, когда непосредственно измеряемой величиной является сама концентрация, а второй параметр имеет размерность длины. Если этот второй параметр является одно-однозначной функцией молекулярного веса, к таким системам приложим простейший метод анализа, основанный на фундаментальных соотношениях (1.14)

$$q_w(M) dM = q_w(x) dx.$$

К краткому рассмотрению этих экспериментальных систем мы и переходим

§ 2. Определение МВР методом скоростной седиментации ¹

Этот метод основан на том, что скорость седиментации макромолекул в центробежном поле зависит от их молекулярного веса. Для дальнейших рассуждений нам достаточно знать следующее. Седиментационный коэффициент s , равный отношению скорости седиментации к напряженности центробежного поля, связан с молекулярным весом соотношением

$$s = \frac{M(1 - \bar{v}\rho)}{N_A f}, \quad (2.11)$$

где ρ — плотность растворителя; \bar{v} — парциальный удельный объем полимера; f — коэффициент поступательного трения, равный при бесконечном разбавлении

$$f = \frac{kT}{D} \quad (2.12)$$

(k — константа Больцмана, T — абсолютная температура, D — коэффициент диффузии). Размерность седиментационного коэффициента см/сек. · дин; практическая единица (единица Сведберга S) равна 10^{13} сгс. Коэффициент s , экстраполированный к бесконечному разбавлению, часто называют константой седиментации и обозначают s_0 ; при последующих выкладках мы индексом «0» пользоваться не будем (за исключением специально оговариваемых случаев), полагая, что межмолекулярные взаимодействия исключены либо экстраполяцией, либо удачным подбором растворителя. При независимых определениях s и D молекулярный вес может быть рассчитан по формуле Сведберга (верной лишь при бесконечном разбавлении)

$$M = \frac{s}{D} \frac{RT}{1 - \bar{v}\rho}, \quad (2.13)$$

где $R = kN_A$ — универсальная газовая постоянная.

¹ Экспериментальные подробности и полную библиографию см. в работе [42], гл. VI.

Коэффициент поступательного трения связан с молекулярным весом соотношением (§ 5 гл. 2)

$$f = K_f M^b, \quad (2.14)$$

в котором параметр b обычно близок к 0.5 и зависит от взаимодействия клубковой макромолекулы с растворителем или, если молекула жесткая, от ее формы.

Следовательно, если имеется некоторое весовое распределение по молекулярным весам $q_w(M)$, ему, согласно (1.15), должно соответствовать вполне определенное распределение по седиментационным коэффициентам $q_w(s)$, так как в ряду полимергомологов

$$s = K_s M^{1-b} \quad (2.15)$$

— одно-однозначная функция M .

Следовательно,

$$q_w(M) = q_w(s) \frac{ds}{dM} = (1-b) \times \\ \times \frac{s}{M} q_w(s). \quad (2.16)$$

Современные оптические схемы ультрацентрифуг позволяют непосредственно измерить коэффициент поглощения или градиент показателя преломления dn/dx центрифугируемого раствора в радиальном направлении. В последнем случае экспериментальные данные получаются в форме кривых (седиментационных диаграмм) $dn/dx = \varphi(x)$ (рис. 3, а). Так как показатель преломления, во всяком случае при малых концентрациях c , — линейная функция c , то, нормируя седиментационную диаграмму к единице, мы получаем тем самым дифференциальное распределение смещений, т. е. положений x , занимаемых молекулами различных размеров в некоторый момент t после начала седиментации. Физический смысл этого распределения смещений, которое мы обозначим $q_w(x)$, достаточно прост и может быть представлен наглядно, если перейти к интегральному распределению смещений (которое можно получить и непосредственно, используя вместо рефрактометрических схем интерферометр Рэлея, или метод поглощения света¹), изображенному на рис. 3, б. В области $w(x) = 1$, которая при элементарном рассмотрении соответствует исходной концентрации полимера c_0 , молекулы всех размеров седиментируют одновременно, хотя и с различными скоростями. Различие это проявляется лишь

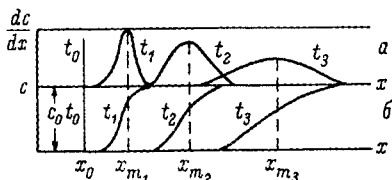


Рис. 3. Схематическое изображение расширяющейся границы.

а — кривые градиента концентрации $\frac{dn}{dx} = \text{const} \frac{dn}{dx}$; б — интегральные распределения смещений $c(x) = c_0 w(x)$ без учета секторального разбавления. x_m — положение максимума седиментационной диаграммы через время t_i после начала седиментации.

¹ По поводу оптических схем см. [42], гл. V, а также [53].

вблизи полосы раздела между раствором и чистым растворителем. Функция $w(x)$ и отражает тот факт, что эта граница размазана в радиальном направлении, так как именно в этой области удается оптически зарегистрировать отставание малых молекул от больших в соответствии с формулой (2.11). Следовательно, ультрацентрифуга в данном случае работает как масс-спектрометр, превращая спектр масс в спектр смещений, зависящий от времени. Это становится ясным, если представить основное уравнение скоростной седиментации в виде

$$x = x_0 e^{\omega^2 s t}, \quad (2.17)$$

где ω — угловая скорость ротора ультрацентрифуги; x_0 — координата мениска. Подставляя сюда выражение s через M (2.15), получим

$$x = x_0 e^{\omega^2 K_s M^{1-b} t}. \quad (2.17^*)$$

Следовательно,

$$w(x) = w(x_0 e^{\omega^2 K_s M^{1-b} t}). \quad (2.17^{**})$$

Это и есть интегральная форма преобразования МВР в спектр смещений.

Еще раз обратим внимание на то, что в отличие от принципов, рассмотренных в предыдущем параграфе, здесь экспериментальная информация получается уже в форме функции распределения по величине x , которая простым образом связана с молекулярным весом. В этом отношении ультрацентрифуга занимает совершенно особое место среди других приборов для определения M и МВР, будучи единственным в своем роде молекулярным масс-спектрометром.

То, что задается именно *весовая* функция распределения, обусловлено уже характером регистрирующей системы, которая чувствительна к оптическим параметрам, пропорциональным весовой концентрации c . В принципе, если бы удалось пометить все молекулы с одного конца люминесцирующей меткой, можно было бы измерять и численное распределение по x .

Из (2.17^{**}) видно, что с течением времени (t) тяжелые молекулы все более определяют легкие и соответственно интегральный и дифференциальный спектры смещений все более размазываются (рис. 3, *a* и *б*). Первым практическим шагом для перехода от этих спектров к $w(M)$ или $q_w(M)$ является исключение времени из соответствующих соотношений. При этом должно получаться распределение $q_w(s)$, которое можно называть спектром подвижностей. Казалось бы, что для перехода от $q_w(x) = \frac{dw(x)}{dx}$ к $q_w(s)$ достаточно снова применить общую формулу (1.15) и получить

$$q_w(s) = q_w(x) \frac{dx}{ds} = q_w(x) \omega^2 x t. \quad (2.18)$$

Однако уже этот результат оказывается ошибочным, так как не принимает во внимание один из довольно специфических эффектов, разыгрывающихся в секториальной кювете ультрацентрифуги.

Как известно, во избежание конвекционных помех полость кюветы (обычно ее именуют ячейкой), содержащей ультрацентрифугируемый раствор, имеет секториальное сечение и продолжения стенок этого сектора сходятся на оси вращения под некоторым малым углом φ (рис. 4). Этим обеспечивается движение молекул параллельно стенкам, тогда как столкновения со стенками вызвали бы упомянутые помехи. Рассматривая малый элемент объема $dV = h\varphi dx$ (h — постоянная толщина ячейки), в котором сохраняется постоянное число молекул, и используя уравнение (2.17), убедимся, что с течением времени ($t_2 > t_1$) этот объем увеличится, так что для t_1 и t_2

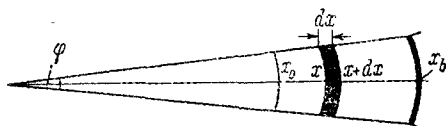


Рис. 4. К расчету секториального разбавления.

$$\begin{aligned} dV_1 &= h\varphi\omega^2 s x_1^2, \\ dV_2 &= h\varphi\omega^2 s x_2^2. \end{aligned} \quad (2.19)$$

Так как число молекул при этом не изменилось, концентрация соответственно должна уменьшиться в той же пропорции. Следовательно, в момент t после начала седиментации концентрация равна

$$c = c_0 \left(\frac{x_0}{x} \right)^2, \quad (2.20)$$

где c_0 — исходная концентрация.

Поскольку $q_w(s)$ можно рассматривать как прерывное распределение, образованное весьма большим числом гомодисперсных фракций, характеризуемых коэффициентами s_i , и для каждой из этих фракций соотношения (2.19) верны, легко убедиться, что функция (2.18) меняется с течением времени и истинная функция распределения $q_w(s)$ получится, только если предварительно привести распределения $q_w(x)$ к «исходному состоянию», что достигается умножением ординат седиментационной диаграммы на $\left(\frac{x}{x_0}\right)^2$.

После этого уже можно совершить серию преобразований по формулам (1.15) и (2.17) и получить МВР:

$$\left. \begin{aligned} q_w(s) &= q_w(x) \frac{x^3}{x_0^2} \omega^2 t, \quad s = \frac{\ln x - \ln x_0}{\omega^2 t}, \\ q_w(M) &= q_w(x) \frac{x^3}{x_0^2} (1-b) \frac{\ln\left(\frac{x}{x_0}\right)}{M}. \end{aligned} \right\} \quad (2.21)$$

Особенность рассмотренного концентрационного эффекта заключается в том, что он не связан со свойствами макромолекул и поэтому проявляется при $ds/dc=0$ и даже при «бесконечном разбавлении» (если бы можно было поставить такой опыт в действительности).

Практически $q_w(s)$ следует рассчитывать при нескольких t , так как на форме седиментационных диаграмм могут сказаться и более сложные концентрационные эффекты, которых мы здесь рассматривать не будем, а также диффузия. Реальный пересчет по формуле (2. 21) при всей своей принципиальной простоте несколько громоздок, и нами в свое время был предложен более простой приближенный способ расчета [54, 55]. Он заключается в том, что любое смещение на седиментационной диаграмме $\Delta x = x_2 - x_1$ (рис. 5) можно выразить в виде разности соответствующих седиментационных коэффициентов $\Delta s = s_2 - s_1$. Согласно (2. 17),

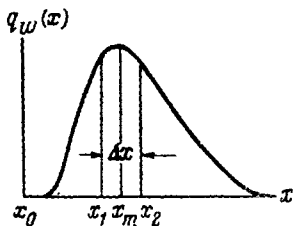


Рис. 5. К переходу от распределения смещений к $q_w(s)$.

$$\Delta x = x_0 (e^{\omega^2 s_2 t} - e^{\omega^2 s_1 t}) = x_0 \left[\omega^2 t (s_2 - s_1) + \frac{\omega^4 t^2}{2} (s_2^2 - s_1^2) + \frac{\omega^6 t^3}{3!} (s_2^3 - s_1^3) + \dots \right]. \quad (2. 22)$$

Обычно при проведении опытов на ультрацентрифуге $x_0 \approx \approx 6$ см и опыт прекращается, когда максимум седиментационной диаграммы проходит около $3/4$ пути до дна кюветы (≈ 7.2 см). Имеем из (2. 17)

$$t = \ln \left(\frac{6.9}{6.0} \right) / \omega^2 s_m = 0.14 / \omega^2 s_m,$$

где s_m — значение седиментационного коэффициента, соответствующее максимуму x_m . Следовательно, к концу опыта, каковы бы ни были реальные значения ω , s_m и t , величина

$$\omega^2 s_m t \approx \text{const} \approx 0.14 \quad (2. 23)$$

и является своеобразным инвариантом прибора. При исследовании существенно полидисперсного вещества опыт прекращается, когда фронт седиментационной диаграммы достигает $x \approx 6.9$. Следовательно, для «фракции» с максимальным s также удовлетворяется инвариант (2. 23). Но, значит, уже кубическими членами разложения (2.22) можно пренебречь, после чего оно приводится к виду

$$\Delta x = x_0 \omega^2 t (s_2 - s_1) \left[1 + \frac{(s_2 + s_1)}{2} \omega^2 t \right] \approx \omega^2 t \Delta s \bar{x}, \quad (2. 24)$$

где $\bar{x} = x_0 \exp \omega^2 s t$, а $s = \frac{s_2 + s_1}{2}$. Для приблизительно симметричных диаграмм следует пользоваться значением $x = x_m$ в максимуме диаграммы, а в прочих случаях подставлять $\bar{x} = \frac{1}{2}(x_I + x_{II})$ (но не x_w !), где x_I и x_{II} соответствуют началу и концу седиментационной диаграммы. Легко убедиться, приме-

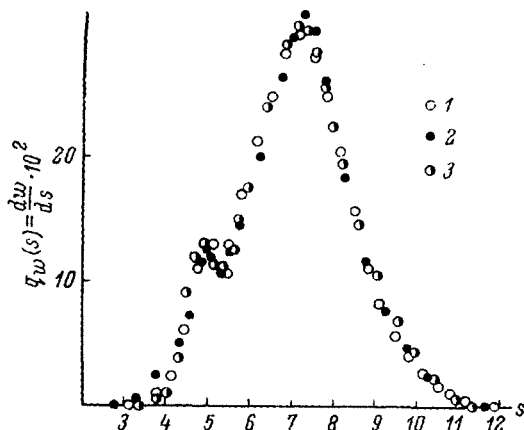


Рис. 6. Распределение седиментационных коэффициентов изопренового синтетического каучука. Растворитель *n*-октан.

1 — 4840 сек.; 2 — 6545 сек.; 3 — 7400 сек.

няя критерий (2.23), что погрешность, допускаемая при пересчете абсцисс по формуле (2.24), или

$$\Delta s = \Delta x / \omega^2 t \bar{x} \quad (2.24^*)$$

по сравнению с точной формулой (2.17) не превышает 1%.

Заметим еще, что время t , отсчитываемое с момента достижения полной скорости, не соответствует истинному времени, протекающему с момента образования границы. Поэтому следует рассчитывать истинное время t_0 по экспериментальному графику $\lg x = f(t)$. Поскольку положение x_0 может быть точно измерено, t_0 получается простой экстраполяцией до точки пересечения с прямой $\lg x_0$. В таком виде метод пересчета седиментационной диаграммы на $q_w(s)$ оказывается вполне самоконтролируемым: точки $q_w(s)$, рассчитанные при разных t_0 , должны ложиться на один контур; систематический дрейф точек означал бы, что должны быть приняты во внимание какие-то дополнительные эффекты ([42], гл. VI). Сказанное иллюстрируется рис. 6—8, заимствованными из [42].

Мы видим, что для нефракционированных полимеров при $s_w \geq 4$ ед. Сведберга и при достаточно малых c_0 (≤ 4 мг/мл) распределения $q_w(s)$ или, точнее, $q_w(s, c_0)$ могут быть получены без каких-либо дополнительных допущений.

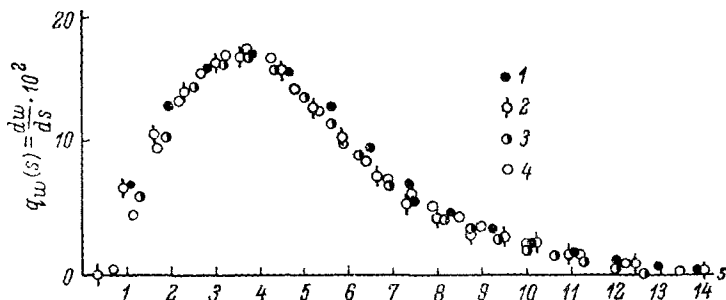


Рис. 7. Распределение седиментационных коэффициентов бутадиен-стирольного (7 : 3) каучука. Растворитель *n*-октан.

1 — 2670 сек.; 2 — 3390 сек.; 3 — 3890 сек.; 4 — 4620 сек.

Положение несколько усложняется в случае очень узких распределений. Дело в том, что на самом деле расширение седиментирующей границы обусловлено не только полидисперсностью,

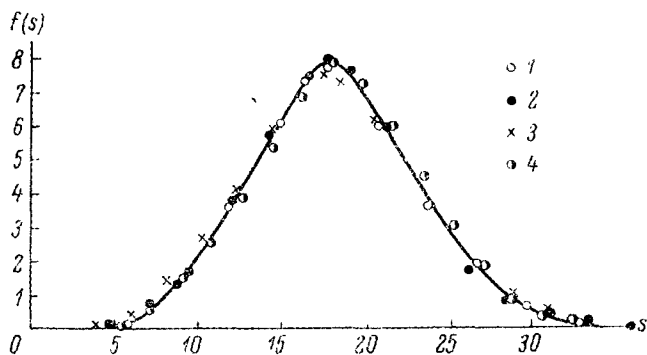


Рис. 8. Распределение седиментационных коэффициентов для образца полистирола ПС-13 (табл. 3.1).

Распределение не нормировано. Растворитель метилэтилкетон.

1 — 1615 сек.; 2 — 2005 сек.; 3 — 2320 сек.; 4 — 2645 сек.

но и диффузией макромолекул в сторону чистого растворителя. При бесконечном разбавлении смещения макромолекулы, обусловленные центробежным и диффузионным потенциалами, были бы взаимонезависимы. Это позволяет исключить эффект диффузии.

в предположении, что та же независимость сохраняется и при малых конечных концентрациях, обычно используемых в опытах. Из формул этого параграфа видно, что расширение границы вследствие полидисперсности происходит пропорционально времени t . Расширение же вследствие диффузии (§ 4, гл. 2) происходит пропорционально $t^{1/2}$. Поэтому при малых t кажущееся распределение будет благодаря диффузии более широким, чем истинное, стремясь

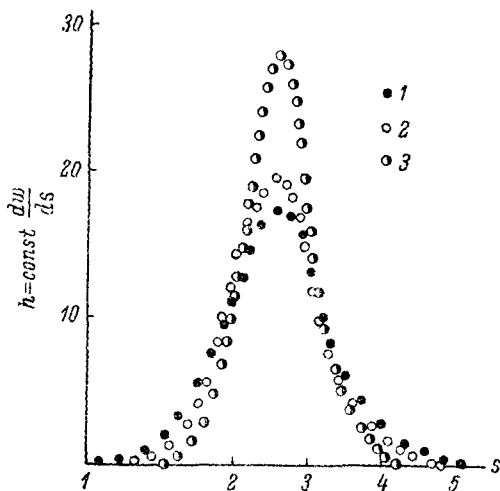


Рис. 9. Влияние диффузии на кажущееся распределение седиментационных коэффициентов [ненормированное; $h = \text{const } q_w^*(s)$] узкой фракции бутадиенового каучука. Растворитель октан.

1 — 2820 сек.; 2 — 4105 сек.; 3 — 9410 сек.

к последнему с возрастанием t (рис. 9—10). Существует несколько способов экстраполяции кажущихся распределений $q_w^*(s)$ к бесконечному времени, позволяющих полностью исключить диффузию.

Мы не будем останавливаться на очень сложной проблеме концентрационной зависимости седиментационных коэффициентов [142], гл. VI), отметим лишь, что с увеличением исходной концентрации c_0 разрешающая способность ультрацентрифуги как масс-спектрометра быстро падает. Это достаточно наглядно иллюстрируется рис. 11, где изображены распределения $q_w(s)$ (в октане) для полиизопренового каучука при двух конечных концентрациях и при бесконечном разбавлении.

Подобное сжатие кривых распределения и утрата деталей могут быть поняты, если представить зависимость седиментацион-

ного коэффициента при конечной концентрации от M в форме [42, 55, 56]

$$s(c) = K_s(c) M^{1-b(c)}, \quad (2.25)$$

аналогичной (2.15). При достаточно малых c $b(c)$ — возрастающая, а $\lg K_s(c)$ — убывающая линейные функции концентрации. Обращаясь теперь к формуле (2.17**), можем убедиться, что с увеличением b разность положений, занимаемых в фиксированный момент времени t молекулами с различными молекулярными весами, будет убывать. В пределе, при $b \rightarrow 1$, ультрацентрифуга вообще перестает чувствовать различия между молекулярными весами полимергомологов.

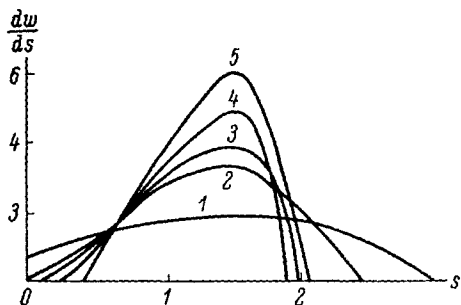


Рис. 10. Влияние диффузии на кажущееся распределение седиментационных коэффициентов (пенормированное) нефракционированного образца полиакрилонитрила. Растворитель диметилформамид.

1 — 1200 сек.; 2 — 3000 сек.; 3 — 5400 сек.; 4 — 6600 сек.; 5 — бесконечное время (экстраполяция).

С этим фактом нужно считаться и при выборе растворителя. В термодинамически хороших растворителях b уже само по себе относительно велико, а также велики концентрационные эффекты. Напротив, в θ -растворителях $b=0.5$, а концентрационные эффекты нередко вовсе отсутствуют. При выборе растворителя важно также, чтобы его плотность

возможно больше отличалась от плотности полимера, иначе (1 — $\bar{v}c$) в (2.11) мало и седиментация происходит медленно.

Концентрационные эффекты можно исключить, подставляя найденные на опыте значения $b(c)$ в (2.21), но в случае мульти-модальных распределений этот метод не вполне надежен (ср. рис. 11, 1 и 2).

Более простым и надежным экспериментальным решением представляется непосредственная экстраполяция кривых $q_w(s)$, полученных при различных концентрациях к бесконечному разбавлению. Именно таким путем была получена кривая 3 рис. 11. Для экстраполяции был использован метод «графического фракционирования» соответствующих интегральных кривых $w(s) =$

$$= \int_0^s q_w(s) ds,$$
 который может быть легко понят при рассмотрении рис. 12 и 13.

Во многих случаях анализ можно остановить на полученных таким образом истинных кривых распределения $q_w(s)$ или $w(s)$;

это относится прежде всего к опытам, целью которых является установление модальности МВР (§ 2 гл. 1). Для унимодальных распределений оценка полидисперсности также может быть сделана без перехода к $q_w(M)$.

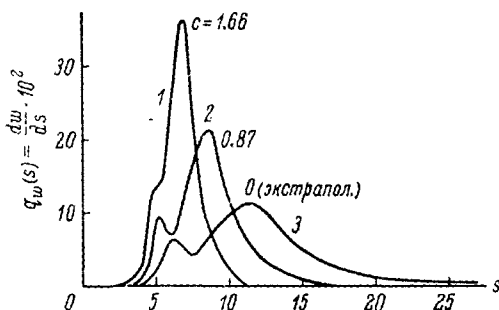


Рис. 11. Увеличение разрешающей способности ультрацентрифуги с разбавлением. Тот же изопреновый СК, что и на рис. 6.

Так же как и МВР, распределение $q_w(s)$ может быть охарактеризовано средневесовым седиментационным коэффициентом

$$s_w = \int_0^{\infty} s q_w(s) ds \quad (2.26)$$

и дисперсией

$$\sigma_s^2 = s^2 - s_w^2, \quad (2.27)$$

где

$$s^2 = \int_0^{\infty} s^2 q_w(s) ds.$$

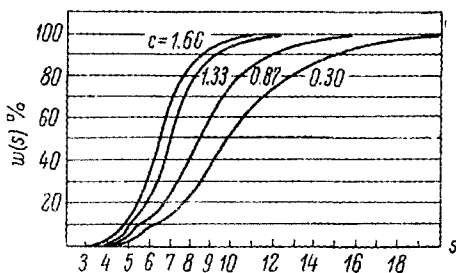


Рис. 12. Графическое фракционирование изопренового СК, изображенного на рис. 11.

Можно показать [55], что для неслишком широких распределений σ_s^2 и дисперсия $q_w(M)$, σ_w^2 (1.18**), связаны простым соотношением

$$\frac{\sigma_s}{s_w} \cong (1-b) \frac{\sigma_w}{M_w}, \quad (2.28)$$

т. е.

$$\sigma_s / s_w = (1-b) \left(\frac{M_z}{M_w} - 1 \right)^{1/2}. \quad (2.28^*)$$

Особенно просто σ_s находится на опыте в тех случаях, когда удается аппроксимировать $q_w(s)$ гауссовым распределением вида

$$q_w(s) = \frac{1}{\sigma_s \sqrt{2\pi}} e^{-\frac{(s-s_m)^2}{2\sigma_s^2}}, \quad (2.29)$$

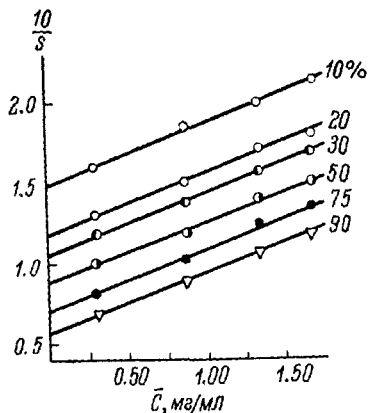


Рис. 13. Экстраполяция узловых значений s_i , полученных при графическом фракционировании, к бесконечному разбавлению.

где s_m — положение максимума распределения, совпадающее с s_u .

Для более детального анализа необходимо пересчитывать $q_w(s)$ на $q_w(M)$; заметим, что переход удобнее осуществить на интегральных кривых, так как в этом случае пересчет сводится к простой замене абсцисс.

После того как получено распределение $q_w(M)$ или $w(M)$, надлежит произвести его статистический анализ. Моменты \bar{M}^q находятся графическим интегрированием распределения $q_w(M)$; вряд ли эта операция нуждается в пояснениях. Если информация получена непосредственно в виде $w(M)$, q -средние веса найдутся еще проще, посредством все того же «графического фракционирования». Кривая $w(M)$ разбивается равностоящими горизон-

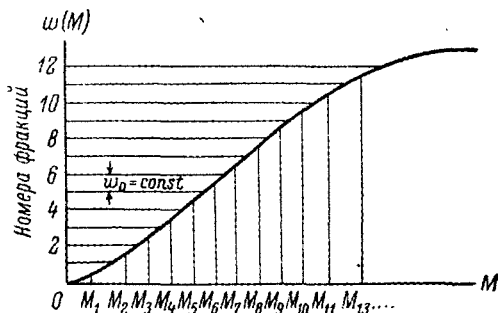


Рис. 14. Графическое фракционирование интегральной кривой распределения для расчета M_q .

тальными хордами на 10 или 20 одинаковых «фракций» (рис. 14), характеризуемых относительными весами $w_i = \text{const}$. Каждой «фракции» приписывается свой молекулярный вес M_i , соответ-

ствующий середине отрезка кривой между двумя хордами. Далее находятся M_g :

$$\left. \begin{aligned} M_n &= 1 / \sum \frac{w_i}{M_i}, \\ M_w &= \sum M_i w_i, \\ M_z &= \sum M_i^2 w_i / \sum M_i w_i \text{ и т. д.} \end{aligned} \right\} \quad (2.30)$$

Заметим, что эта операция равноценна замене непрерывного спектра масс $w(M)$ линейчатым. Это замечание нетривиально, ибо при настоящем фракционировании для определения МВР производится в принципе та же замена (§ 6 гл. 2). Следовательно, статистический анализ результатов фракционирования представляет собой обращение операции, представленной рис. 14 и формулами (2.30).

Отношения $M_w : M_n$ или $M_z : M_w$ используются далее для предварительного анализа (ср. гл. 1). В некоторых случаях они позволяют сразу записать функцию распределения в аналитической форме (§ 1 гл. 3).

§ 3. Седиментационное равновесие

С более сложным вариантом преобразования МВР связан метод седиментационного равновесия. В относительно умеренных центробежных полях (10^3 — $10^4 g$, тогда как скоростная седиментация осуществляется в полях порядка $10^5 g$) макромолекулы уже не седиментируют, а распределяются в радиальном направлении x по закону Больцмана:

$$\left. \begin{aligned} n(x) &= Q(M) n_0 e^{-U(x)/RT} \\ \text{или} \\ c(x) &= Q(M) c_0 e^{-U(x)/RT} \end{aligned} \right\} \quad (2.31)$$

Здесь $n(x)$ и $c(x)$ — численная и весовая концентрации гомодисперсного полимера на расстоянии x от оси вращения; n_0 и c_0 — соответствующие начальные концентрации; $U(x)$ — потенциальная энергия молекул в центробежном поле; $Q(M)$ — зависящий от M , угловой скорости и геометрических факторов нормирующий множитель, находимый из условия сохранения вещества в кювете. Если седиментационное равновесие устанавливается в прямоугольной кювете с поперечным сечением S , то полное число заключенных в ней молекул равно $n_0 S (x_b - x_0)$, где x_b — расстояние дна кюветы, x_0 — расстояние мениска раствора от оси вращения.

Аналогичным образом полный вес (в г) полимера в растворе равен $c_0 S(x_b - x_0)$. Закон сохранения запишется в форме

$$S \int_{x_0}^{x_b} n(x) dx = S(x_b - x_0) n_0$$

и

$$S \int_{x_0}^{x_b} c(x) dx = S(x_b - x_0) c_0.$$

Подставляя сюда $n(x)$ или $c(x)$ из (2.31), получим

$$Q(M) = \frac{x_b - x_0}{\int_{x_0}^{x_b} e^{-U(x)/RT} dx}. \quad (2.32)$$

Легко убедиться, что в отсутствие поля, т. е. при $U=0$, $Q(M)=1$ и $n(x)=n_0$, а $c(x)=c_0$. Зависимость $Q(M)$ в явной форме получится при подстановке $U(x)$ в (2.32). Для наших целей представление $Q(M)$ в развернутом виде не является необходимым, хотя и не связано с какими-либо трудностями. Наша цель состоит в том, чтобы выяснить, в форме какого преобразования входит МВР в уравнение седиментационного равновесия. Поэтому достаточно помнить, что $Q(M)$ не зависит от x и представляет собой «априорную» функцию, непосредственно рассчитываемую из формулы (2.32), а не находимую из опыта.

Так как центробежная сила, действующая на молекулу, равна

$$-\partial U / \partial x = M(1 - \bar{v}\rho) \omega^2 x / N_A,$$

то вторая из формул (2.31) сводится к

$$c(x) = Q(M) c_0 \exp \left\{ \frac{1}{2} \frac{M(1 - \bar{v}\rho)}{RT} \omega^2 x^2 \right\}. \quad (2.33)$$

Определяя с помощью оптической схемы $c(x)$ или $\partial c / \partial x$ в сечениях кюветы x_1 и x_2 , можно найти молекулярный вес по формуле Сведберга:

$$M = \left\{ \frac{2RT}{1 - \bar{v}\rho} \frac{\ln(c_2/c_1)}{\omega^2(x_2^2 - x_1^2)} \right\}_{c \rightarrow 0}. \quad (2.34)$$

В случае полидисперсного вещества вместо (2.32) следует записать

$$c(x) = \sum Q(M_i) c_{0,i} \exp \left\{ \frac{1}{2} \frac{M_i(1 - \bar{v}\rho)}{RT} \omega^2 x^2 \right\}, \quad (2.33^*)$$

где $c_{0,i}$ — начальная (равномерная) концентрация компонентов с молекулярным весом M_i . Деля обе части этого равенства на $c_0 = \sum c_{0,i}$ и переходя к непрерывному весовому распределению [$c(x)/c_0 = w(x)$, $c_{0,i}/c_0 \rightarrow dw = q_w(M) dM$], получим

$$w(x) = \int_0^{\infty} Q(M) q_w(M) \exp \left\{ \frac{1}{2} \frac{M(1-\bar{v}\rho)}{RT} \omega^2 x \right\} dM. \quad (2.35)$$

Мы видим, таким образом, что здесь уже утрачивается простая корреляция (1.14) $w(x) = w(M)$, ибо в отличие от распределения концентрации при седиментации x уже не есть одно-однозначная функция M : на одном и том же уровне x располагаются молекулы всех весов, имеющих в «наборе» $q_w(M)$. Выражение (2.34) представляет собой не что иное, как лапласово преобразование МВР. В принципе обращение этого преобразования возможно, поскольку $Q(M)$ «априорная» функция; при этом должно получиться распределение $q_w(M)$. Однако для этого следует записать эмпирическое распределение $w(x)$ в аналитической форме, что не всегда возможно. Графическое же преобразование $w(x)$ в $q_w(M)$ слишком сложно; предпочтительнее поэтому использовать выражение (2.35) для непосредственного расчета M_q различных порядков.

Прежде чем показать, как это делается, обратим внимание на известную аналогию между этим типом преобразования и качественными принципами анализа МВР по «второму параметру», рассмотренным в § 1 этой главы. Например, в случае затухания двулучепреломления интегральная кривая затухания также сложится из экспонент, соответствующих индивидуальным компонентам:

$$\Delta n(t) = \int_0^{\infty} \Delta n_0(M) q_w(M) e^{-t/\tau(M)} dM, \quad (2.36)$$

где $\Delta n_0(M)$ — начальный вклад в двулучепреломление компонентов молекулярного веса M ; $\tau(M)$ — их время (поворотной) релаксации.

При внешнем сходстве с (2.35) это выражение имеет одно существенное отличие от него. А именно, оно не представляет собой преобразование распределения концентрации от одного параметра к другому (в формуле (2.35) распределение концентрации преобразуется от M к x). Хотя регистрируемый суммарный эффект и зависит от относительной концентрации $q_w(M)$ компонентов определенного веса, сам он не представляет собой распределение концентрации. Кроме того, под знаком интеграла, помимо «фракционирующего» множителя $e^{-t/\tau(M)}$, имеется уже не «априорная», а требующая экспериментального определения функция молекулярного веса $\Delta n_0(M)$. Это делает обращение преобразования

(2.36) еще более сложной задачей, чем обращение экспериментального лапласова преобразования (2.35). По-видимому, однако, q -средние молекулярные веса могут быть «извлечены» из (2.36) методами преобразований Фурье в соответствии с принципами, изложенными в работе супругов Маршалль [52].

Вернемся теперь к (2.35) и упростим нашу задачу, ограничившись рассмотрением приближения к равновесию в узком слое у дна кюветы [40, 42, 57]. Это упрощение необязательно, но оно

позволяет с большей наглядностью показать, как q -средние веса могут быть получены дифференцированием $n(x)$ или $w(x)$ по x . Удобнее исходить из численного распределения, которое теперь принимает вид лапласовой барометрической формулы

$$n(x) = \int_0^{\infty} Q(M) q_n(M) e^{AMx} dM, \quad (2.35^*)$$

где $A = \frac{1 - \bar{v}\rho}{RT} \omega^2 \bar{x}$, а \bar{x} — средняя (постоянная) координата придонного слоя.

Очевидно,

$$\begin{aligned} q_n(x) &= \frac{\partial n(x)}{\partial x} = \\ &= A \int_0^{\infty} Q(M) M q_n(M) e^{AMx} dM, \quad (2.37) \end{aligned}$$

а производная любого порядка равна

$$\frac{\partial^q n(x)}{\partial x^q} = A^q \int_0^{\infty} Q(M) M^q q_n(M) e^{AMx} dM. \quad (2.38)$$

Этот интеграл представляет собой момент порядка q лапласова преобразования МВР; его физический смысл может быть сразу понят, если заменить $Q(M) q_n(M) e^{AMx}$ выражением $q_n(M, x)$, представляющим собой частную функцию распределения на уровне x . Говоря о частной функции распределения, мы, естественно, подразумеваем то обстоятельство, что распределение концентраций индивидуальных компонентов само по себе есть функция x ; схематически это изображено на рис. 15 для дискретного распределения из трех гомодисперсных компонентов.

$$\frac{\partial^q n(x)}{\partial x^q} = A^q \int_0^{\infty} M^q q_n(M, x) dx = A^q \overline{M^q}(x), \quad (2.37^*)$$

где $\overline{M^q}(x)$ — момент порядка q , но зависящий от x . Соответственно любой q -средний молекулярный вес на уровне x найдется из соотношения

$$M_q(x) = \frac{\partial^q n(x)}{\partial x^q} / \frac{\partial^{q-1} n(x)}{\partial x^{q-1}}; \quad (2.39)$$

$$M_q(x) = \frac{1}{A} \frac{\partial}{\partial x} \ln \frac{\partial^{q-1} n(x)}{\partial x^{q-1}}. \quad (2.39^*)$$

Выражение (2.39*) может быть непосредственно получено из экспериментальной кривой для $q=2$ и 3, если оптическая схема регистрирует распределение соответственно $c(x)$ или dc/dx ; для прочих q кривые, соответствующие (2.39*), получаются графическим дифференцированием или интегрированием. Расчет истинных (не зависящих от x) M_q различных порядков осуществляется уже простым усреднением (т. е. графическим интегрированием) $M_q(x)$ по координате x [55, 57, 58].

Чем больше q , тем слабее зависит $M_q(x)$ от x . В некоторых случаях можно бывает ограничиться расчетом $M_q(x) \approx \text{const} = M_q$ по центральному участку кривой (2.39*), как мы поступили для M_z в работе [57]. Однако это является скорее исключением из правила, чем правилом.

Чаще всего оптическая схема ультрацентрифуги регистрирует распределение концентрации в форме dc/dx . Поскольку $c(x) = c_0 \int_0^{\infty} q_n(M, x) dM = \frac{c_0}{M_n(x)} \int_0^{\infty} M q_n(M, x) dM$, можно при $q=3$ переписать (2.39*) в форме

$$M_3(x) = \frac{1}{A} \frac{\partial}{\partial x} \ln \frac{\partial c}{\partial x}. \quad (2.40)$$

Высота кривой градиента показателя преломления в произвольных единицах обычно обозначается $z = \text{const} \frac{\partial c}{\partial x}$; const включает оптические константы прибора. Следовательно, построение кривой $\ln z = \varphi(x)$ дает непосредственно $M_z (q=3)$ (собственно, отсюда и происходит название M_z ; см. [58]). Отсылая читателя за прочими деталями к гл. VI монографии [42], рассмотрим еще одну систему, где экспериментальная информация получается в форме $q_n(x)$.

§ 4. Диффузия¹

Если создать в плоской кювете острую границу между раствором гомодисперсного полимера и чистым растворителем или растворами различной концентрации, распределение концентрации будет непрерывно изменяться в результате диффузии. Распределение концентрации $q_w(x)$ относительно первоначального положения границы ($x=0$) при отсутствии межмолекулярных взаимодействий описывается гауссовой функцией

$$q_w(x) = \frac{1}{\sqrt{4\pi Dt}} e^{-x^2/4Dt}. \quad (2.41)$$

Это распределение в форме кривой $\partial n/\partial x$ может быть получено теми же оптическими методами, что и при исследовании седиментации [53].

Будем далее полагать, что концентрационные эффекты исключены; этого можно достигнуть, работая в θ -растворителе. В случае полидисперсного полимера по аналогии с тем, что рассмотренным седиментационным равновесием удовлетворяется правило аддитивности, т. е.

$$q_w(x) = \sum \frac{w_i}{\sqrt{4\pi D_i t}} e^{-x^2/4D_i t}, \quad (2.41^*)$$

где w_i — относительный вес i -той «фракции».

Оставаясь симметричной относительно $x=0$, диффузионная диаграмма теперь утратит гауссову форму (рис. 16). Коэффициент диффузии представляет собой одно-однозначную функцию M :

$$D = K_D M^{-b}, \quad (2.42)$$

где b — тот же параметр, что и в формуле (2.14). Следовательно, если от (2.41*) можно перейти к $q_w(D)$, дальнейший переход к $q_w(M)$ на основании соотношений (1.15) не представляет труда.

В свое время Больцман [59] продемонстрировал принципиальную возможность определения $q_w(D)$ при статистическом анализе экспериментальных кривых (2.41*). Однако соответствующие выкладки весьма громоздки и не могут быть сведены к (1.15) по той же причине, что в предыдущем параграфе (на одном и том же уровне x находятся молекулы с разными D). В сущности кривая (2.41*) сходна с кривой седиментационного

¹ Подробнее см. в работе [42], гл. V.

равновесия. Действительно, последнюю можно представить в форме (ср. с (2.37))

$$q_w(x) = A \int_0^{\infty} MQ(M) q_w(M) e^{AMx} dM,$$

а (2.41*) приводится к форме

$$q_w(x) = \int_0^{\infty} \frac{q_w(D)}{\sqrt{4\pi Dt}} e^{-x^2/4Dt} dD, \quad (2.43)$$

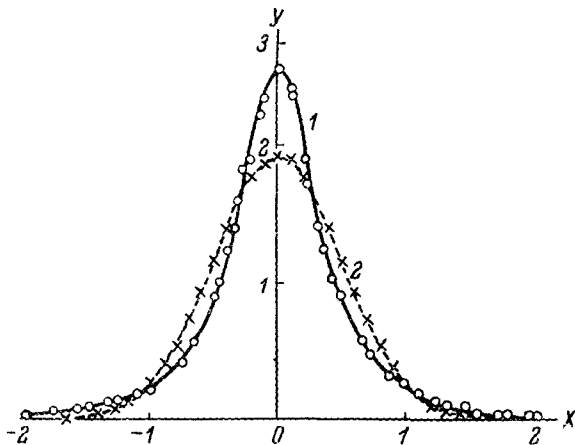


Рис. 16. Диффузионная кривая полидисперсного (1) и гомодисперсного (2) полимера в нормальных координатах [59].

в то время как $q_w(s)$ связана с $q_w(x)$ простым линейным соотношением (2.21)

$$q_w(s) = q_w(x) \frac{x^2}{x_0^2} \omega^2 t.$$

Поэтому предпочтительнее определить различные средние значения D и по их отношениям судить о $q_w(M)$.

Можно показать, в частности [59], что средневесовой коэффициент диффузии D_w рассчитывается по формуле

$$D_w = \int_0^{\infty} D q_w(D) dD = \frac{\overline{x^2} - (\bar{x})^2}{2t}, \quad (2.44)$$

где $\overline{x^2}$ и \bar{x} находятся графическим интегрированием. Другой средний коэффициент диффузии, так называемый A -средний, найдется из нормированной кривой $q_w(x)$ по формуле

$$D_A = \frac{1}{H_m^2 4\pi t}, \quad (2.45)$$

где H_m — максимальная ордината нормированной кривой (при $x=0$). Легко убедиться прямой подстановкой, что в случае гомодисперсного полимера, для которого $q_w(x)$ выражается формулой (2.41), оба коэффициента совпадают.

D_A представляет собой среднегармоническое значение D в распределении $q_w(D^{1/2})$:

$$D_A = \left[\int_0^1 dw / \int_0^1 D^{-1/2} dw \right]^2, \quad (2.46)$$

$$dw = q_w(D^{1/2}) dD^{1/2}.$$

Можно видеть, что всегда $D_w > D_A$. Переходя от распределения $q_w(M)$ к $q_w(D)$, по формулам (1.15) и (2.42), можно по отношению D_w/D_A составить представление о ширине распределения $q_w(M)$ (табл. 2.3 и рис. 18).

Коэффициенты D_w и D_A проще всего рассчитываются при использовании рефрактометрических схем. Дон и др. [60] показали, что, используя оптическую схему с интерферометром Жамена [53], проще всего рассчитать три других средних коэффициента диффузии, отношениями которых также можно характеризовать полидисперсность.

До сих пор при рассмотрении экспериментальных методов мы руководствовались общим принципом, что информация о МВР при любых типах измерений может быть получена, если имеется возможность изучить распределение измеряемой величины относительно второго параметра, прямо или косвенно зависящего от M .

Покажем теперь, что при некоторых типах измерений аналогичную информацию удастся получить посредством вариации растворителя.

§ 5. Оценка полидисперсности по среднегидродинамическим молекулярным весам

5.1. Соотношения Марка—Куна—Хаувинка. Метод моментов (ср. § 5 гл. 1) для предварительного анализа или воспроизведения МВР может быть применен в любой серии измерений, которые позволяют определить моменты различных порядков \overline{M}^q . В частности, моменты дробных порядков могут быть получены при изме-

рениях гидродинамических параметров $[\eta]$, s и D в различных растворителях. Впервые на эту возможность указали Фриш и Лундберг [61], проанализировавшие связь между МВР и $[\eta]$, измеренными для одного и того же полимера в различных растворителях. Более общее рассмотрение вопроса было произведено нами [62] применительно к любым гидродинамическим характеристикам, связываемым с молекулярным весом соотношениями Марка—Куна—Хаувияка (МКХ).

Для $[\eta]$ и коэффициента поступательного трения эти соотношения имеют вид

$$\left. \begin{aligned} [\eta] &= K_r M^a, \\ f &= K_f M^b. \end{aligned} \right\} \quad (2.47)$$

Параметры a , b , K_r и K_f характеризуют данную систему полимер—растворитель; при этом, как правило, $a > b$ и только в точке Флори $a = b = 1/2$.

Уравнения (2.47), особенно первое из них, широко используются для быстрых определений молекулярного веса по гидродинамическим параметрам $[\eta]$ и связанным с f коэффициентом диффузии

$$D = \frac{kT}{f} = \frac{kT}{K_f} M^{-b} = K_D M^{-b} \quad (2.48)$$

и седиментационным коэффициентом

$$s = \frac{M(1 - \bar{v}\rho)}{N_A f} = K_s M^{1-b}. \quad (2.49)$$

Как уже отмечалось, поскольку s и D зависят от концентрации, эти уравнения для аналитических целей должны использоваться только при бесконечном разбавлении.

Соотношения (2.47), строго говоря, верны только для абсолютно монодисперсных веществ. Будучи приложены к описанию набора цепочек различных длин, они дают некоторый средний молекулярный вес, обычно меньший средневесового, но больший среднечисленного. В частности, первое из уравнений (2.47) дает так называемый средневязкостный вес M_{η} . Можно без труда совершенно точно установить, в каких отношениях находятся M_w и M_{η} , однако почему-то принято считать, что M_{η} «почти равно» M_w , и этим несуществующим «равенством» очень часто некритически пользуются.

Между тем проблемами типов средних молекулярных весов, получающихся при различных измерениях, занимался ряд авторов [15, 63, 64]. По-видимому, однако, взаимосвязь между этими молекулярными весами не была показана достаточно наглядным образом, вследствие чего в литературе до сих пор широко бытуют

заблуждения, касающиеся величины различных средних весов, а также «общие формулы» типа

$$[\eta] = K_n M_n^a \text{ и } [\eta] = K_w M_w^a, \quad (2.50)$$

по которым определяются не только M_n и M_w , но даже полидисперсность. На самом деле соотношения этого типа не должны соблюдаться, так как в них не может быть постоянного предэкспоненциального множителя.

Соотношения МКХ описывают различные типы *гидродинамической гомологии*. Последняя включает в себя химическую гомологию и в самом общем смысле может быть определена как монотонное изменение гидродинамических свойств макромолекул с увеличением молекулярного веса. Этими свойствами, очевидно, являются размеры и (или) форма. Для иллюстрации этого весьма общего, но, к сожалению, иногда плохо понимаемого положения мы проанализируем соотношение МКХ, исходя из фундаментальных уравнений Эйнштейна и Стокса для суспензий жестких частиц (строгую теорию см. в работах [15, 42, 65, 66]). Уравнение Эйнштейна может быть приведено к виду

$$[\eta] = vV, \quad (2.51)$$

где V — удельный объем дисперсной фазы; v — инкремент вязкости, безразмерная величина, являющаяся характеристикой только формы молекул. В частности, для сферических частиц $v=2.5$. (Заметим, что в системе *CGS* $[\eta]$ имеет место размерность $\text{см}^3/\text{г}$, тогда как практической единицей $[\eta]$ является $\text{дл}/\text{г} = 100 \text{ см}^3/\text{г}$. Об этом всегда следует помнить, рассчитывая v по экспериментальным значениям $[\eta]$). Из формулы (2.51) сразу видно, что гидродинамическая гомология может быть обусловлена зависимостью v или V или одновременно обеих этих величин от M . Для жестких (сплошных) частиц одинакового состава, очевидно, $V = \text{const}$. Если гомология такова, что частицы растут с M , оставаясь себе подобными, $[\eta]$ не будет зависеть от M , сколь бы асимметричны или велики частицы ни были. Если с M меняется асимметрия, т. е. v , то $[\eta]$ может как возрастать, так и убывать с M в зависимости от того, возрастает или убывает асимметрия с M . Типичным примером уменьшения v с M является агрегация бок о бок вытянутых стержневидных частиц. В этом случае могут в принципе получаться соотношения вида $[\eta] \sim M^{-1}$ и даже $[\eta] \sim M^{-2}$ [67].

Значения v были вычислены Симха [68] и В. Куном [69] и протабулированы [70] для вытянутых и сплюснутых эллипсоидов вращения в функции от осевого отношения p . В табл. 2. 1 приведены лишь крайние значения экспонента a для «вырожденных» эллипсоидов, т. е. вытянутых (стержневидных) и сплюснутых (дисковидных) цилиндрических частиц. Мы не приводим самих

расчетов, которые легко могут быть осуществлены при замене реальной частицы на эффективную гидродинамическую сферу, описываемую данной частицей вокруг своего центра тяжести в результате вращательного броуновского движения [67]. (Это автоматически подразумевает, что градиентная зависимость $[\eta]$ исключена).

Для эллипсоидов точные уравнения Симха для v могут быть аппроксимированы экспоненциальными формулами типа МКХ с промежуточными значениями a . Но всегда a будет > 0 , если асимметрия растет с M , и < 0 , если она уменьшается с M .

Таблица 2.1

Значения экспонента a в соотношениях МКХ для сплошных жестких частиц при различных типах гомологии

Форма частиц	Тип гомологии	a
Вытянутые цилиндры.	$h = \text{const}, d$ пропорционален M .	-2
	$h = \text{const}, d^2 \sim M$.	-1
	$d = \text{const}, h \sim M$.	+2 ¹
Диски.	$h = \text{const}, d \sim M$.	+ $\frac{1}{2}$
	$d = \text{const}, h \sim M$.	-1
Любая форма.	Частицы растут с сохранением подобия.	0

Мы привели табл. 2.1 отнюдь не в качестве парадокса. Для некоторых биологических полимеров и их синтетических моделей (полипептидов и полирибонуклеотидов), почти в чистом виде, удовлетворяются некоторые типы гомологии для стержневидных частиц. И именно в этих случаях неосторожное применение «общих формул», упомянутых выше, может привести к грубейшим ошибкам.

Для линейных полимеров, строго говоря, следует заменить V на эффективный удельный объем, равный, очевидно,

$$V_{\text{эфф}} = \frac{^{(4/3)} \pi R^3 N}{M}, \quad (2.52)$$

где N — число Авогадро; R — радиус инерции. Часто практикующийся расчет v для линейных полимеров лишен, разумеется, смысла, так как удельный объем в формуле (2.51) не имеет ничего общего с $V_{\text{эфф}}$ и v уже не характеризует форму частиц, которая, впрочем, несколько меняется с M (статистический клубок, имею-

¹ Более точный расчет показывает, что при этом $[\eta] \rightarrow KM^2/\ln M$ и $a \rightarrow 1.7$ [68].

пций форму трехосного эллипсоида, медленно увеличивает асимметрию [69]). В современных гидродинамических теориях принято, однако, считать $v = \text{const}$ и все изменения $[\eta]$ и f относить за счет $V_{\text{эфф}}$. Таким образом, здесь гомология обусловлена возрастанием эффективного объема. Поскольку $R^2 \sim M\alpha^2$, где α — параметр набухания Флори [15, 42], в свою очередь приблизительно пропорциональный M^ε с $0 \leq \varepsilon \leq 0.13$, то $V_{\text{эфф}} \sim M^a$ и $[\eta] \sim M^a$ с $a = \frac{1}{2} + 3\varepsilon$.

Поэтому для линейных полимеров a не должно превышать 0.9 (обычно не превышает 0.8) и лишь для проницаемых клубков может достичь единицы [65]. Появление экспонентов $a > 1$ указывает на наличие структурной жесткости — явления, которое будет рассмотрено в § 8 гл. 2. К внутренней же жесткости, т. е. потенциальным барьерам, препятствующим поворотам мономерных звеньев вокруг скелетных связей, экспонент a , вопреки распространенному заблуждению, не имеет ни малейшего отношения.

По аналогии с (2.51) закон Стокса, имеющий для сферических частиц форму $f_0 = 6\pi\eta_0 r = 6\pi\eta_0 \left(\frac{3}{4} VM/\pi N_A\right)^{1/3}$, где η_0 — вязкость растворителя, может быть в общем виде записан как

$$f/\eta_0 = \Phi(p) (VM)^{1/3}, \quad (2.53)$$

где функция осевого отношения $\Phi(p)$ имеет тот же смысл, что ν . Обычно вместо $\Phi(p)$ пишется так называемый коэффициент асимметрии Сведберга, обозначаемый f/f_0 и равный отношению f реальной частицы к $f(=f_0)$ сферической частицы той же плотности

$$\Phi(p) \equiv 6\pi (f/f_0) \left(\frac{3}{4} \pi N_A\right)^{1/3}.$$

Значения f/f_0 также протабулированы [70]. Таким образом, зависимость f от M также можно подразделить на зависимость формы $[\Phi(p)]$ или удельного объема V от M .

Легко показать [67], что $\Phi(p) = \text{const } \nu^{1/3}$, откуда можно найти значения b для всех типов гомологии, указанных в табл. 2.1. Связь между b и a дается соотношением

$$b = \frac{1}{3}(a + 1). \quad (2.54)$$

Для гибких линейных макромолекул снова следует заметить V в (2.53) на $V_{\text{эфф}}$, так же как и ν , здесь $\Phi(p)$ имеет мало смысла и принимается за постоянную величину. Это возвращает нас к форме закона Стокса

$$f/\eta_0 = \sqrt{6} PR, \quad (2.55)$$

где P — рассчитываемый на основе строгой теории коэффициент, равный для «среднего» полимера 5.13 и мало меняющийся в зависимости от детальной структуры клубков, а $R \sim M^{1/2}\alpha$.

Следовательно, для клубков

$$b = 1/2 + \varepsilon \text{ и } a - b = 2\varepsilon \quad (2.56)$$

или по-прежнему $b = 1/3(a + 1)$. Возможных осложнений, связанных с проницаемостью клубков, когда возможны отклонения от простого правила (2.56), мы здесь касаться не будем [65, 71]. Укажем лишь, что при малых M , когда молекулы еще не достигли устойчивой конфигурации клубка, графики $\lg[\eta] - \lg M$ характерным образом искривляются, ибо здесь одновременно и сильно изменяются с M как ν , так и $V_{\text{эфф}}$.

5.2. Средневязкостный молекулярный вес. Напомним, что наряду с M_q выражения вида

$$M_p = \left[\int_0^{\infty} M^p q_n(M) dM \right]^{1/p} \quad (2.57)$$

или

$$M_t = \left[\int_0^{\infty} M^t q_w(M) dM \right]^{1/t} \quad (2.58)$$

также имеют смысл средних молекулярных весов. Покажем теперь, что при измерениях $[\eta]$, D или s как раз получаются величины типа (2.58). Начнем с анализа средневязкостного молекулярного веса.

Сама по себе характеристическая вязкость является средневесовой характеристикой, т. е.

$$[\eta] \equiv [\eta]_w = \int_0^1 [\eta] dw = \int_0^{\infty} [\eta] q_w([\eta]) d[\eta] = \int_0^{\infty} [\eta] q_w(M) dM, \quad (2.59)$$

поскольку

$$q_w([\eta]) d[\eta] = q_w(M) dM.$$

Если в пределах данного гомологического ряда удовлетворяется соотношение МКХ, то

$$[\eta] = K_{\eta} \int_0^{\infty} M^{\alpha} q_w(M) dM \quad (2.60)$$

и средневязкостный молекулярный вес определяется как

$$\begin{aligned} M_{\eta} &= \left(\frac{[\eta]}{K_{\eta}} \right)^{1/\alpha} = \left[\int_0^{\infty} M^{\alpha} q_w(M) dM \right]^{1/\alpha} = \\ &= \left[\frac{1}{M_n} \int_0^{\infty} M^{\alpha+1} q_n(M) dM \right]^{1/\alpha}. \end{aligned} \quad (2.61)$$

Т а б л и
Значения f_n и f_w для различных

Тип распределения	a и тип					
	-1.7; жесткие палочки; диаметр растет $\sim M$		-1.0; жесткие палочки; поперечник $\sim M$		-0.333; жесткий эллипсоид; асимметрия убывает с M	
	f_n	f_w	f_n	f_w^1	f_n	f_w
$k = 4$ (очень узкая фракция)	1.08	1.3	1	6:5	0.95	1.14
$k = 1$ (рекомбинационное распределение)	1.25	1.875	1	3:2	0.86	1.29
$k = 0$ (равновесное распределение Флори)	1.91	3.82	1	2	0.735	1.47
$k = -0.75$ (вариант распределения Тунга [28] для полиэтиленов)	M_η не выражается гамма-функцией (см. пояснения в тексте).		1	5	0.39	1.95
$k = -0.95$ (то же)	То же.		1	21	0.11	2.34

¹ $f_w = M_w/M_n$.
² $f_n = M_n/M_w$.

На опыте M_η получается при применении первой из формул (2.47), параметры которой были получены на узких фракциях (в этом случае на самом деле $M_w \approx M_\eta$) для определения молекулярного веса полидисперсных веществ.

Из (2.61) видно, что $M_w = M_\eta$ только при $a = 1$; при $a < 1$ $M_\eta < M_w$, но достигает M_n лишь при $a = -1$ (случай, как мы видели, вполне возможный), а при $a > 1$ $M_\eta > M_w$.

В настоящее время уже можно назвать несколько гомологических рядов биополимеров, где должно удовлетворяться последнее неравенство. В какой степени отличается M_w от M_η , т. е. в какой мере незаконна подмена одного среднего веса другим, уже нельзя решить в общем виде. Соответствующую оценку, которая является вполне типичной, мы произведем для распределения Шульда, удобного тем, что его моменты любого порядка элементарным образом выражаются через гамма-функции. Аналогичным образом оценка может быть произведена и для других типов распределений. Момент порядка q распределения Шульда (1.38):

$$\overline{M^q} = \frac{\Gamma(g+k+1)}{\Gamma(k+1)} \frac{1}{a^q} \quad (2.62)$$

гомологии

+0.333; сильно разветвленный или полужесткий глобулярный полимер		0.5; линейный полимер в θ -точке		0.80; линейный полимер в хорошем растворителе		1.0; проникаемые клубки; полужесткие молекулы типа целлюлозы		1.333; полужесткий полимер с зигзагообразными макромолекулами или вытянутые эллипсоиды		1.7; жесткие палочки; $h \sim M$	
f_n	f_w	f_n	f_w	f_n	f_w	f_n^2	f_w	f_n	f_w	f_n	f_w
0.89	1.07	0.863	1.036	0.85	1.02	5:6	1	0.812	0.976	0.78	0.94
0.755	1.13	0.725	1.09	0.685	1.03	2:3	1	0.633	0.950	0.60	0.90
0.595	1.19	0.568	1.14	0.525	1.07	1:2	1	0.465	0.93	0.43	0.86
0.26	1.30	0.243	1.215	0.215	1.08	1:5	1	0.18	0.90	0.16	0.81
0.066	1.38	0.063	1.29	0.052	1.10	1:21	1	0.042	0.88	0.037	0.785

и соответственно с этим

$$M_n = \frac{1}{\alpha} \left[\frac{\Gamma(a+k+2)}{\Gamma(k+2)} \right]^{1/\alpha} \quad (2.63)$$

Нас будут интересовать отношения

$$M_w : M_n = (k+2) : \left[\frac{\Gamma(a+k+2)}{\Gamma(k+2)} \right]^{1/\alpha} \equiv f_w \quad (2.64)$$

и

$$M_n : M_n = (k+1) : \left[\frac{\Gamma(a+k+2)}{\Gamma(k+2)} \right]^{1/\alpha} \equiv f_n \quad (2.64^*)$$

Эти отношения имеют следующий смысл. Если от бесспорного уравнения $[\eta] = K_n M_n^a$ мы хотим перейти к уравнениям (2.50) $[\eta] = K_n M_n^a$ или $[\eta] = K_w M_w^a$ с тем же значением a , то

$$f_w = K_w / K_n \quad \text{и} \quad f_n = K_n / K_n \quad (2.65)$$

Отсюда немедленно следует незаконность уравнений (2.50), поскольку f_w и f_n суть функции порядка распределения k ; иными словами, применение уравнений (2.50) допустимо лишь в пределах однотипных ($k = \text{const}$) распределений. Соотноше-

ция (2.64) могут быть упрощены лишь для целочисленных a ; в табл. 2.2 для иллюстрации приведены значения f_n и f_w в пределах $-1.7 \leq a \leq +1.7$ для пяти распределений Шульца различных порядков, охватывающих все встречающиеся на опыте типы полидисперсности.

Мы видим, что f_n — чрезвычайно сильная функция k и формулой $[\eta] = K_n M_n$ нельзя пользоваться даже в ряду родственных распределений, например при $0 \leq k \leq 1$ (радикальный полимер с обрывом кинетических цепей как путем рекомбинации, так и путем диспропорционирования). Несколько лучше обстоит дело с f_w , но и здесь формула $[\eta] = K_w M_w^a$ допустима

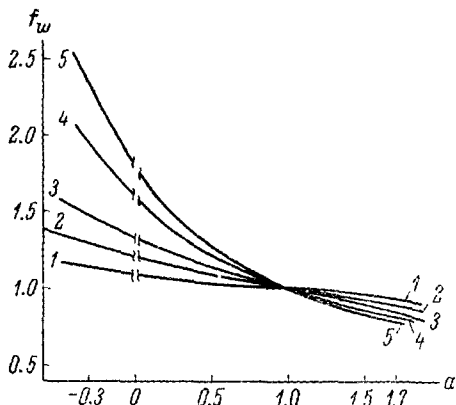


Рис. 17. Значения $M_w/M_n = f_w$ в функции от показателя степени a в законе вязкости для различных экспоненциальных распределений.

1 — $k=4$; 2 — $k=1$; 3 — $k=0$; 4 — $k=-0.75$;
5 — $k=-0.95$.

лишь в ограниченном интервале $0.7 \leq a \leq 1.2$, и неосмотрительное пользование ею может привести к ложным наклонам на $\lg - \lg$ графиках $[\eta] - M$ и другим ошибкам. На рис. 17 приведен график для оценки M_w/M_n при различных a и k . При известных M_w и M_n он может быть использован для оценки M_n .¹ Экстраполируя результаты табл. 2.2 и рис. 17 на другие распределения, мы можем сделать общее заключение, что M_n отличается от M_w тем больше, чем шире распределение и больше абсолютная величина $|1 - a|$. Для аналитических целей (определение размеров клубка, характера гомологии и т. п.) представление экспериментальных результатов графиками $\lg [\eta] = F(\lg M_w)$ недопустимо ни при каких условиях.

В заключение остановимся на «исчезновении» M_n (табл. 2.2). Продолжая представлять его гамма-функциями, мы получили бы здесь $M_n < 0$, что лишено физического смысла. Если бы мы отказались от квазинепрерывных распределений и заменили интегрирование суммированием, оказалось бы, что $M_n \rightarrow m_0$, молекулярному весу мономера. Дело в том, что в распределении Шульца (модельном) при $k \rightarrow -1$ $M_n \rightarrow 0$. Но так как при $a = -1$ $M_n < M_w$, неудивительно, что M_n убывает с уменьшением k быстрее, чем M_w .

¹ И вообще любого третьего веса, если известна одна пара в ряду $M_n - M_n - M_w$.

Дополнительные осложнения возникают у разветвленных полимеров, если степень разветвленности возрастает с M . При этом уже не удовлетворяются соотношения МКХ и M_n более сложным образом связано с M_w и M_n . Эти вопросы, подробно проанализированные Мусса [72], рассмотрены нами в работе [73] (см. также гл. 4).

5.3. Другие гидродинамические средние веса и связанные с ними критерии полидисперсности. Аналогичные M_n типы средних мы получили бы, используя соотношения МКХ для других средневесовых гидродинамических параметров — s и D . Поэтому те средние веса вида (2.58) мы и предложили именовать «гидродинамическими средними». Их особенностью по сравнению с q -средними является то, что порядок их, равный экспоненту a (или b , или $1-b$; см. ниже), определяется структурой полимера и характером растворителя.

Введем в рассмотрение величины

$$M_D = (D/K_D)^{-1/b} = \left[\int_0^{\infty} M^{-b} q_w(M) dM \right]^{-1/b} \quad (2.66)$$

и

$$M_s = (s/K_s)^{1/1-b} = \left[\int_0^{\infty} M^{1-b} q_w(M) dM \right]^{1/1-b} \quad (2.67)$$

и назовем их соответственно среднедиффузионным и среднеседиментационным весом. Очевидно, что M_s обладает теми же свойствами, что M_n при замене a на $1-b$, и их можно установить по рис. 17 или табл. 2.2. Что касается M_D , то при $b=1$ он совпадает с M_n , а для анализа его в общем виде следует заменять формулу (2.66) тождественной ей

$$M_D = \left[\frac{M_n}{\int_0^{\infty} M^{1-b} q_n(M) dM} \right]^{1/b}. \quad (2.68)$$

Так как момент в знаменателе этого выражения при $b > 0$ меньше M_n , обычно $M_D > M_n$. Снова используя для оценки распределение Шульца, получим

$$M_D = \frac{1}{a} \left[\frac{\Gamma(k+2)}{\Gamma(k+2-b)} \right]^{1/b}. \quad (2.69)$$

Задаваясь рядом значений — $0.23 \leq b \leq 0.9$, — что соответствует пределам a от -1.7 до $+1.7$ (ср. (2.57)), убедимся, что всегда $M_D < M_w$ (равно M_w лишь при $b=-1$, чего не может

быть) и в общем больше M_n . Лишь для проникаемых клубков, когда $b = 1$, $M_D = M_n$.

Полезно подчеркнуть, что введенные нами гидродинамические средние веса соответствуют средневесовым значениям s и D . В принципе существуют методы расчета, приводящие к тем же средним значениям этих параметров [60, 63, 64], и им будут соответствовать среднегидродинамические веса иных порядков. Эти другие веса, однако, гораздо менее удобны, чем рассмотренные.

При подстановке D_w и s_w в формулу Сведберга

$$M = \frac{s}{D} \frac{RT}{1 - \bar{v}\rho}$$

получается так называемый двойной средневесовой вес M_{wv} , который часто совершенно неосновательно считается «почти равным средневесовому». Это еще большее заблуждение, чем утверждение, будто $M_w \approx M_n$ (впервые указал на это Мейергоф [64]). Простая подстановка

$$M_{wv} = \frac{\int_0^{\infty} M^{2-b} q_n(M) dM}{\int_0^{\infty} M^{1-b} q_n(M) dM} \quad (2.70)$$

показывает, что M_{wv} является q -средним весом порядка $2 - b$. При $b = 0.5$ $M_{wv} = \frac{1}{2}(M_w + M_n)$, а при $b > 0.5$ ближе к M_n , чем к M_w , превращаясь в M_n для проникаемых клубков ($b = 1$). Для сильно разветвленных и жестких глобулярных молекул M_{wv} растет, практически, однако, никогда не достигая M_w . (Это произошло бы при $b = 0$, т. е. $a = -1$). Будучи q -средним, M_{wv} в распределении Шульца дается выражением

$$M_{wv} = \frac{k + 2 - b}{a} \quad (2.71)$$

и легко выражается в аналитической форме для любого другого (аналитического) распределения.

Мы можем теперь перейти к рассмотрению критериев полидисперсности.

Критерии, основанные на вариации растворителя. Зависимость гидродинамических средних и M_{wv} от формы молекул и характера их взаимодействия с растворителем открывает совершенно новую возможность оценки полидисперсности методом вариации растворителя. Поскольку при этом изменяются экспоненты a или b , мы получаем набор средних весов или моментов различных порядков, по отношениям которых (так же как и в методе q -средних весов) может быть воспроизведено само

МВР. Разумеется, желательнее при этом добиваться максимальной вариации экспонентов, т. е. проводить измерения как в очень плохих (близких к θ) растворителях, где a и b линейных полимеров равно 0.5, так и в растворителях с сильным термодинамическим взаимодействием. Особенно удобным становится этот метод, если возможна селективная вариация растворителя, при которой ликвидируется структурная жесткость макромолекул, обладающих вторичной или третичной структурой. Типичным примером является «денатурация» синтетических α -полипептидов [74], выражающаяся в спровоцированном растворителем внутримолекулярном превращении α -спираль (жесткая палочка, $a=1.7$, $b=0.9$) — статистический клубок ($a \approx 0.89$, $b=0.63$). Сходные превращения возможны и для некоторых синтетических виниловых полимеров (§ 8 гл. 2 и § 4 гл. 3).

Сама по себе расчетная процедура не сопряжена с большими трудностями, чем определение полидисперсности по q -средним, но выгодно отличается тем, что в то время как экспериментальный набор q -средних весов для данного полимера ограничен (даже при равновесном ультрацентрифугировании), здесь мы в принципе можем использовать любое число растворителей с различными a и b . Как отметили Лундберг и Фриш [61], впервые предложившие этот метод применительно к M_v , наличие такого набора позволяет уже объективно отобрать для данного полимера аналитическую функцию распределения или воспроизвести ее по моментам методом генерирующих функций.

Для расчетов можно пользоваться как самими гидродинамическими средними весами, так и соответствующими моментами, непосредственно находимыми из опыта:

$$m_q = [\tau]_q / K_q = \int_0^{\infty} M^q q_w(M) dM, \quad (2.72)$$

$$m_D = D_w / K_D = \int_0^{\infty} M^{-b} q_w(M) dM \quad (2.73)$$

и

$$m_s = s_w / K_s = \int_0^{\infty} M^{1-b} q_w(M) dM. \quad (2.74)$$

Измеряя какой-нибудь из этих моментов или M_{w0} при разных значениях a или b , можно «расшифровать» $q_w(M)$ или $q_n(M)$. В случае распределения Шульца расшифровкой явится расчет параметров k и α .

Быстрым количественным критерием является отношение произвольной пары M_{w0} или моментов. Связь этих отношений

с параметром неоднородности Шульца $U = (M_w/M_n) - 1$ легко может быть найдена для любого аналитического распределения; здесь мы ограничимся иллюстрацией для распределения Шульца. Согласно (2.71), отношение двух различных M_{wv} равно $\frac{(k+2-b_1)}{(k+2-b_2)}$; ($b_2 > b_1$). Можно ввести новый параметр неоднородности

$$U_{wv} = \frac{M_{wv}^{(2)}}{M_{wv}^{(1)}} - 1 = \frac{b_2 - b_1}{k + 2 - b_2}. \quad (2.75)$$

Всегда при $k > 0$

$$U = \frac{1}{k+1} > U_{wv},$$

так как $b_2 - b_1 < 1$, а $2 - b_2 \geq 1$.

Аналогично для разных a ($a_1 > a_2$) можно ввести параметр неоднородности [61]

$$U_\eta = \frac{M_\eta(a_1)}{M_\eta(a_2)} - 1 = U \frac{a_1 - a_2}{2}. \quad (2.76)$$

Такой же смысл будут иметь параметры неоднородности U_D и U_s , для связи которых с U могут быть получены формулы такого же типа.

Критерии, основанные на «перекрестных» комбинациях моментов. Использование инвариантов Флори—Манделькерна. Некоторым дефектом рассмотренных соотношений является их пониженная чувствительность по сравнению с отношениями целочисленных q -средних весов различных порядков ($U_{wv} < U$, $U_\eta < U$ и т. д.). Большей точности можно добиться, непосредственно комбинируя между собой моменты m_D , m_s , m_q , измеренные в одинаковых или различных растворителях. Для линейных полимеров особенно удобно пользоваться при этом значениями, полученными в хороших растворителях, когда различия в порядках составляемых моментов становятся максимальными. Например, при $a = 0.8$ и $b = 0.6$ для распределения Шульца

$$\frac{m_\eta}{m_D} = \frac{m_{1.8}}{m_{0.4}} = \frac{\Gamma(k+2.8)}{\Gamma(k+1.4)} \alpha^{-1.4}, \quad (2.77)$$

а α можно исключить при помощи третьего измерения. Если же k известно, формула (2.77) немедленно дает параметр распределения α .

Заметим, что любая комбинация моментов m_D , m_s , m_η позволяет определить новые типы гидродинамических средних. Комбинации, представленной формулой (2.77), соответствует например, средний вес

$$\bar{M}_{\eta/D} = (m_\eta/m_D)^{1/(a+b)}.$$

Специальный и очень важный случай «перекрестной» комбинации моментов связан с инвариантами Флори—Манделькерна. Включение термодинамических взаимодействий с растворителем в теорию Кирквуда—Райзмана [75] приводит к выражениям для коэффициента поступательного трения и характеристической вязкости неразветвленных макромолекул

$$f/\tau_0 = P (h^2)^{1/2} \quad (2.78)$$

и

$$[\eta] = \Phi \frac{(h^2)^{3/2}}{M}, \quad (2.79)$$

где (h^2) — средний квадрат расстояния между концами макромолекулы; P и Φ — параметры, зависящие от гидродинамических взаимодействий звеньев (т. е. от детальной конфигурации клубка); для гауссовых клубков (в θ -точке) $\Phi = 2.84 \cdot 10^{21}$ (если $[\eta]$ в дл/г), а $P = 5.11—5.14$. С увеличением протяженности клубков при замене θ -растворителя на хороший растворитель Φ и P убывают; при этом Φ быстрее убывает с усилением отклонений от гауссовости, нежели P [66], но отношение $\Phi^{1/3}/P$ остается практически постоянным для всех линейных полимеров и равным $(2.5 \pm 0.1) \cdot 10^6$. Исключая (h^2) из (2.78) и (2.79), мы приходим к инварианту Флори—Манделькерна [15] (более общее соотношение, частным случаем которого является этот инвариант, выведено В. Н. Цветковым ([42], гл. V) на основе гидродинамической теории Дебая—Бюхе).

$$\frac{\eta_0 (M [\eta])^{1/3}}{f} = \Phi^{1/3} P^{-1} = 2.5 \cdot 10^6. \quad (2.80)$$

Подставляя сюда выражения f через D_0 и s_0 , получим формулы для расчета молекулярного веса по паре характеристик — s_0 , $[\eta](M_{s_0})$ или D_0 , $[\eta](M_{D_0})$:

$$\Phi^{1/3} P^{-1} = \frac{\eta_0 N_A}{1 - \bar{v}\rho} s_0 ([\eta]/M^2)^{1/3} \quad (2.81)$$

и

$$\Phi^{1/3} P^{-1} = \frac{\eta_0 N_A}{RT} D_0 ([\eta] M)^{1/3}. \quad (2.82)$$

При подстановке сюда D_w или s_w полидисперсного вещества мы получим некоторые гидродинамические средние веса, порядок которых определяется соотношениями

$$\left. \begin{aligned} M_{s\eta} &= \left[\frac{1}{M_n} \int_0^\infty M^{2-b} q_n(M) dM \right]^3 \left[\frac{1}{M_n} \int_0^\infty M^{1+a} q_n(M) dM \right]^{1/2}, \\ M_{D\eta} &= \left[\frac{1}{M_n} \int_0^\infty M^{1-b} q_n(M) dM \right]^{-3} \left[\frac{1}{M_n} \int_0^\infty M^{1-a} q_n(M) dM \right]^{-1}. \end{aligned} \right\} \quad (2.83)$$

Значения отношений $\frac{M_{s\eta}}{M_{D\eta}}$ и $\frac{M_{s\eta}}{M_{D_A\eta}}$ для раз

Тип распределения	a и тип			
	-2,0; жесткие палочки; диаметр растет ~ M		-1,0; жесткие палочки; поперечник ~ M	
	I	II	I	II
$k = 4$ (очень узкая фракция)	2.41	2.31	1.32	1.32
$k = 1$ (рекомбинационное распределение)	9.45	8.58	1.85	1.85
$k = 0$ (равновесное распределение Флори)	—	—	2.83	2.83
$k = -0.75$ (вариант распределений Тунга для полиэтиленов)	Не выражаются через Γ -функции		11.2	11.2
$k = -0.95$ (то же)	—		96.2	96.2

Примечание. I — $\frac{M_{s\eta}}{M_{D\eta}}$; II — $\frac{M_{s\eta}}{M_{D_A\eta}}$.

Легко видеть, что если на самом деле измерены s_w или D_w и при этих измерениях не были «потеряны» тяжелые или легкие фракции, то всегда

$$M_{s\eta} \geq M_{sD} \geq M_{D\eta}. \quad (2.84)$$

(Здесь $M_{sD} \equiv M_{ww}$). Численную оценку мы произвели, используя распределение Шульца, для тех же типов полидисперсности, что и в табл. 2.2 и на рис. 17 [76]. В этом случае при подстановке $3b = a + 1$

$$\left. \begin{aligned} M_{s\eta} &= \frac{1}{\alpha} \frac{\Gamma^{3/2}(3+k-b) \Gamma^{1/2}(1+k+3b)}{\Gamma^2(k+2)}, \\ M_{D\eta} &= \frac{1}{\alpha} \frac{\Gamma^4(k+2)}{\Gamma^3(2+k-b) \cdot \Gamma(1+k+3b)}. \end{aligned} \right\} \quad (2.85)$$

Результаты этих расчетов приведены в табл. 2.3 и на рис. 18, которые также могут быть использованы для оценок полидисперсности по экспериментальным данным. В табл. 2.3 включены и отношения $M_{s\eta}/M_{D_A\eta}$, получающиеся при использовании «А-среднего» коэффициента диффузии для расчетов $M_{D\eta}$. Отношением цифр под столбцами I и II в каждом случае можно пользоваться для оценок ширины распределения, если измерены только D_w и D_A .

личных типов распределения и гомологии

ГОМОЛОГИИ

-0.25; жесткий эллипсоид; асимметрия убывает с M		0.2; сильно разветвленный или полужесткий глобулярный полимер		0.5; линейный полимер в θ -точке		0.8; линейный полимер в хорошем растворителе		1.4; полужесткий полимер с зигзагообразными молекулами или вытянутые эллипсоиды		2.0; жесткие палочки	
I	II	I	II	I	II	I	II	I	II	I	II
1.11	1.07	1.10	1.03	1.14	1.03	1.23	1.06	1.54	1.188	2.18	1.43
1.23	1.16	1.27	1.07	1.34	1.07	1.55	1.12	2.55	1.39	5.20	1.98
1.39	1.23	1.41	1.10	1.63	1.11	2.10	1.19	4.61	1.62	14.7	2.67
1.80	1.51	1.90	1.18	2.57	1.19	4.22	1.33	20.7	2.41	302	4.34
2.34	1.75	2.30	1.22	3.48	1.24	6.86	1.41	70.3	2.40	25300	5.45

Другие возможности. Сравнительно недавно Шумейкер [77] на трех частных примерах рассмотрел возможность непосредственного определения функции распределения $q_w(M)$ с помощью комбинации скоростного ультрацентрифугирования, дающего $q_w(s)$, с измерениями $[\eta]$. Для новых полимеров с неизвестными параметрами уравнений МКХ этот пересчет $q_w(s)$ на $q_w(M)$ можно осуществить, установив корреляцию между s и $[\eta]$, что равносильно расчету $M_{s\eta}$ по формуле (2.81), или рассчитав моменты МВР при помощи адекватных комбинаций $[\eta]$ (или D) с моментами распределения $q_w(s)$. Метод Шумейкера можно сделать совершенно общим, если комбинировать обычное фракционирование (с измерениями $[\eta]$ фракций) с определением $q_w(s)$ (разумеется, в од-

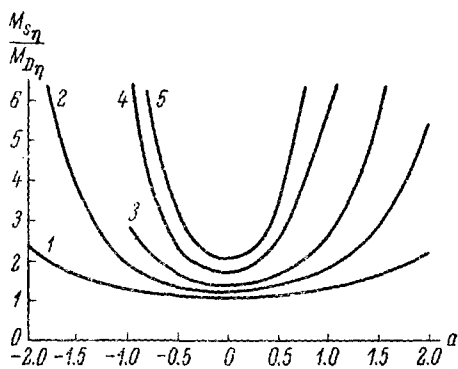


Рис. 18. Зависимость отношений $M_{s\eta} : M_{D\eta}$ от экспонента a в законе вязкости для различных экспоненциальных распределений.

1 — $h=4$; 2 — $h=1$; 3 — $h=0$; 4 — $h=-0.75$; 5 — $h=-0.95$.

ном и том же растворителе). Переход от интегральной кривой $w(\{\eta\})$ и $q_w(s)$ к $q_w(M)$ осуществляется при этом элементарным образом при помощи уравнения (2.81).

При достаточно аккуратном фракционировании (см. § 6) каждой интегральной весовой доле $w(\{\eta\})$ соответствует весо-

вая доля $w(s) \equiv \int_0^s q_w(s) ds$ и задача сводится к расчету M по

$[\eta]$ и s при одинаковых w (рис. 19). Этот метод, пока еще не испытанный на опыте, может оказаться очень удобным по следующим причинам.

1. Так как кривая $w(s)$ в общем однотипа с кривой $w(\{\eta\})$, сглаживание ступенчатой интегральной кривой фракционирования может быть скорректировано по первой кривой. В частности, если распределение мультимодально, легко отличить истинные точки перегиба кривой $w(\{\eta\})$ от ложных.

2. Не требуется отдельных измерений молекулярного веса, и все же метод дает как функцию распределения $q_w(M)$, так и параметры a и b .

3. Метод свободен от модельных представлений о функции $q_w(M)$.

Дальнейшая модификация этого метода может состоять в комбинации измерений $q_w(s)$ с неполным фракционированием. Вернемся к рис. 19 и представим себе, что, например при осаждении, сознательно чередовали получение фракций с большими и малыми w_i . Последние, обладающие из общих соображений малой полидисперсностью, могут быть скомбинированы с соответствующими «графическими» фракциями кривой $w(s)$; 4—5 таких комбинаций дадут необходимую корреляцию между s и M для перехода от $q_w(s)$ к $q_w(M)$. Этот же вариант может быть осуществлен и при полном фракционировании, но с выборочными определениями $[\eta]$.

Другая типичная возможность состоит в комбинации $[\eta]$ с коэффициентом вращательной диффузии ([42], гл. VII—VIII).

$$D_r = \frac{kT}{f_r} = K_r M^{-(1+a)} \quad (2.86)$$

где f_r — коэффициент вращательного трения; a — тот же экспонент, что в уравнении МКХ для $[\eta]$. Разумеется, D_r можно комбинировать и с другими гидродинамическими параметрами, так же как это делалось выше.

Заключительные замечания. Таким образом, существует практически бесконечное число критериев полидисперсности, основанных на адекватном использовании средних (желательно средневесовых) гидродинамических характеристик. Основная экспериментальная проблема состоит здесь в правильной «подготовке» метода — определении параметров a и b — и в правильном расчете s_w в методах, включающих седиментацию. По-

следнее на современных ультрацентрифугах, оснащенных оптическими схемами Ламма или Фильпота—Свенссона [53] с фазо-контрастной пластинкой, осуществляется быстро и без труда. Что касается определения a и b , то лучше всего при этом производить измерения на узких фракциях, когда M_w практически совпадает с M_n , а M_n с M_{rv} . Можно поступить и иным образом, определяя s , $[\eta]$ и D в функции от M_w для полимеров с отнощи-

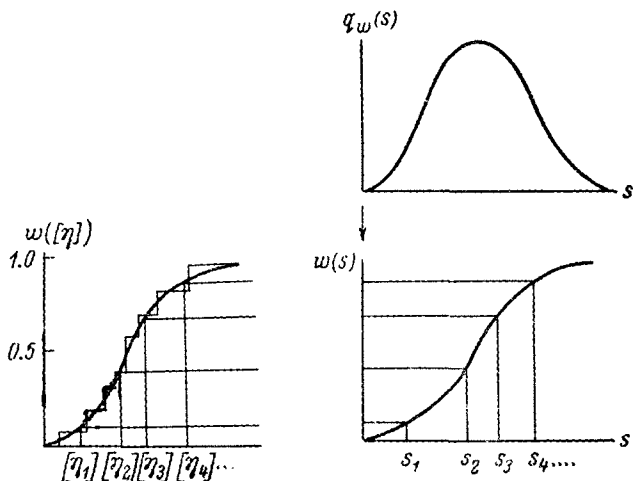


Рис. 19. Комбинация графического и обычного фракционирования для определения $q_w(M)$ по $[\eta]$ и $q_w(s)$.

ными распределениями, и затем, зная функцию распределения, производить пересчет на средний вес, соответствующий данному параметру.

§ 6. Статистический анализ результатов фракционирования

Из всех рассмотренных методов лишь скоростная седиментация непосредственно дает «спектр масс» $q_c(M)$, позволяющая судить не только о ширине, но и о более тонких деталях МВР.

По идее фракционирование представляет собой попытку замены непрерывного спектра масс линейчатым [40] и должно, правда ценой значительно больших затрат времени и материала, давать информацию того же характера, что и ультрацентрифугирование. Однако на деле это далеко не всегда так, главным образом из-за ограниченной селективности фракционирования.

Теории и методам фракционирования посвящено большое число оригинальных работ и обзоров (см., например, [15, 47, 78,

79]), которые мы не будем резюмировать. Существенно то, что фракционирование по молекулярным весам (а также по составу, см. ниже) представляет собой не разделительную, а скорее «обогачительную» процедуру, ибо фракции, сколь много бы их ни было, всегда обладают некоторой конечной полидисперсностью, лучше всего описываемой обобщенной функцией Шульца с k порядка 2—3 (но иногда и с отрицательным k). Удовлетворительным считается такое фракционирование, при котором получено 12 и выше фракций не слишком различающегося веса w_i . Обычно фракции характеризуются средневязкостным молекулярным весом M_{η} , находимым из стандартного соотношения¹

$$[\eta] = K_{\eta} M_{\eta}^a.$$

Из § 5 следует, что M_{η} приблизительно соответствует положению медианы для $q_w(M)$, т. е. ординаты, делящей площадь под $q_w(M)$ пополам. Следовательно, если вернуться к отмеченной выше статистической аналогии графического и истинного фракционирования, значения M_i в (2.30) примерно соответствовали M_{η} «фракций», заключенных между соседними хордами.

Таким образом, обращение графического фракционирования при истинном фракционировании должно состоять в следующем. В координатах $w(M)$ — M заранее проводятся горизонтальные линии, расстояния между которыми соответствуют экспериментальным относительным весам фракций w_i . Далее из M_i возводятся перпендикуляры до соответствующих горизонталей. Таким образом получается ступенчатая кривая осаждения, изображенная на рис. 20 жирными линиями. Истинная кривая $w(M)$ в соответствии с рис. 14 должна проходить через середины вертикальных участков ступенек. Но это не что иное, как эмпирическое правило Шульца—Динглингера, предложенное ими для построения $w(M)$ еще в 1939 г. на основании чисто формальных соображений [83]. Это правило неоднократно подвергалось критике вследствие возможной неравномерности фракционирования (разные w_i) и связанного с этим произвола в проведении плавной кривой через ступеньки. Вспомним, однако, чем кончилось графическое фракционирование: мы получили набор M_q , а само «фракционирование» провели лишь для облегчения графического интегрирования. В принципе эта операция была необязательна. Но, значит, необязательна и операция Шульца—Динглингера, а достаточно просто рассчитать M_q по экспериментальным параметрам фракций w_i и $(M_{\eta})_i$ [40]. Этот простой принцип не был никем использован, и многие авторы предпочитали анализировать и «исправлять» результаты фракционирования методом «прямолинейных графиков», который мы кратко рассмотрим в гл. 4.

¹ Значения K_{η} и a , а также K_s и b для различных систем протабулированы в работах [42, 47, 80 и 81].

Задаваясь каким-либо конкретным распределением шульцевского типа и воспроизведя его в виде интегральной кривой $w(M)$, мы можем далее произвести серию «теоретических фракционирований» (термин ввел Бийлом [84]), которым соответствовали бы различные распределения горизонталей на рис. 14 или 20. Прямой расчет (его мы здесь производить не будем) показывает, что при равномерном фракционировании ($w_i = \text{const}$) почти теоретическая точность определения M_w и M_z достигается уже для 10 фракций и дальнейшее увеличение их количества, с точки зрения анализа полидисперсности, необязательно. (Иное дело,

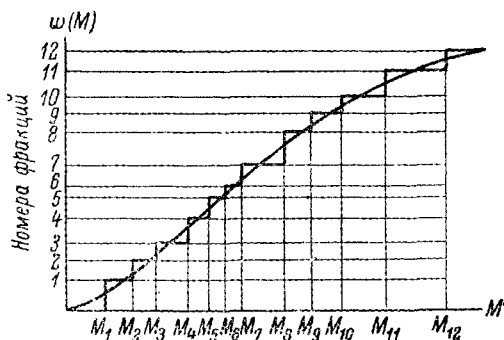


Рис. 20. Построение интегральной кривой фракционирования по Шульцу—Динглингеру [83].

если фракционирование производится для определения параметров в соотношениях МКХ; тогда желательно, чтобы количество фракций было возможно большим).

Разумеется, кривые, приведенные на рис. 14 и 20, соответствуют высокой селективности фракционирования. Чем ниже эта селективность, тем больше должно быть число фракций. Однако при адекватном подборе конкретного метода фракционирования селективность всегда можно сделать достаточно высокой. Уместно в связи с этим отметить, что особые меры предосторожности следует принимать при фракционировании полярных полимеров, например полиамидов. Наряду с термодинамическими взаимодействиями, рассматриваемыми в теории фракционирования [15], здесь могут разыграться специфические избирательные взаимодействия (о некоторых таких взаимодействиях см. в § 8 гл. 4), нечувствительные к молекулярному весу. В случае полиамидов — это образование межцепных водородных связей. Фракционирование следует вести в среде, исключаяющей их образование; с другой стороны, важно, чтобы эта среда не действовала высаживающим образом на метиленовые участки цепей. Поэтому наиболее селективное

фракционирование полиамидов удается осуществить в тройных системах [85, 86], содержащих отдельно «растворитель» для водородных связей и отдельно — для метиленовых последовательностей и общий осадитель. Важно также, чтобы полимер распределялся между двумя жидкими фазами (разбавленным раствором и «коацерватом» [87]); образование кристаллического осадка совершенно недопустимо. Показательны в этом смысле работы китайских авторов, суммированные в монографии [88]; из-за малой селективности фракционирования они получили для ряда полиамидов почти гауссовы распределения, хотя число фракций было велико. На самом же деле при равновесной поликонденсации $M_w : M_n = 2$ (гл. 5 и 7).

Сказанное в равной мере относится и к полиэфирам, а также к таким карбоцепным полимерам, как полиакрилонитрил, поливинилпиридин и т. п. Для наглядного выяснения возможных следствий недостаточной селективности фракционирования попробуем варьировать расстояния между хордами, т. е. нарушим условие $w_i \cong \text{const}$. При этом окажется, что появление фракций с $w_i \approx 0.2$ особенно в области, близкой к $w=1$, может внести существенные искажения в конечный результат; поэтому при неравномерном фракционировании важно, чтобы общее количество фракций было не меньше 15 и наиболее объемистые (т. е. с большими w_i) фракции не приходились на конец распределения. Так как на опыте это может случиться, то такие фракции подлежат субфракционированию. При соблюдении этих условий и при колебаниях w_i в пределах $w_{\text{max}} \leq 2\bar{w}$ значения M_w и M_z практически не будут зависеть от распределения w_i .

Количество фракций может быть резко сокращено, если для них можно определить два q -средних веса, например M_w и M_n . В этом случае для каждой из них легко найдутся k_i и α_i из распределения Шульца и полное распределение $q_w(M)$ получится суммированием частных распределений, равных, очевидно,

$$q_{w, i}(M) = w_i \frac{\alpha_i^{k_i+2}}{\Gamma(k_i+2)} M^{k_i+1} e^{-\alpha_i M} \quad (2.87)$$

(весовое распределение Шульца на порядок выше соответствующего численного распределения). Здесь выбрана просто наиболее удобная для расчетов форма распределения. Легко показать, что при замене (2.87) на биномиальное распределение [79] или даже распределение Крамера—Лансинга [58] суммарное распределение, если только число фракций не слишком мало, будет практически одним и тем же. (Для сходного случая это было показано Эриксоном [22]).

В принципе информация, которую этот метод анализа («статистический анализ фракций» — ср. [40]) дает об МВР, столь же точна, как и информация, получаемая при статистическом анализе

фракционирования, согласно схемам рис. 14 и 20, с вычислением моментов. Нам представляется, однако, что наиболее прост именно последний прием, хотя бы потому, что все измерения при этом обычно сводятся к сравнительно несложному определению $[\eta]$.

Следует еще сказать несколько слов об осложнениях, возникающих, если вся информация о фракциях получается в форме M_n . Построение типа рис. 20 сразу же становится незаконным, ибо M_n расположен значительно левее медианы распределения $q_w(M)$, даже если оно не слишком широко. Бут показал [89—90], что пренебрежение этим обстоятельством неминуемо приводит к резкому сужению (кажущегося) распределения $w(M)$ за счет утраты его высокомолекулярной части.

В работе [40] мы указали возможный путь преодоления этой трудности, не связанный с чрезмерным увеличением числа фракций (что приближает $M_{n,i}$ к $M_{n,i}$). Дело в том, что медиана численного распределения $q_{n,i}(M)$, если только оно не слишком широко, уже близка к M_n . Поэтому в принципе по значениям $M_{n,i}$ и w_i можно построить численную интегральную кривую распределения $n(M)$, придерживаясь того же правила Шульца—Динглингера. Поскольку известны $M_{n,i}$ фракций, должен быть известен и M_n полимера в целом. Численные доли найдутся по формуле (1.10):

$$n_i = \frac{M_n}{M_{n,i}} w_i,$$

из которой, между прочим, следует, что фракционирование в этом случае предпочтительно вести так, чтобы $w_i/M_{n,i} \approx \text{const}$ (условие равномерности фракционирования относительно численной кривой распределения). Далее строится кривая $n(M)$ и уже по ней рассчитываются моменты. На первый взгляд использование формулы (1.10) позволяет проделать это и без построения кривой, ибо тождественно приводит, при подстановке, к выражениям вида (2.30). На самом деле такого тождества нет, так как в (2.30) стоят другие M_i , более близкие к $M_{n,i}$.

Метод может быть далее усовершенствован, если w_i и n_i определяются одновременно, что возможно при получении полимера на радиоактивном инициаторе. Статистически характеристика фракций одним средним весом и двумя долями n_i и w_i эквивалентна упоминавшейся выше характеристике одной долей (w_i) и двумя средними весами M_n и M_w . Такой метод анализа, насколько нам известно, никем не применялся.

§ 7. Замечание о применении электронного микроскопа для анализа МВР

В некоторых случаях непосредственное воспроизведение функции $q_n(M)$ может быть осуществлено с помощью электронного микроскопа [91, 92]. Опыты ставятся следующим образом. Го-

товятся очень разбавленный раствор полимера в относительно летучем растворителе. Далее этот раствор разбавляется в несколько раз осадителем с более высокой температурой кипения и пульверизируется на подложку. Если концентрация настолько мала, что агломерация молекул практически невозможна, по мере испарения растворителя они выпадают на себя, сжимаясь в компактные глобулы. Принимается (это одно из главных допущений метода), что после испарения осадителя плотность «сухих» глобул равна макроскопической плотности полимера ρ_n . Тогда, снимая реплику и измеряя размеры отдельных глобул в электронном микроскопе, можно построить гистограмму (диаграмму распределения частиц по размерам), которая собственно и является кривой $q_n(M)$. M находится по очевидной формуле $M = N_A \rho_n \frac{4\pi}{3} r_n^3$, где r_n — электронно-микроскопический радиус глобулы. Разумеется, для получения надежной гистограммы следует промерить возможно большее число частиц.

Опыты подобного рода были описаны для фракционированных образцов полистирола [91], полиметилметакрилата и некоторых других полимеров [92]. Однако при кажущемся удобстве и очевидности этот метод, безусловно работающий при анализе полидисперсности латексов [93], имеет серьезные ограничения применительно к молекулярно-дисперсным системам. Ограничения связаны с основной предпосылкой о сплошности глобул.

По-видимому, на самом деле в области сравнительно небольших M эффективная плотность выпавших на себя клубков

$$\rho' = \frac{M}{N_A \frac{4\pi}{3} r_n^3}$$

меньше ρ_n (асимптотически стремясь к этой величине с возрастанием M). Это является неизбежным следствием увеличения эффективной жесткости цепей с уменьшением M : очень короткая цепь, состоящая из нескольких статистических элементов, не может быть целиком сложена на себя ([42], гл. 1).

Кроме того, и разрешающая способность электронного микроскопа ограничена; поэтому по мере приближения r_n к величине порядка 10 \AA точность измерений будет катастрофически убывать. В результате оказывается очень трудно надежным образом промерить начальный участок кривой распределения.

Некоторые полимеры обладают столь большой скелетной жесткостью (производные целлюлозы, а из синтетических полимеров — некоторые гетероциклические полиэферы, полиамиды или полиимиды), что их молекулы не удастся свернуть в глобулы даже при больших M . Наконец, имеется множество плохо растворимых полимеров (полиакрилонитрил относится к их числу), для которых трудно удовлетворить другому условию — отсутствию

агломерации. Образование глобулярных агрегатов приведет к большим ошибкам при воспроизведении высокомолекулярной части $q_n(M)$.

Отметим еще, что относительная погрешность определения r , возрастает втрое при переходе к M .

С этими ограничениями необходимо считаться при обсуждении вопроса о применимости электронной микроскопии для анализов МВР.

§ 8. Особые формы полидисперсности — композиционная неоднородность и молекулярный полиморфизм

Как мы увидим в гл. 3, 4 и 6, композиционная неоднородность и молекулярный полиморфизм (особенно в простейшей своей форме, в виде разветвленных фракций) являются характерным следствием некоторых процессов, протекающих при полимеризации и сополимеризации. Поэтому анализ их наряду с анализом МВР может дать дополнительную информацию о механизме полимеризации в целом. Исследования композиционной неоднородности особенно важны при анализе механизмов блок- и привитой сополимеризации [94].

Хотя настоящая книга почти исключительно посвящена анализу механизмов гомополимеризации, очень краткое рассмотрение принципов анализа композиционной неоднородности и молекулярного полиморфизма все же представляется необходимым, тем более что здесь используется тот же экспериментальный принцип второго (фракционирующего) параметра, что и при анализе МВР.

8.1. Композиционная неоднородность. В зависимости от характера второго параметра, анализ МВР, как мы видели, можно свести к разложению в спектр масс, расчету моментов по распределению некоторой величины, не являющейся концентрацией, но зависящей от МВР, относительно другой величины, зависящей от M , или вариации растворителя. В последнем случае либо осуществляется непосредственное фракционирование, либо изменяется порядок моментов, входящих в измеряемую величину.

Эти же подходы возможны и при анализе композиционной неоднородности, которую удобнее всего характеризовать функцией распределения плотности $q_n(\rho)$ или показателя преломления $q_w(\mu)$.

При выборе экспериментальных методов необходимо считаться с тем, что, как правило, композиционная неоднородность сопутствует обычной полидисперсности; желательно поэтому пользоваться методами, нечувствительными к молекулярному весу, т. е. выбирать второй параметр, зависящий от ρ или μ .

В первом случае удастся непосредственно получить «спектр плотности», вполне аналогичный рассмотренному выше «спектру смещений».

Если поместить в кювету ультрацентрифуги смесь низкомолекулярных жидкостей различной плотности и создать сильное центробежное поле, то сравнительно быстро установится седиментационное равновесие, в результате которого оба компонента распределятся по закону Больцмана, так что в радиальном направлении возникнет монотонный градиент плотности $d\rho/dx$. Если в таком смешанном растворителе содержался гомодисперсный высокомолекулярный компонент с плотностью, промежуточной по сравнению с плотностями компонентов растворителя, то после установления равновесия он начнет седиментировать из области около мениска, где плотность его больше локальной плотности растворителя, и всплывать из области около дна, где его плотность меньше плотности растворителя. Наличие двух встречных потоков макромолекул приведет к тому, что по истечении некоторого времени весь полимер соберется около полосы — изоденсы, где его плотность совпадет с плотностью растворителя. Вследствие диффузии эта полоса в какой-то степени размажется, тем больше, чем ниже молекулярный вес полимера. В силу самой постановки такого рода экспериментов на образование равновесной полосы уходит значительно больше времени, нежели на установление равновесия по отношению к компонентам растворителя; но равновесная полоса уже не меняет своей формы (регистрируемой с помощью обычных оптических систем) и может быть проанализирована обычными статистическими методами.

Этот экспериментальный принцип, позволяющий одновременно определить любой q -средний молекулярный вес и плотность однородного по составу полимера, был впервые предложен Месельсоном и др. [95] и применен к исследованию генетической дезоксирибонуклеиновой кислоты (ДНК) различного происхождения. Градиент в этих работах создавался хлоридом цезия. Месельсон таким образом получил целый спектр плотностей ДНК. Это показало, что метод может быть применен для прямого исследования непрерывного распределения плотности, характеризуемого функцией $q_w(\rho)$. Действительно, парциальный удельный объем гетерополимера аддитивно складывается из парциальных удельных объемов образующих его «компонентов». Поэтому средний состав гетерополимера сразу найдется из его парциального удельного объема, который однозначно определяется положением изоденсы. При наличии дискретного набора полимеров или сополимеров различной плотности они разойдутся в градиенте плотности и образуют самостоятельные полосы. В частности, при блоковой или привитой полимеризации «гибридный» полимер займет некоторое центральное положение в кювете, а примеси гомополимеров разойдутся соответственно к мениску и дну. Принципиальная

схема такого опыта (распределение плотностей и концентраций при установившемся градиенте) изображена на рис. 21, не требующем пояснений.

Рассмотрим теперь, какая информация может быть получена при статистическом анализе изоденсы. Как и в предыдущих случаях, сделаем ряд (необязательных) упрощающих допущений; в частности, примем, что раствор — псевдоидеальный и соответственно равновесие не осложнено избирательной сольватацией ([42], гл. VI). Тогда уравнение изоденсы записывается в форме гауссовой кривой

$$c(x) = c(x_m) \exp \left[-\frac{(x - x_m)^2}{2\sigma^2} \right], \quad (2.88)$$

где x_m — положение максимума, из которого находится средняя плотность полимера. Это иллюстрируется рис. 22, на котором приведена такая кривая для реального опыта [96]. Дисперсия кривой (2.88) равна

$$\sigma^2 = \frac{RT}{\bar{M} \bar{v}_m \left(\frac{\partial \rho}{\partial x} \right)_{x_m} \omega^2 x_m}, \quad (2.89)$$

где \bar{M} — некоторый средний молекулярный вес, порядок которого надлежит установить; $(\partial \rho / \partial x)_{x_m}$ — величина градиента плотности; \bar{v}_m — обратное значение плотности в центре изоденсы; можно положить [82], что $(\frac{\partial \rho}{\partial x})$ постоянно в пределах всей кривой.

Распределение $c(x)$ представляет собой суперпозицию двух взаимонезависимых распределений по смещениям; одно из них обусловлено диффузией (и, следовательно, явным образом должно зависеть от МВР), а другое — композиционной неоднородностью. Допустим сначала, что композиционной неоднородности нет. Тогда в силу независимости диффузий «фракций» с весовыми долями w_i и различными M_i ,

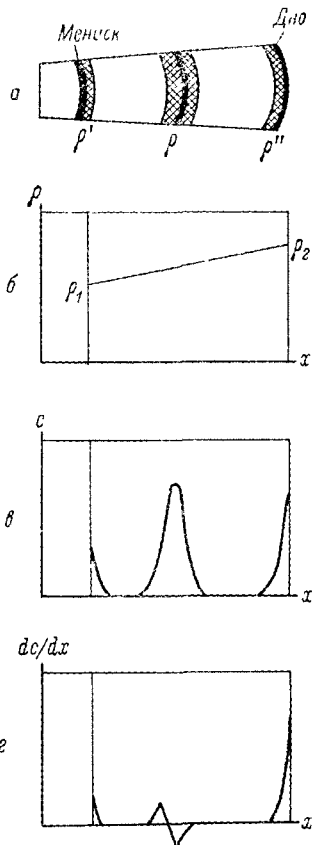


Рис. 21. Принципиальная схема равновесной седиментации в градиенте плотности трехкомпонентной системы (плотности компонентов $\rho' < \rho < \rho''$).

а — положение компонентов при установившемся равновесии; б — градиент плотности; в — интегральная кривая распределения концентрации $c(x)$; г — дифференциальное распределение концентрации $\frac{dc}{dx}$.

$$\sigma^2 = \sum_i \sigma_i^2 = \beta \sum_i \frac{w_i}{\bar{M}_i}, \quad (2.90)$$

где $\beta = RT/\bar{v}_m \left(\frac{\partial \rho}{\partial x} \right)_m \omega^2 x_m$. Следовательно, прямой расчет \bar{M} по формуле (2.89) приводит к тождеству

$$\frac{1}{\bar{M}} = \sum_i \frac{w_i}{\bar{M}_i}, \quad (2.91)$$

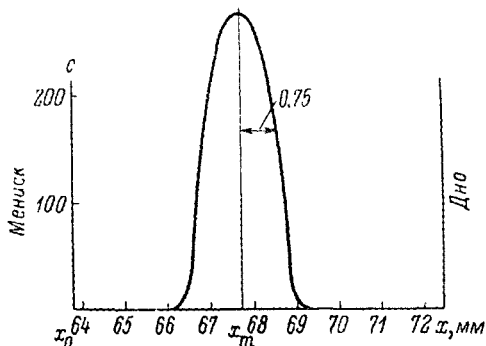


Рис. 22. Изоденса $s(x)$ в реальном опыте с блок-полимером стирола и изопрена [97].

т. е. $\bar{M} = M_n$.¹ Заметим, впрочем, что при других (непрямых) способах расчета могут быть получены и высшие q -средние веса. Соотношение (2.91) имеет важные следствия, позволяя вторично приложить к (2.89) правило аддитивности дисперсий — уже для учета суперпозиции независимых распределений плотности и молекулярных весов. В сущности при этом реализуется

тот же принцип, что в методе анализа седиментационных диаграмм при скоростной седиментации, осложненной диффузией. Смещения относительно центра изоденсы обусловлены диффузией полимера и разбросом плотностей около наиболее вероятного значения; этот разброс характеризуется функцией $q_w(\rho)$ со стандартным отклонением δ ; при очень больших значениях M , когда диффузией можно пренебречь, распределение концентрации в изоденсе $s(x)$ в точности воспроизводило бы $q_w(\rho)$, так как в этом случае x было бы функцией только ρ . В общем случае (при отсутствии избирательной сольватации)

$$\sigma^2 = \sigma^2(M) + \sigma^2(\rho), \quad (2.92)$$

где $\sigma^2(M)$ — составляющая дисперсии, зависящая только от диффузии и определяемая формулой (2.89) (с заменой \bar{M} на \bar{M}_n); $\sigma^2(\rho)$ — составляющая дисперсии, определяемая только $q_w(\rho)$. Следовательно, при известном M_n $\sigma^2(\rho)$ может быть найдено из экспериментальной кривой $s(x)$. В свою очередь

$$\sigma^2(\rho) = \left[\frac{\delta}{\left(\frac{\partial \rho}{\partial x} \right)} \right]^2. \quad (2.93)$$

¹ Этот вывод соответствует идеализированному случаю. На самом деле получается более сложный средний молекулярный вес, близкий к M_z [188].

Дальнейший анализ требует уже представления $q_w(\rho)$ в аналитической форме, ибо без этого невозможно перейти к $q_w(\rho)$ от δ . Повторяем, однако, что при высоких M , т. е. малых коэффициентах диффузии, изоденса однозначно определялась бы $q_w(\rho)$; форма ее может при этом отличаться от (2.88).

Поскольку $d\rho/dx$ задается в опыте (т. е. представляет собой известную величину), переход от координаты x к ρ осуществится по очевидной формуле

$$\rho(x) = \int_{x_0}^x \frac{d\rho}{dx} dx \quad (2.94)$$

(x_0 — положение мениска); $q_w(x)$ найдется из $c(x)$ простой заменой абсцисс. (Подробно о приложениях этого метода анализа композиционной неоднородности см. в работах [42] (гл. VI), [74, 96 и 97]).

Другой вариант анализа, связанный с неявным использованием функции $q_w(\mu)$, основан на том факте, что интенсивность рассеяния света неоднородной молекулой в растворителе с показателем преломления μ_0 непосредственно зависит от характера композиционной неоднородности, выражаемой функцией $q_w(\mu)$. Если молекулы представляют собой набор цепей, образованных компонентами с различными показателями преломления, μ_1 и μ_2 , то средний показатель преломления μ каждой молекулы будет равен

$$\mu = \mu_1 n_1 + \mu_2 (1 - n_1), \quad (2.95)$$

где n_1 — молярная доля звеньев сорта «1» в цепи. Следовательно, если $\mu_1 < \mu_2$, то $\mu_1 \leq \mu \leq \mu_2$ и значения μ всех цепей распределены в этом диапазоне. Интенсивность рассеяния пропорциональна $(\mu - \mu_0)^2$. Следовательно, варьируя растворитель, можно существенно изменять вклад разнотипных участков молекул в суммарную интенсивность рассеяния. В частности, подбирая μ_0 так, чтобы $\mu_0 = \mu_1$ или μ_2 , можно вообще сделать часть звеньев «невидимыми». Если бы композиционной неоднородности не сопутствовала обычная полидисперсность, анализ $q_w(\mu)$ при вариации растворителя по результирующей интенсивности рассеяния не представлял бы большого труда.

Однако трудность, связанную с полидисперсностью, также удается обойти [98], определяя кажущийся молекулярный вес $M_{w,a}$ в функции от μ_0 . Неоднородность при этом удается охарактеризовать некоторым параметром Q [98], представляющим собой функцию статистических моментов распределения $q_w(\mu)$, т. е. величин вида

$$\int_{\mu_1}^{\mu_2} \mu^2 q_w(\mu) d\mu. \quad (2.96)$$

Детали этого метода подробно описаны в гл. IV монографии [42]. Мы хотели бы здесь подчеркнуть одну аналогию с методами анализа МВР, не связанными с разложением в спектр масс: в обоих случаях прямой расчет функции распределения очень сложен, но она может быть сравнительно легко охарактеризована некоторой среднестатистической величиной. В частности, для характеристики композиционной неоднородности величина Q имеет примерно тот же смысл, что отношения M_q/M_{q-1} для оценок ширины МВР.

Можно привести и другую аналогию. При анализе МВР рассеянием света непосредственно измеряется интенсивность, но фракционирующим параметром является угол рассеяния или длина волны, поскольку эти величины чувствительны к МВР; при анализе композиционной неоднородности также непосредственно измеряется интенсивность, но теперь уже фракционирующим параметром является показатель преломления растворителя μ_0 , нечувствительный к M , но чувствительный к составу макромолекул.

Фракционирование тоже может быть применено для анализа композиционной неоднородности. В работе А. Д. Литмановича и В. Я. Штерна [99] показано, как можно осуществлять подбор системы растворитель—осадитель, чтобы делать ее селективной по отношению либо к МВР, либо к составу сополимеров.

8.2. Молекулярный полиморфизм. В чистом виде молекулярный полиморфизм можно встретить только у таких сложных биологических полимеров, как белки. В синтетических полимерных системах молекулярный полиморфизм всегда сопутствует полидисперсности; более того, в случае сополимеров, особенно блок- или привитых, он возникает как следствие композиционной неоднородности.

В тех случаях, когда полиморфизм ограничивается разветвленностью, его удастся обычно охарактеризовать одновременно с МВР. Например, в распределение Бизли входят два параметра, один из которых как раз определяет число ветвей (§ 2, гл. 4).

При постоянстве молекулярного веса и состава молекулярный полиморфизм с удобством может быть исследован в ультрацентрифуге, ибо седиментационный коэффициент в этом случае просто обратно пропорционален коэффициенту поступательного трения f :

$$s = \frac{M(1 - \bar{v}\rho)}{N_A f} = \frac{\text{const}}{f}, \quad (2.97)$$

где f — конформационно чувствительная величина. Распределение $g_w(s)$ в этом случае непосредственно может характеризовать молекулярный полиморфизм.

В общем случае, когда сосуществуют два или все три типа полидисперсности, приходится качественно характеризовать поли-

морфизм по отклонениям каких-либо распределений измеряемых величин от распределений этих же величин для макромолекул, однородных по форме. Обращаем внимание, что это тот же принцип второго параметра; на этот раз этим параметром может быть молекулярный вес, а о полиморфизме можно судить по искажениям соотношений МКХ. Типичный пример таких искажений приведен для s и $[\eta]$ полипаракарбэтоксифенилметакриламида в этилацетате и диметилформамиде на рис. 23 и 24 [100] (подробнее об этом полимере см. § 4, гл. 3). Определенная жесткость формы в этом полимере возникает из-за образования системы внутримолекулярных водородных связей. Поэтому фракция макромолекул с одинаковым M содержит «вулканизованные» молекулярные клубки, отличающиеся размерами или формой, причем эти различия фиксированы. Представляется затруднительным, однако, сделать количественные выводы о «степени полиморфизма» на основе анализа подобных кривых.

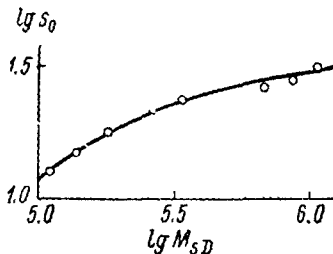


Рис. 23. Зависимость s_0 от M_{SD} полипаракарбэтоксифенилметакриламида (пара-ПКЭФМА) в этилацетате.

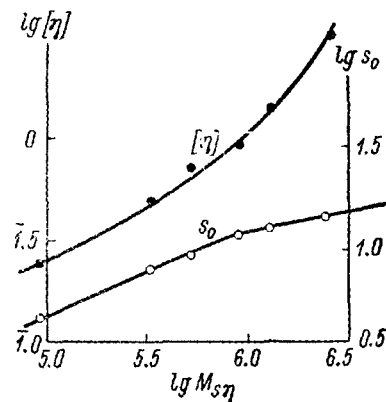


Рис. 24. Искажения соотношений МКХ для $[\eta]$ и s_0 пара-ПКЭФМА в диметилформамиде.

Другой подход, тоже качественный, основан на чувствительности среднегидродинамических молекулярных весов к форме молекул. Удобнее всего продемонстрировать это на примере соотношений Флори—Манделькерна.

Для жестких частиц с устойчивой формой должны реализовываться соотношения (ср. § 5)

$$[\eta] = \bar{v} \nu(p) \text{ см}^3/\text{г} \quad (2.98)$$

(ν — инкремент вязкости; p — осевое отношение),

$$f = \lambda(p) \tau_0 M^{1/2}, \quad (2.99)$$

$$\lambda(p) = (f/f_0) 6\pi \left(\frac{3\bar{v}}{4\pi N_A} \right)^{1/3} (f/f_0 \geq 1), \quad (2.100)$$

$$s = \frac{1 - \bar{v}\rho}{\lambda(p) \tau_0} M^{2/3}, \quad (2.101)$$

$$D = \frac{kT}{\lambda(p) \tau_0 \bar{v}^{1/3}}. \quad (2.102)$$

Комбинация s и $[\eta]$ или D и $[\eta]$ вместо инварианта Флори—Мавделькерна приводит здесь к некоторым очень слабым функциям осевого отношения

$$\Phi(p) = \frac{\eta_0 N_A}{1 - \bar{v}p} s_0 ([\eta] M^2)^{1/2} = \frac{\eta_0 N_A}{RT} D_0 ([\eta] M)^{1/2} = \frac{N_A (\bar{v}v)^{1/2}}{\lambda(p)}. \quad (2.103)$$

Мы можем задаться вопросом, как будут различаться $M_{s\eta}$ и $M_{D\eta}$, вычисленные в предположении $\Phi = \text{const}$ (не обязательно $2.5 \cdot 10^6$), если $M = \text{const}$, но существует молекулярный полиморфизм. Используя, как и раньше (§ 5), значения s_w и D_w и полагая $\Phi(p) \approx \text{const}$ [101], получим

$$M_{s\eta} = M_0 (\bar{\lambda}^{-1})^{3/2} (\bar{v})^{1/2}, \quad (2.104)$$

$$M_{D\eta} = M_0 (\bar{\lambda}^{-1})^{-3} (\bar{v})^{-1}. \quad (2.105)$$

где $M_0 = M_{sD}$.

Различный характер усреднений в (2.104) и (2.105) уже свидетельствует о том, что $M_{s\eta}$ должен отличаться от $M_{D\eta}$. Для выяснения характера этих различий воспользуемся тем обстоятельством, что λ и v связаны приближенным соотношением [67, 70]

$$v_1 : v_2 = \lambda_1^3 : \lambda_2^3. \quad (2.106)$$

Подстановка в (2.104) λ^3 вместо v дает

$$M_{s\eta} = M_0 (\bar{\lambda}^{-1})^{3/2} (\bar{\lambda}^3)^{1/2}, \quad (2.107)$$

$$M_{D\eta} = M_0 (\bar{\lambda}^{-1})^{-3} (\bar{\lambda}^3)^{-1}. \quad (2.108)$$

Так как $\lambda = \lambda(p)$ есть монотонно возрастающая функция осевого отношения ($1 \leq p \leq \infty$), мы можем ввести весовую функцию распределения $q_w(\lambda)$, характеризующую молекулярный полиморфизм, обращающуюся в нуль при $\lambda \rightarrow 0$ и ∞ . При этом

$$\bar{\lambda}^q = \int_0^{\infty} \lambda^q q_w(\lambda) d\lambda. \quad (2.109)$$

Из самых общих принципов усреднения непосредственно следует, что

$$(\bar{\lambda}^{-q})^{-1} < (\bar{\lambda}^q) \quad (2.110)$$

$$\left(\text{ср. } M_w \text{ и } M_n; M_n = \frac{1}{\int_0^{\infty} q_w(M) dM/M} = (\bar{M}^{-1})_w^{-1}, \text{ а } M_w = \int_0^{\infty} M q_w(M) dM = \right.$$

$= (\bar{M})_w$) и тем более $\bar{\lambda}^3 > (\bar{\lambda}^{-1})^{-3}$. Следовательно, $M_{s\eta} > M_0$, тогда как $M_{D\eta} < M_0$, т. е. при молекулярном полиморфизме в чистом

виде реализуется то же неравенство, что и при обычной полидисперсности

$$M_{s\gamma} \geq M_{sD} \geq M_{D\eta} \quad (2.111)$$

Таким образом, молекулярный полиморфизм усиливает эффекты полидисперсности при использовании инвариантов Флори—Манделькерна для расчета молекулярного веса. Это иллюстрируется табл. 2.4 для того же полипаракарбэтоксифенилметакриламида [100].

Т а б л и ц а 2.4

Гидродинамические параметры и средние молекулярные веса полипаракарбэтоксифенилметакриламида в этилацетате (20° С)

Номера фракций	%, сд. Свсд-берга	$D_{0,1}$ ед. Фика (10^{-7} см ² /сек.)	[η], длг	$M \cdot 10^5$				
				sD	$s\gamma$	$D\eta$	w	$s\eta$ (ДМФ) ¹
2	31.0	2.15	1.09	10.97	11.70	10.60	9.60	17.3
3	27.6	2.40	1.01	8.75	9.26	8.31	10.8	14.0
6	26.2	2.85	0.79	6.98	7.09	7.30	7.9	8.8
8	23.8	5.40	0.62	3.35	5.81	1.23	5.6	6.5
10	22.7	5.60	0.57	3.08	5.20	1.20	5.1	5.8
12	21.5	6.10	0.54	2.68	4.70	0.97	4.7	5.5
15	17.7	7.40	0.37	1.81	2.86	0.80	3.1	3.1
16	14.9	8.20	0.32	1.38	2.08	0.67	2.4	2.3
19	12.9	9.15	0.25	1.08	1.40	0.63	1.8	1.5

¹ В диметилформамиде.

Поскольку полимер был расфракционирован, а метод фракционирования дробным осаждением к форме молекул не может быть чувствительным, разброс средних значений M следует приписать в основном полиморфизму, хотя, разумеется, молекулы в этом случае не являются абсолютно жесткими частицами [100].

Возвращаясь к композиционной неоднородности, заметим, что она не может реализоваться в чистом виде даже для сплошных частиц: либо при постоянстве молекулярного веса размеры частиц будут различны из-за неодинаковой плотности, либо при постоянстве формы и размеров молекулярные веса частиц будут различаться. Полагая, однако, $M = \text{const}$ и форму всех молекул одинаковой, из (2.103) аналогичным образом получим (теперь усреднение производится только по ρ или \bar{v}) неравенство (2.111).

Однако приложение этого принципа к привитым и блок-сополимерам в растворителях, где часть блоков или ветвей выпадает на себя и глобулизируется, уже не всегда приводит даже к качественно однозначным результатам. Так, в работе [102] для блок-

сополимера стирола и изопрена в таких «селективных» растворителях был получен результат $M_{D\eta} > M_{s\eta}$. По-видимому, этот результат обусловлен тем, что при тройной полидисперсности s , D и $[\eta]$ вряд ли могут быть средневесовыми значениями одновременно в распределениях $q_w(M)$, $q_w(\rho)$ и $q_w(\lambda)$.

§ 9. Замечание о вязкости концентрированных растворов или расплавов

В заключение кратко рассмотрим затронутый во введении и могущий иметь непосредственное практическое значение вопрос об абсолютной вязкости η технологических систем (концентрированных растворов или расплавов).

Напомним, что теория Ф. Бюхе [9], представляющая узлы молекулярной аморфной сетки в виде перекрестков цепей, предсказывает зависимость вида

$$\eta = KM^{3.4}, \quad (2.112)$$

где K — коэффициент, зависящий от температуры и концентрации, а также природы полимера и растворителя (или пластификатора). На первый взгляд, в случае полидисперсного вещества, молекулярный вес, входящий в это выражение, является типичным гидродинамическим средним того же характера, что и M_η , но более высокого порядка. Однако мы не случайно указали во введении, что достаточно надежные количественные корреляции между МВР и реологическими величинами пока отсутствуют. Разумеется, это обусловлено тем, что в отличие от разбавленных растворов отдельные макромолекулы в концентрированных системах уже не являются независимыми кинетическими единицами. Поэтому реологические измерения характеризуют не столько структуру молекул, сколько структуру самих систем [103, 104].

В частности, неясно, реализуется ли в случае абсолютной вязкости принцип весового усреднения, на основе которого устанавливается корреляция между $[\eta]$, s_w , D_w и соответствующими им среднегидродинамическими весами. Не говоря уже о физических причинах, это следует и из чисто формальных соображений.

Действительно, усреднение вида

$$[\eta] = \sum w_i [\eta]_i \quad (2.113)$$

осуществляется для бесконечного разбавления. Это значит, что характеристическая вязкость $[\eta]_i$ i -того компонента одинакова в присутствии и отсутствии прочих компонентов.

Величина η уже по своему смыслу соответствует конечной концентрации s . Выражение вида

$$\eta = \sum w_i \eta_i \quad (2.114)$$

можно было бы безоговорочно написать лишь в том случае, если бы вязкости η_i отдельных фракций, входящих в концентрациях $c_i = cw_i$ в раствор полной концентрации c , были бы такими же, как вязкости этих же чистых фракций при той же концентрации c . Дело в том, что коэффициент K примерно по экспоненте возрастает с концентрацией

$$\eta(c) \cong K_0 e^{c} M^{3.4}. \quad (2.115)$$

Поэтому сумма вида $\sum w_i K_0 e^{c_i} M^{3.4}$, где c_i — заведомо малые по сравнению с c величины, ни при каких обстоятельствах

Таблица 2.5

К оценке погрешности определения абсолютной вязкости по формуле Бюхе при подстановке вместо $\bar{M}_{c, T, \eta}$ средневесового молекулярного веса. (Расчет для тех же распределений, что и в табл. 2.2 и 2.3)

k	$\frac{M_w}{M_n}$	$\frac{\bar{M}_{c, T, \eta}}{M_w}$	η/η_p^1
4	1.20	1.077	1.25
1	1.50	1.237	1.89
0	2.0	1.385	2.66
-0.75	5.0	1.556	3.77
-0.95	21	1.735	5.22

¹ η — истинное значение вязкости, т. е. $K \bar{M}_{c, T, \eta}^{3.4}$;
 η_p — рассчитанное при том же K , но с подстановкой M_w .

не будет приближаться к полной вязкости раствора. Но неявно в какой мере законна и запись $\eta(c)$ в форме

$$\eta = \sum w_i K_0 e^{c_i} M^{3.4}, \quad (2.116)$$

пбо η зависит не только от полной концентрации, но и от МВР.

С другой стороны, в пользу весового усреднения говорит то, что вязкость примерно пропорциональна числу узлов в сетке [104], которое зависит от весовой, а не численной концентрации.

Лишь с этими оговорками можно для приближенных оценок приписать η средний молекулярный вес

$$\bar{M}_{c, T, \eta} = [\eta(c, T)/K]^{1/3.4} = \left\{ \int_0^{\infty} M^{3.4} q_w(M) dM \right\}^{1/3.4}. \quad (2.117)$$

В табл. 2.5 даны отношения $\bar{M}_{c, T, \eta}/M_w$ для тех же типов полидисперсности, что и в табл. 2.2 и 2.3. Как видно из таб-

лицы, расхождение между M_w и $M_{c,t,q}$ возрастает с увеличением полидисперсности. Неучет этого обстоятельства и попытки предсказать величину вязкости при независимо определенном K по формуле (2.112) на основе одного определения $M_q (< M_w)$ могут привести к тем серьезным технологическим затруднениям, о которых говорилось во введении.

Заметим еще, что к дополнительным осложнениям, на которых мы уже не останавливались, приводит сильная зависимость η от режима течения (неньютонова вязкость; [8, 42]).

§ 10. Заключение к главе 2

В основе всех методов определения МВР лежит один и тот же принцип преобразования искомой функции, широко используемый в математической физике. Напомним, что во многих случаях, когда решение дифференциального или интегрального уравнения, описывающего какой-либо физический процесс, почему-либо затруднительно, над соответствующей функцией осуществляют операцию преобразования (Лапласа, Фурье и т. д.). Для преобразованной функции уравнение оказывается разрешимым, после чего с помощью операции обращения преобразования находят саму функцию [105, 106, 107].

Нетрудно видеть, что описанные в настоящей главе типы опытов представляют собой своего рода «материализацию» этой математической схемы. Все без исключения свойства разбавленных растворов полимеров, зависящие от числа или размеров молекул, зависят и от МВР. В отдельных случаях (коллигативные свойства или единичные измерения мутности, D , $[\eta]$ и т. п.) эти свойства прямым образом связаны лишь с каким-нибудь одним моментом МВР. Тогда приходится комбинировать различные типы измерений, чтобы по соотношениям соответствующих средних весов, задаваясь формой распределения или методом генерирующих функций [41], охарактеризовать МВР количественно.

В других случаях, а их большинство, можно измерить распределение непосредственно определяемой величины ξ относительно второго, фракционирующего параметра x , который либо непосредственно зависит от молекулярного веса, либо вместе с другой зависящей от молекулярного веса величиной входит в функцию $P(x, M)$, описывающую зависимость ξ от x в форме $\xi P(x, M)$. Чтобы конкретизировать эти общие рассуждения, вернемся к случаю затухания эффекта Керра в пульсирующем поле. Непосредственно измеряемая величина (ξ) здесь — двойное лучепреломление Δn , которое в стационарном режиме равно

$$\Delta n_0 = \int_0^{\infty} \Delta n_0(M) g_w(M) dM. \quad (2.118)$$

Из этого выражения, означающего, что Δn_0 есть средневесовой параметр, невозможно «извлечь» $q_w(M)$. Чтобы найти $q_w(M)$, нужно перейти от единичного стационарного значения Δn_0 к непрерывному набору переходных (при затухании Δn) значений. В примитивном изложении это означает, что мы создаем «непрерывную систему уравнений» для расчета непрерывной функции $q_w(M)$ по бесконечному набору ее отдельных точек. Итак, мы выключаем ориентирующее поле и вводим в рассмотрение новый фракционирующий параметр — время ($t \equiv x$). Двойное лучепреломление индивидуальных компонентов затухает по закону

$$\Delta n = \Delta n_0(M) e^{-t/\tau(M)}, \quad (2.119)$$

где τ — время поворотной релаксации, тем большее, чем больше M (142], гл. VII и VIII). Как видим, в этом случае сам по себе фракционирующий параметр от M не зависит, но M входит в форму (экспериментальной) «кривой распределения» Δn по t , т. е. $e^{-t/\tau(M)} \equiv P(t, M)$. Эта функция преобразует МВР в некоторое распределение по времени, поскольку относительный вклад больших и малых молекул в $\Delta n(t)$ при различных t будет непрерывным (и однозначным!) образом меняться в зависимости от характера $q_w(M)$:

$$\Delta n(t) \equiv \int_0^{\infty} \Delta n_0(M) q_w(M) e^{-t/\tau(M)} dM. \quad (2.120)$$

Возвращаясь к общим обозначениям, схему эксперимента для определения МВР можно представить следующим образом. Имеется некоторая непосредственно измеряемая величина, связанная с МВР соотношением вида

$$\xi \equiv \int_0^{\infty} \xi(M) q(M) dM. \quad (2.121)$$

Мы сознательно опустили индекс при функции распределения: это может быть численная, весовая или более сложная функция (например, z -распределение $q_z(M) \equiv (M/M_w) q_w(M)$ или $(z+1)$ -распределение $q_{z+1}(M) \equiv (M/M_z) q_z(M)$ и т. д.).

Хотя $q(M)$ и входит в (2.121), само по себе это единичное соотношение не может быть использовано для воспроизведения $q(M)$. Тогда мы исследуем *распределение* ξ относительно некоторого «фракционирующего» параметра x ; это распределение $\xi(x)$ описывается с помощью преобразующей функции P , зависящей от M (ср. с (2.120)):

$$\xi(x) \equiv \int_0^{\infty} \xi(M) P(x, M) q(M) dM. \quad (2.122)$$

Это и есть преобразование МВР, обращение которого должно дать саму функцию распределения. Экспериментальная операция, описываемая формулой (2.122), и соответствует математической операции преобразования. В отличие от уравнений математической физики, экспериментальной преобразованной функции, однако, редко удается придать аналитическую форму; во многих случаях это относится и к преобразующей функции $P(x, M)$, которая должна определяться независимо. Поэтому непомерно сложную операцию графического обращения преобразования выгодно бывает заменить более простым расчетом моментов или M_γ различных порядков.

Можно указать три варианта, в которых операция (2.122) осуществляется в конкретных опытах. Наиболее благоприятен простейший из них, при котором непосредственно измеряемая величина сама по себе от M не зависит. Как правило, такой величиной оказывается концентрация, а фракционирующим параметром — координата x . Этот вариант опытов благоприятен еще тем, что фракционирующий параметр непосредственно входит в схему опыта: преобразованная функция сразу получается в виде «спектра смещений» $n(x)$, $s(x)$ или их первых производных по x (седиментация, седиментационное равновесие, диффузия). Наиболее просто задача решается при скоростной седиментации, когда сам фракционирующий параметр является одно-однозначной функцией M ; при этом «спектр смещений» $q_w(x)$ оказывается просто линейным преобразованием МВР:

$$q_w(x) = q_w(M) / \left(\frac{\partial x}{\partial M} \right) \quad (2.123)$$

(ср. с (2.17**)); точнее, это даже линейное преобразование. Говоря о нелинейности, мы имеем в виду отсутствие пропорциональности между s и M и соответственно x и s .

Отметим в связи с этим исключительное свойство ультрацентрифуги, выделяющее ее из числа других приборов для исследования растворов полимеров. Это единственный прибор, позволяющий непосредственно в форме самой кривой распределения получать МВР. Данное обстоятельство, связанное с простейшей формой преобразования (1.14), крайне важно, так как прочие методы, достаточно надежные применительно к унимодальным МВР, могут дать неверную информацию о мультимодальных распределениях (максимумы нивелируются при преобразовании и могут вообще «потеряться» при его обращении).

В других случаях, когда преобразованная функция является спектром смещений, фракционирующий параметр x уже не является одно-однозначной функцией M (диффузия) или вообще не является функцией M (седиментационное равновесие). В послед-

нем случае преобразованная функция имеет вид Лапласова распределения, в простейшем варианте

$$w(x) = \int_0^{\infty} q_w(M) [Q(M) e^{Ax}] dM, \quad (2.124)$$

где взятая в квадратные скобки преобразующая функция удобна тем, что не требует независимого определения.

Более общий вариант, частным примером которого является затухание эффекта Керра, осложнен по сравнению с только что рассмотренным тем, что сама измеряемая величина, а не только преобразующая функция явным образом зависит от M . При этом под знаком интеграла (ср. (2.120) или (2.122)) наряду с $q_w(M)$ оказываются уже две функции M , что осложняет обращение; кроме того, обычно именно в этих случаях преобразующую функцию надо определять в независимых опытах.

Характерной особенностью третьего варианта осуществления операции (2.122) является то, что совершенно однотипные опыты выполняются в различных растворителях. Это относится прежде всего к определению однотипных среднегидродинамических молекулярных весов. Роль фракционирующего параметра играют при этом экспоненты a или b соотношений МКХ, а сам анализ упрощается благодаря простой форме эмпирической преобразующей функции: $P(x, M) \equiv K_s M^a$ для $[\eta]$, $K_s M^{1-b}$ — для s и $K_b M^{-b}$ — для D .

Заметим, что обычное фракционирование также является специфическим вариантом операции (2.122), который можно связать с вариацией растворителя; фракционирующий параметр при этом термодинамической природы.

Мы показали далее, что другие типы полидисперсности — композиционная неоднородность и молекулярный полиморфизм — могут быть исследованы на основании тех же общих принципов, что и МВР.

Выбор конкретного метода исследования применительно к целям изучения механизмов полимеризации определяется характером информации, которую нужно получить. Ультрацентрифугирование или фракционирование неизбежны, когда нужно определить число максимумов. Но если из кривых $q_w(s)$ или $w([\eta])$ (обычная форма кривых фракционирования) ясно, что максимум один, а пересчет на $q_w(M)$ почему-либо затруднителен, можно, используя другие методы, надежно охарактеризовать МВР по отношениям q -средних весов или гидродинамических средних. В отдельных случаях (гл. 6) необходимая качественная информация может ограничиваться даже распределениями $q_w(x)$, полученными скоростной седиментацией, т. е. кривыми $q_w^*(s)$, соответствующими конечной концентрации.

Заметим в заключение, что никаких «специальных» методов определения M или МВР по существу нет [40]. Для этих целей пригодны любые типы измерений, чувствительные к размерам макромолекул. Своеобразное исключение составляют методы, основанные на коллигативных свойствах растворов. Они могут дать M_n , но для них невозможно подыскать фракционирующий параметр. Это связано с тем, что коллигативные свойства зависят только от числа молекул в 1 см^3 , т. е. характеристики, которую невозможно сделать функцией второго параметра.

Г л а в а 3

МВР ПРИ ГОМОФАЗНОЙ РАДИКАЛЬНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ

§ 1. Вспиловая полимеризация при малых степенях конверсии. Зависимость характера МВР от давления и температуры при полимеризации стирола

В соответствии с программой, намеченной во введении и гл. 1, мы должны теперь приступить к систематическому рассмотрению конкретных механизмов полимеризации. При этом нас будут интересовать в первую очередь «внешние» физические факторы, влияющие на процесс полимеризации. Напомним в связи с этим еще раз, что статистический анализ, в основу которого положено исследование влияния этих факторов на отношение r_t/r_p , никоим образом не отрицает возможности одновременного учета чисто кинетических факторов. Ниже мы постараемся показать, что именно в сочетании с некоторыми, правда, ограниченными (и в этом-то и заключается основное удобство статистического подхода) кинетическими измерениями можно получить наиболее полную информацию о механизме реакции.

При кинетических исследованиях очень большое внимание уделяется инициированию. В статистическом методе анализа детали инициирования исключаются из рассмотрения, но в неявной форме стадия инициирования включена во все соотношения теории, поскольку стационарная концентрация макрорадикалов $[P^*]$ непосредственно входит в выражение r_t/r_p :

$$r_t/r_p = \frac{k_t [P^*]^2}{k_p [P^*] [m]} = \frac{k_t [P^*]}{k_p [m]}.$$

Пренебрежение деталями инициирования закономерно постольку, поскольку априори мы предполагаем, что полимеризация протекает в условиях стационарности или квазистационарности. Иными словами, история установления стационарной концентрации $[P^*]$ нас не интересует (ибо она, как правило, не отражается на характере МВР). Но при необходимости мы всегда можем в явной форме записать зависимость $[P^*]$ от концентрации инициатора и мономера, константы скорости и эффективности инициирования [14, 23].

Таблица 3.1

Условия полимеризации и МВР различных образцов полистирола

Образец	Давление, атм.	Температура, °C	σ	$\psi, \%$	Экспериментальные значения						Вычисленные значения ($M \cdot 10^{-3}$)							
					$M \cdot 10^{-3}$						$\alpha \cdot 10^6$	$\frac{p}{1-p}$	\bar{M}	M_m	M_n	M_w	M_z	M_{z+1}
					\bar{M}	M_m	M_n	M_w	M_z	M_{z+1}								
ПС-1	1	30	0.25	3.46	3.9	3.01 *	4.59 *	6.08	7.66	6.52	0.04	1.47	3.04	—	6.12	7.65		
ПСX-1	2000	80	0.04	15	3.0	2.13	4.12 *	5.64 *	6.94	6.89	0.38	0.90	2.65	2.50	—	7.13		
ПСX-2	1	30	0.40	5.91	2.6	2.44 *	3.64 *	4.81	5.91	8.28	0.00	1.23	2.43	—	4.84	6.04		
ПС-6	2000	80	0.025	20	4.0	4.22 *	7.24 *	10.58	14.03	3.81	0.65	0.92	4.52	—	10.03	12.76		
ПС-12-II	1	60	0.10	12.35	1.2	1.34 *	2.00 *	2.71	3.42	15.00	0.00	0.65	1.33	—	2.67	3.33		
ПС-13	2000	60	0.10	11.14	5.8	5.76 *	8.39 *	11.10	13.64	3.60	0.00	2.80	5.64	5.80	—	11.10	13.89	
ПС-17	4000	60	0.10	10.35	17.0	12.90 *	20.70 *	28.10	35.00	1.39	0.27	5.30	17.60	—	20.80	28.2	35.60	
ПС-8	1	80	0.00	1.514	8.2	7.30 *	12.19 *	16.09	19.65	2.31	0.46	2.33	7.75	—	16.70	21.16		
ПС-7	4000	80	0.00	10.6	8.0	6.60 *	11.02 *	15.00	18.83	2.55	0.46	2.12	7.00	—	15.00	19.20		
ПС-19	1	60	0.01	70	2.1	2.11	3.35 *	4.51 *	5.55	8.78	0.12	—	2.21	2.15	—	5.66		

Примечание. Звездочками указаны значения M_n , по которым были рассчитаны параметры α и σ .

После этих вводных замечаний перейдем к рассмотрению некоторых закономерностей полимеризации стирола. Подобный выбор обусловлен тем, что в отличие от большинства других виниловых полимеров стирольные макро-радикалы в обычных условиях прекращают рост практически полностью по рекомбинационному механизму [140]. Так как (§ 5 гл. 1) МВР чувствительно к характеру реакции обрыва цепи, можно рассчитывать получить на этом мономере более детальную информацию, касающуюся влияния физических факторов на элементарный акт обрыва.

При степенях конверсии $\psi \leq 10\%$ как концентрации основных компонентов полимеризующейся системы, так и ее физическое состояние можно считать практически неизменными. Разумеется, это допущение верно лишь, если полимер хорошо растворим в своем мономере; в данном случае это требование полностью удовлетворяется. Иными словами, в указанных пределах ψ мы можем пользоваться всеми приближениями для малого инкремента полимеризации и считать процесс квазистационарным.

Описанные ниже опыты были выполнены параллельно в двух лабораториях.

риях на одних и тех же образцах полистирола, приготовленных Е. В. Кувшинским и А. С. Семеновой [108]. Эти авторы провели детальное кинетическое исследование, используя радиоактивно меченный инициатор (динитрил азоизомасляной кислоты — дивиз). Определение и анализ МВР были выполнены С. Е. Бреслером и автором этой монографии [56]. В сводной табл. 3.1 указаны условия полимеризации (давление, температура, концентрация инициатора σ и степень конверсии ψ).

Как уже отмечалось, для нормально протекающей полимеризации при сосуществовании квазимолекулярного и рекомбинационного механизмов обрыва должно получаться МВР вида

$$q_n(M) = p\alpha e^{-\alpha M} + (1-p)\alpha^2 M e^{-\alpha M}, \quad (3.1)$$

где p — молярная доля цепочек, образовавшихся по квазимолекулярному, а $1-p$ — по рекомбинационному механизму. Вводя обозначения

$$\alpha\beta = \frac{p}{1-p} \text{ и } B = (1-p)\alpha^2 \quad (3.2)$$

и переписывая (3.1) в форме

$$q_n(M) = B(\beta + M)e^{-\alpha M}, \quad (3.1^*)$$

убеждаемся, что для такого МВР должны удовлетворяться соотношения вида

$$M_q = \frac{q(q+1) + \alpha\beta}{q + \alpha\beta} = \frac{q}{\alpha} \frac{q(1-p) + 1}{q(1-p) + p}, \quad (3.3)$$

т. е.

$$\frac{M_q}{M_{q-1}} = \frac{q}{q-1} \frac{(q + \alpha\beta)^2 - 1}{(q + \alpha\beta)^2},$$

откуда найдутся α и p .

Максимум численного распределения расположен при

$$M = (1 - \beta\alpha)/\alpha = \frac{1 - 2p}{\alpha(1-p)}, \quad (3.4)$$

а максимум весового распределения — при

$$\bar{M}_m = \frac{(2 - \alpha\beta) + [(\alpha\beta - 2)^2 + 4\alpha\beta]^{1/2}}{2\alpha}. \quad (3.5)$$

Таким образом, по экспериментальной кривой распределения могут быть найдены параметры α и $\alpha\beta$. Практически мы поступали следующим образом. Весовые МВР, полученные при ультрацентрифугировании 0.15%-х растворов в метилэтилкетоне, подвергались статистическому анализу, т. е. по ним рассчитывались M_q с $q=1, 2, 3$ и 4. Затем по паре M_n, M_w или M_w, M_z рассчитывались

α и $\alpha\beta = p/1 - p$. Как видно из табл. 3.1, при расчете этих параметров по любой паре значений другая пара, а также \bar{M} и \bar{M}_n , рассчитанные по формулам (3.3--3.5), весьма удовлетворительно согласуются с вычисленными или найденными (\bar{M}_n) непосредственно из МВР. (Худшее согласие для \bar{M} следует отнести скорее за счет неточностей воспроизведения экспериментальных кривых, нежели за счет формулы (3.1); как и при статистическом анализе фракционирования, моменты кривой распределения являются более надежной характеристикой, чем сама кривая). Для более прямого сопоставления (3.1) с опытом по вычисленным $\alpha\beta$ и α были воспроизведены «теоретические» кривые распределения. На рис. 25 приведены экспериментальные и «теоретические» весовые МВР. Как видно, некоторая неточность допускается лишь при определении положения максимума, что, повторяем, мы склонны объяснить чисто экспериментальными погрешностями.

Из рассмотрения табл. 3.1 можно сделать следующие выводы.

1. Во всех случаях рекомбинация является доминирующим механизмом обрыва цепи. Эта особенность живых цепочек полистирола отличает его от большинства других виниловых полимеров и свидетельствует о малой активности стирольных макрорадикалов [14], которые неспособны к обрыву атома водорода (при диспропорционировании). Аналогичные заключения были сделаны в других работах [23, 109]. Необходимо, однако, уюмнать в связи с этим неверный вывод, который делает Гузман в работе [110]. Гузман установил для полистирола, полученного при радикальной полимеризации, МВР типа (3.1). Вместо того, однако, чтобы рассчитать моменты, Гузман произвел анализ восходящей и нисходящей ветви кривой и пришел к заключению, что низкомолекулярные фракции прекращают рост в основном диспропорционированием, а высокомолекулярные — рекомбинацией. Здесь причина принимается за следствие. Разумеется, молекулы, описываемые вторым (рекомбинационным) членом формулы (3.1), имеют M_n , вдвое больший ($2/\alpha$), чем молекулы, окончившие жизнь диспропорционированием или передачей цепи. Но вероятности того или иного типа обрыва совершенно не зависят от длины макрорадикала, определяясь исключительно химической структурой конечного активного звена.

2. С увеличением давления или температуры вероятность квазиномолекулярного обрыва возрастает.

3. Концентрация инициатора влияет, разумеется, на значения M_q , но практически не отражается на общем характере МВР. Кроме того, видно, что бирадикальный механизм иницирования ([23], стр. 85) при термической полимеризации не может иметь места, так как в противном случае (многократная рекомбинация, см. гл. 1) МВР должно было бы заметно отличаться от (3.1). Впрочем, в ряде случаев при термической полимеризации можно наблюдать аномальные МВР (стр. 134).

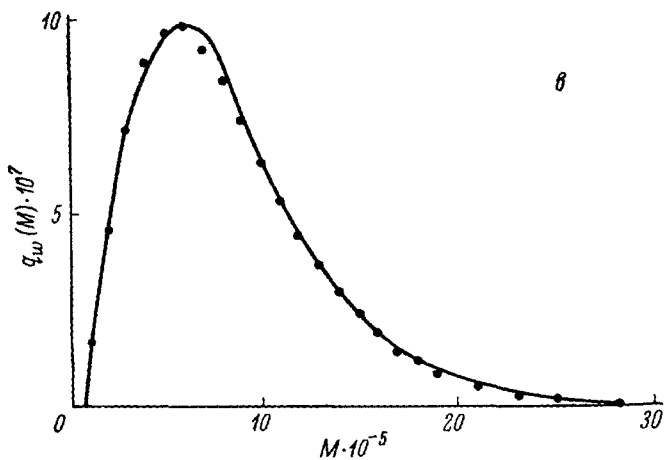
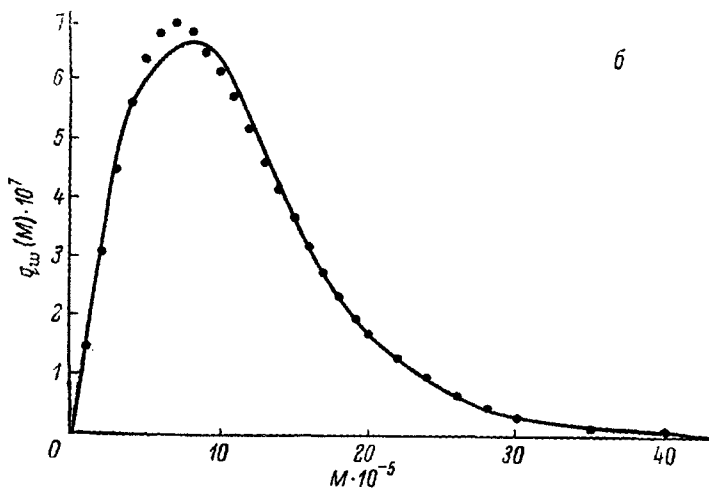
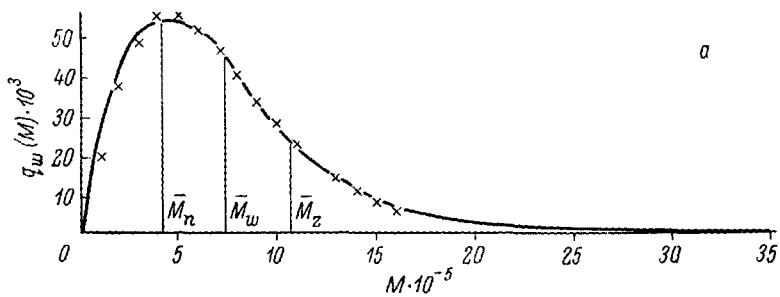


Рис. 25. Экспериментальные (сплошные линии) и «теоретические» (точки) МВР для трех образцов полистирола (табл. 3.1).
 а — ПС-6; б — ПС-7; в — ПС-13.

Влияние давления «в чистом виде» удобнее всего проследить в ряду ПС-12-И, ПС-13, ПС-17. Здесь параллельно с увеличением $\alpha\beta = p/1-p$ происходит значительное увеличение M_n (уменьшение α). В соответствии с принципом Ле Шателье повышение давления должно повышать скорость полимеризации, так как превращение мономера в полимер сопровождается уменьшением удельного объема. Иными словами, давление увеличивает константу скорости роста k_p . Сложнее вопрос о возможном влиянии давления на обрыв цепи. Мы должны здесь считаться с двумя возможными факторами. Рассмотрим сначала один из них, который не связан с активностью радикалов и сводится к увеличению вязкости системы. В этом случае, записав выражение для константы скорости обрыва цепи в обычной форме

$$k_t = C_t \exp(-U/kT), \quad (3.6)$$

мы должны сосредоточить все внимание на стерическом факторе C_t , определяющем частоту эффективных столкновений. Поскольку обрыв цепи является диффузионно-контролируемым процессом, C_t существенным образом зависит от макроскопического состояния системы. Как известно, вязкость большинства жидкостей при давлениях порядка нескольких тысяч атмосфер возрастает в несколько раз. В частности, вязкость толуола при 4000 атм. и 30° С увеличивается в 9 раз по сравнению с атмосферным давлением. По некоторым данным, вязкость стирола возрастает в этих же условиях еще больше (в 20—25 раз). Следовательно, подвижность всех компонентов системы снижается на порядок. На реакции роста цепи это не может отразиться, так как при малых ψ она не является диффузионно-контролируемой (растущий конец цепи все время окружен молекулами мономера). Но коэффициент диффузии макрорадикалов уменьшается во столько же раз, во сколько возрастает вязкость, и поэтому число столкновений резко уменьшается. На первый взгляд поэтому k_t должно убывать, вызывая дополнительное возрастание молекулярного веса.

При более внимательном рассмотрении, однако, положение оказывается таким же, как при столкновениях коротких и длинных макрорадикалов (§ 1 гл. 1). Когда мы говорим, что C_t зависит от числа *эффективных столкновений*, мы принимаем во внимание не только скорость сближения макрорадикалов (определяющую полное число столкновений), но и *длительность контакта* при столкновении, которая и определяет его эффективность, — молекулы не должны успеть разойтись до того, как произойдет акт обрыва цепи. В связи с уменьшением коэффициента диффузии средняя длительность контактов возрастает в той же пропорции, в какой уменьшается среднее число столкновений в единицу времени. Значит, C_t практически не должно меняться.

Таким образом, здесь удовлетворяются те же предположения, которыми руководствовался Флори, когда постулировал незави-

симость константы скорости обрыва цепи при радикальной полимеризации от молекулярного веса.

В результате можно прийти к заключению, что увеличение молекулярного веса с давлением не сопряжено с уменьшением k_t и обусловлено целиком возрастанием k_p . На это же указывают и прямые кинетические измерения [108], выявившие значительное увеличение валовой скорости полимеризации при высоких давлениях.

Второй из упоминавшихся факторов может быть связан с изменением активационного барьера U в (3.6) и увеличением активности макрорадикалов под прямым влиянием давления.

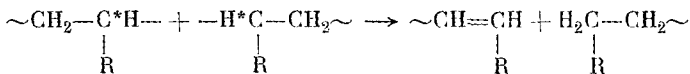
Выяснение этого вопроса удобно начать с рассмотрения влияния температуры на обрыв цепи и соответственно на характер МВР. Из табл. 3.1 видно, что повышение температуры, как и повышение давления, приводит к увеличению параметра p функции распределения (3.1), характеризующего вероятность квазимономолекулярного обрыва цепи.

До сих пор мы пользовались представлением об одной константе скорости; на самом же деле рекомбинация и диспропорционирование — разные реакции, характеризующиеся каждой своей энергией активации и своим стерическим фактором. Помечая одним штрихом величины, относящиеся к диспропорционированию, а двумя — к рекомбинации, мы можем записать

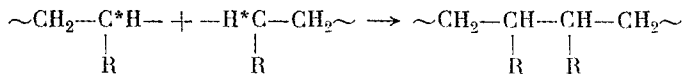
$$k_t = k_t' + k_t'' = C_t' e^{-U_t' / kT} + C_t'' e^{-U_t'' / kT}, \quad (3.7)$$

причем k_t' пропорционально p , а k_t'' пропорционально $2(1-p)$. (Множитель «2» напоминает о том факте, что относительное число $1-p$ мертвых макромолекул возникло в результате рекомбинации вдвое большего числа живых цепей).

Хорошо известно [14, 23], что диспропорционирование, протекающее с отрывом водорода:



требует значительно большей энергии активации, чем рекомбинация



По имеющимся данным [140], энергии активации рекомбинации близки к нулю и во всяком случае не превышают 0.3—0.4 ккал./моль, тогда как энергии активации диспропорционирования достигают значений порядка 4 ккал./моль. Поэтому константа скорости рекомбинации k_t'' почти не меняется с температурой, тогда как константа скорости диспропорционирования

с ростом температуры быстро растет. Соответственно и отношение этих констант

$$k_t'/k_t'' = \frac{C_t'}{C_t''} e^{-\Delta U_t/RT} \quad (3.8)$$

(где $\Delta U = U' - U''$), определяющее через фактор $p/1-p$ форму МВР, также быстро возрастает с ростом температуры. (Заметим, что собственный запас энергии макрорадикалов, т. е. их реакционная способность, не входит явным образом в выражения (3.7) и (3.8). При рассмотрении конкретных полимеризующихся систем следует помнить, что экспоненциальные множители в этих выражениях определяются энергетическим барьером реакции, а не реакционной способностью радикалов. Последняя должна учитываться предэкспоненциальными множителями).

Аналогичным образом сказываются на МВР и реакции передачи цепи, энергии активации которых также значительно выше энергии активации рекомбинации. В статистическом смысле эти реакции (кроме передачи цепи на полимер) также аналогичны диспропорционированию, соответствуя квазиномолекулярному обрыву цепи. Таким образом, повышение температуры должно вести к увеличению параметра p функции распределения (3.1) как за счет диспропорционирования, так и за счет передачи цепи на низкомолекулярные компоненты системы, в частности мономер.

Вернемся теперь к эффектам давления. С помощью одного дополнительного кинетического измерения легко установить, чем в этом случае обусловлен рост p .

Как мы уже говорили, полимер в ряде опытов готовился на радиоактивном динизе. Следовательно, каждая живая цепочка, характеризующаяся среднечисленным молекулярным весом $M_n^* = 1/a$, радиоактивна с одного конца.

Независимо от того, как цепочки заканчивают жизнь при отсутствии реакций передачи цепи, по радиоактивности раствора можно было бы определить численную концентрацию макромолекул n и соответственно M_n (ср. формулу (2.1)).

$$M_n = \frac{c}{n} N_A = N_A \frac{c}{Kvr}, \quad (3.9)$$

где r — удельная радиоактивность раствора весовой концентрации c ; K — находимый независимой калибровкой коэффициент пропорциональности между r и полным числом радиоактивных звеньев в 1 см³ раствора; v — среднее число таких звеньев, приходящееся на одну цепочку. При диспропорционировании, очевидно, $v=1$, а при рекомбинации $v=2$. Если M_n определен независимо, то

$$v = \frac{cN_A}{M_nKr}. \quad (3.10)$$

С другой стороны, величина ν должна быть связана с параметром p распределения (3.1), а именно

$$\nu = p + 2(1 - p) = 2 - p. \quad (3.11)$$

Поскольку из формул (3.3) следует, что

$$M_n = M_{q=1} = \frac{2 - p}{\alpha} = \frac{\nu}{\alpha}, \quad (3.12)$$

сопоставление значений ν , полученных прямыми определениями M_n и r (3.10) и путем анализа МВР (3.12), позволяет сразу решить вопрос о числе сосуществующих реакций обрыва цепи.

В самом деле, при передаче цепи на мономер в растворе появится дополнительно фракция нерадиоактивных цепочек (возникших в результате акта передачи и закончивших жизнь передачей цепи, диспропорционированием или рекомбинацией с такими же нерадиоактивными макрорадикалами). При одном лишь анализе МВР эти тонкости невозможно учесть, так как обе «фракции», характеризуемые множителями p и $1 - p$, будут содержать нерадиоактивные цепочки. Однако комбинация статистического анализа с измерением радиоактивности немедленно выявит расхождение экспериментально определенного значения r с вычисленным по формуле

$$r' = \frac{cN_A}{M_n K (2 - p)}. \quad (3.10^*)$$

Ясно, что $r < r'$. Чем больше разность $r' - r$, тем больше удельный вес реакций передачи цепи на мономер или нерадиоактивную примесь.

Для рассматриваемой системы было обнаружено несоответствие r и r' , или r и p , нараставшее с увеличением давления в значительно большей степени, чем при вариации температуры в пределах, указанных в табл. 3.1. Следовательно, при полимеризации стирола под высоким давлением возрастает скорость передачи цепи на мономер. (Заметим, что этот результат носит частный характер и не может автоматически распространяться на другие мономеры; см., например, [108]).

Трудно предположить, что в данном случае усиление передачи цепи на мономер связано с увеличением реакционной способности радикалов, так как изученная область давлений (до 4000 атм.) слишком мала, чтобы можно было ожидать существенную деформацию электронных оболочек.

Таким образом, статистический метод анализа в комбинации с одним дополнительным кинетическим измерением (в данном случае радиоактивности) позволяет довольно исчерпывающим образом проинтерпретировать влияние внешних факторов на реакции роста и обрыва цепи. Функция распределения (3.1), которую мы

вначале вывели из общих соображений, правильно описывает МВР на квазистационарной стадии полимеризации.

Выясним теперь, в самых общих чертах, как МВР типа (3.1) должно меняться со степенью конверсии. (Некоторые специальные аспекты этой проблемы рассмотрены также в работе [14], гл. VI).

§ 2. Изменение МВР со степенью конверсии

2.1. Общий принцип анализа. С увеличением степени конверсии ψ постепенно изменяются концентрации компонентов полимеризующей системы и меняется ее физическое состояние, что может отразиться на величинах основных кинетических констант. Все эти изменения приводят к тому, что отношение скоростей роста и обрыва цепи перестает быть постоянной величиной. В зависимости от того, как меняется с ψ параметр распределения, будет изменяться и МВР.

В соответствии с общими принципами, сформулированными в гл. 1, мы можем разбить весь диапазон ψ на бесконечно малые полимеризационные инкременты $d\psi$, имеющие смысл приращения образовавшегося полимера в весовых долях. Поскольку мгновенные распределения нормированы, весовая доля макромолекул молекулярного веса M , образовавшаяся в инкременте от ψ до $\psi + d\psi$, равна

$$\frac{\partial w(M)}{\partial M} d\psi = q_w(M) d\psi. \quad (3.13)$$

Соответственно полное МВР в диапазоне от 0 до ψ описывается интегралом вида

$$q_w(M, \psi) = \frac{1}{\psi} \int_0^{\psi} q_w(M, \alpha) d\psi; \quad (3.14)$$

в пределах каждого инкремента параметр распределения α мы считаем постоянным.

Задача сводится, таким образом, как уже говорилось в гл. 1, к выяснению зависимости α от ψ . В самом общем виде она может быть записана в форме

$$\alpha = \frac{k_t [P^*]^2 + \{\sum k_{tr}^{(i)} [R_i]\} [P^*]}{k_p [P^*] [m] m_0} = \frac{k_t [P^*] + \{\sum k_{tr}^{(i)} [R_i]\}}{k_p [m] m_0}, \quad (3.15)$$

где $[R_i]$ — концентрации «гасителей» или компонентов, участвующих в передаче цепи. Это уравнение позволяет проанализировать изменения МВР с ψ по аналогии с тем, как в предыдущем параграфе мы исследовали зависимость $q_n(M)$ от внешних факторов.

Заметим, что общий анализ зависимости МВР от ψ достаточно затруднителен и требует применения методов машинной математики [32]. Экспериментально этот вопрос надежным образом не исследовался, если не считать очень старых работ Шульца [111], а также исследований [112—113], где производились измерения M_n при различных ψ (см. также [14], гл. VI).

Рассмотрим несложный статистический метод, с помощью которого, как нам кажется, вся проблема может быть достаточно подробно исследована. Прежде всего мы постулируем, что для живых цепей реализуется лемма, так что МВР описывается распределением (3.1). Ограничимся простейшим случаем с $p=1$ (распределение Флори); из дальнейшего будет видно, что обобщение результата на любое значение $0 \leq p \leq 1$ не связано с принципиальными затруднениями. Так как в этом случае

$$q_w(M) = \alpha^2 M e^{-\alpha M},$$

то

$$q_w(M, \psi) = \frac{1}{\psi} \int_0^\psi \alpha^2 M e^{-\alpha M} d\psi.$$

Нам нужно теперь выяснить зависимость α от ψ . Укажем прежде всего, что если α — монотонная функция ψ , то с помощью замены переменных $\alpha M = z$ и теоремы о среднем значении $q_w(M, \psi)$ удастся свести к табличному интегралу

$$q_w(M, \psi) = \frac{1}{\psi} \frac{1}{M^2} \int_{z(0)}^{z(\psi)} \frac{z^2 e^{-z} dz}{\left(\frac{d\alpha}{d\psi}\right)} = \left\langle \left(\frac{d\alpha}{d\psi}\right)^{-1} \right\rangle \frac{1}{\psi} \frac{1}{M^2} \int_{z(0)}^{z(\psi)} z^2 e^{-z} dz,$$

где $\left\langle \left(\frac{d\alpha}{d\psi}\right)^{-1} \right\rangle$ — среднее значение $\left(\frac{d\alpha}{d\psi}\right)^{-1}$ в интервале от 0 до ψ .

Произведя интегрирование, получим

$$q_w(M, \psi) = \left\langle \left(\frac{d\alpha}{d\psi}\right)^{-1} \right\rangle \frac{1}{\psi M^2} \{ \alpha_0^2 M^2 e^{-\alpha_0 M} - \alpha^2(\psi) M^2 e^{-\alpha(\psi) M} + \\ + 2 [e^{-\alpha_0 M} (\alpha_0 M + 1) - e^{-\alpha(\psi) M} (\alpha(\psi) M + 1)] \}, \quad (3.16)$$

где α_0 соответствует $\psi = 0$. Это положительная функция M при любом знаке $da/d\psi$. Если производная $da/d\psi$ меняет знак в диапазоне от 0 до ψ , приходится включить ее в интеграл формулы (3.14) в виде некоторой функции z , определяемой на опыте. Для этого достаточно измерить M_w или M_n в функции от ψ , поскольку для мгновенной функции распределения (3.13) $M_w = \frac{2}{\alpha}$ и $M_n = \frac{1}{\alpha}$.

Последним обстоятельством мы можем воспользоваться и для того, чтобы в общем виде предсказать характер изменения МВР с ψ . В силу аналогии инкремента $d\psi$ и дифференциальной весовой доли $d\omega$ (§ 2 гл. 1) при любой степени конверсии и $d\alpha/d\psi \neq 0$

$$\left. \begin{aligned} M_w(\psi) &= \frac{\int_0^\psi M_w d\psi}{\psi} = \frac{2}{\psi} \int_0^\psi \frac{d\psi}{\alpha(\psi)}, \\ M_n(\psi) &= \frac{\psi}{\int_0^\psi \frac{d\psi}{M_n}} = \frac{\psi}{\int_0^\psi \alpha(\psi) d\psi}. \end{aligned} \right\} \quad (3.17)$$

Следовательно,

$$\frac{M_w(\psi)}{M_n(\psi)} = \frac{2}{\psi^2} \int_0^\psi \frac{d\psi}{\alpha(\psi)} \times \int_0^\psi \alpha(\psi) d\psi. \quad (3.18)$$

Легко убедиться, что если α — монотонная функция ψ , то всегда (это следует из общих принципов усреднения)

$$\frac{M_w(\psi)}{M_n(\psi)} > 2 \quad (3.19)$$

независимо от того, положительна или отрицательна производная $d\alpha/d\psi$. Это вполне естественный результат — полное распределение можно рассматривать как сумму мгновенных, смещенных друг относительно друга по оси M . Как происходит смещение во времени, никакой роли не играет. Таким образом, если только α — монотонная функция ψ , то статистическая ширина распределения возрастает со степенью конверсии.

2.2. Изменение МВР вследствие исчерпания мономера, инициатора или модификатора. Общий вывод (3.19) непосредственно приложим к случаям, когда монотонное изменение α обусловлено только изменением концентраций компонентов полимеризующейся системы, а кинетические константы остаются неизменными. Рассмотрим в качестве примера простейший случай, когда передача цепи не имеет места, т. е. $k_{tr}^{(i)}$ или $[R_i] = 0$ и

$$\alpha = \frac{k_t [P^*]}{k_p [m] m_0}. \quad (3.15^*)$$

При постоянстве k_t и k_p уменьшение α может быть обусловлено постепенным исчерпанием активных центров. В предель-

ном случае, когда $\frac{d[P^*]}{d\psi} \gg \frac{d[m]}{d\psi}$, можно положить $[m] = \text{const}$ и $\alpha \approx \alpha_0(1 - \psi)$. Это дает

$$\left. \begin{aligned} M_w(\psi) &= \frac{1}{\psi} \frac{2}{\alpha_0} \ln(1 - \psi)^{-1}, \\ M_n(\psi) &= \frac{1}{\alpha_0} \left(1 - \frac{\psi}{2}\right), \\ \frac{M_w}{M_n}(\psi) &= 2 \frac{\ln(1 - \psi)^{-1} \left(1 - \frac{\psi}{2}\right)}{\psi} > 2. \end{aligned} \right\} \quad (3.19^*)$$

При $\psi = 1$ это отношение становится равным бесконечности. Следовательно, функция распределения будет характеризоваться образованием высокомолекулярного хвоста и смазыванием максимума (напомним, что $M_w/M_n = \infty$ соответствует экспоненциальному распределению порядка -1 , т. е. $q_n(M) = \alpha e^{-\alpha M}$).

Наоборот, при $\frac{d[m]}{d\psi} \gg \frac{d[P^*]}{d\psi}$ можно положить, что происходит исчерпание мономера при постоянной концентрации растущих цепей; тогда α монотонно возрастает с ψ по закону $\alpha = \alpha_0/(1 - \psi)$. При этом

$$\left. \begin{aligned} M_w(\psi) &= \frac{2}{\alpha_0} \left(1 - \frac{\psi}{2}\right), \\ M_n(\psi) &= \frac{\psi}{\alpha_0} / \ln(1 - \psi)^{-1}, \end{aligned} \right\} \quad (3.19^{**})$$

т. е. снова

$$\frac{M_w}{M_n}(\psi) = 2 \ln(1 - \psi)^{-1} \left(1 - \frac{\psi}{2}\right) / \psi.$$

Этот частный результат наряду с общим результатом (3.19) показывает, что монотонное изменение α с ψ обязательно приводит к расширению МВР, а значит к понижению его порядка. Таким образом, если в начальный период полимеризации функция $q_n(M)$ имела максимум, он может исчезнуть просто в результате постепенного изменения параметра распределения с ψ .

Рассмотрим теперь другой случай, когда α тоже изменяется монотонно, однако наряду с диспропорционированием возможны рекомбинация и передача цепи на посторонний модификатор.

В этом случае МВР должно описываться формулой (3.1) и оказывается возможным несколько иной метод анализа. Статистическая ширина мгновенного распределения однозначно определяется параметром $\alpha\beta = \frac{p}{1-p}$. Мгновенная скорость обрыва цепей равна

$$r_t = [P^*]^2 (k'_t + k''_t) + k_{tr} [P^*] [X], \quad (3.20)$$

где k'_t и k''_t , как и раньше, — константы скорости реакции диспропорционирования и рекомбинации соответственно; $[X]$ — концентрация модификатора (начальная концентрация $[X_0]$). Формула (3.20) определяет «кинетическую» скорость обрыва, т. е. *число живых цепей, прекращающих рост в единицу времени*. нас, однако, интересует статистический параметр p . Для этого мы должны знать *число мертвых цепей p_t , возникающих в единицу времени*. Так как при рекомбинации одна мертвая цепь получается из двух живых, p_t несколько отличается от r_t :

$$p_t = [P^*] \left(k'_t + \frac{1}{2} k''_t \right) + k_{tr} [P^*] [X]. \quad (3.20^*)$$

Соответственно p — молярная дробь цепей, возникших в результате квазимономолекулярного обрыва, — определится как

$$p = \frac{[P^*] k'_t + k_{tr} [X]}{[P^*] \left(k'_t + \frac{1}{2} k''_t \right) + k_{tr} [X]} \quad (3.21)$$

или

$$\alpha\beta = \frac{p}{1-p} = 2 \frac{[P^*] k'_t + k_{tr} [X]}{[P^*] k''_t}. \quad (3.22)$$

Как мы уже видели, этот параметр является прямой мерой статистической ширины распределения (3.1). При $p=1$ распределение не имеет максимума. При $p=0$ (чистая рекомбинация) положение максимума совпадает с M_n . Впервые максимум появляется при $p \leq 0.5$, т. е. $\alpha\beta \leq 1$. Следовательно, изменение характера мгновенных распределений $q_n(M, \psi)$ с ψ определится изменением концентраций $[P^*]$ и $[X]$. (Обращаем внимание, что концентрация мономера не входит в выражение для $\alpha\beta$). Перепишем (3.22) в виде

$$\alpha\beta = 2 \left(\frac{k'_t}{k''_t} + x \frac{k_{tr}}{k''_t} \right), \quad (3.22^*)$$

где $x = [X]/[P^*]$. Очевидно,

$$\frac{d}{d\psi} (\alpha\beta) = \frac{\partial}{\partial x} (\alpha\beta) \frac{dx}{d\psi} = 2 \frac{k_{tr}}{k''_t} \frac{dx}{d\psi}. \quad (3.23)$$

Следовательно, если модификатор исчерпывается быстрее, чем число активных центров (а, по-видимому, именно так и происходит), т. е. если $dx/d\psi < 0$, мгновенные распределения сужаются, стремясь, в пределе, к функции, характеризуемой величиной $\frac{p}{1-p} = 2k'_t/k''_t$.

Этой тенденции к сужению МВР противодействует тенденция к расширению, обусловленная изменением параметра α с ψ . Чтобы решить вопрос об изменении МВР с ψ в общем виде, мы можем вернуться к оценке по отношению $M_w(\psi)/M_n(\psi)$ (по аналогии с (3.18)). В нашем случае для мгновенных средних весов M_n и M_w имеем

$$\left. \begin{aligned} M_n &\equiv M_{q=1} = \frac{1}{\alpha} \frac{2 + \alpha\beta}{1 + \alpha\beta}, \\ M_w &\equiv M_{q=2} = \frac{2}{\alpha} \frac{3 + \alpha\beta}{2 + \alpha\beta}. \end{aligned} \right\}$$

Соответственно (ср. (3.17))

$$\left. \begin{aligned} M_w(\psi) &= \frac{2}{\psi} \int_0^\psi \frac{[3 + \alpha\beta(\psi)] d\psi}{\alpha(\psi) [2 + \alpha\beta(\psi)]}, \\ M_n(\psi) &= \frac{\psi}{\int_0^\psi \frac{\alpha(\psi) [1 + \alpha\beta(\psi)] d\psi}{[2 + \alpha\beta(\psi)]}}, \end{aligned} \right\} \quad (3.24)$$

т. е.

$$\frac{M_w(\psi)}{M_n(\psi)} = \frac{2}{\psi^2} \frac{\int_0^\psi \frac{[3 + \alpha\beta(\psi)] d\psi}{\alpha(\psi) [2 + \alpha\beta(\psi)]}}{\left(\int_0^\psi \frac{\alpha(\psi) [1 + \alpha\beta(\psi)] d\psi}{[2 + \alpha\beta(\psi)]} \right)^{-1}}. \quad (3.24^*)$$

Задаваясь различными формами зависимости α и $\alpha\beta$ от ψ , можно без труда свести интегралы в (3.24*) к табличным. Однако даже в простейшем случае, когда α и $\alpha\beta$ — линейные убывающие функции ψ , получаются довольно громоздкие выражения, неудобные для наглядных иллюстраций. Поэтому лучше, хотя и менее строго, дважды воспользоваться теоремой о среднем значении. Легко убедиться, что приложение ее к (3.24*) дает

$$\frac{M_w(\psi)}{M_n(\psi)} = 2 \langle \alpha \rangle \left\langle \frac{1}{\alpha} \right\rangle \left\{ 1 - \left\langle \frac{1}{2 + \alpha\beta} \right\rangle^2 \right\}, \quad (3.25)$$

где скобки $\langle \rangle$ означают усреднение соответствующих величин в диапазоне от 0 до ψ . Как следует из общих принципов усреднения (ср. неравенство (3.19)), $\langle \alpha \rangle \left\langle \frac{1}{\alpha} \right\rangle > 1$. Напротив, выражение в фигурных скобках меньше единицы. Таким образом

из (3.24) следует, что если $\alpha\beta$ убывает с ψ , т. е. $\left\langle \frac{1}{2 + \alpha\beta} \right\rangle < \left\langle \frac{1}{2 + (\alpha\beta)_0} \right\rangle$, возможно незначительное сужение МВР в ходе полимеризации.

Условием этого сужения будет

$$\langle \alpha \rangle \left\langle \frac{1}{\alpha} \right\rangle \left\{ 1 - \left\langle \frac{1}{2 + \alpha\beta} \right\rangle^2 \right\} < 1. \quad (3.25^*)$$

Предлагаем читателю для упрощения рассмотреть простейший вариант, когда $k_t' = 0$, а α и $\alpha\beta$ изменяются только в результате исчерпания модификатора, а последний в свою очередь убывает с ψ по закону $[X] = [X_0](1 + a\psi)$ с $a > 1$.

При этом мгновенное распределение первоначального вида (3.1) при $\psi = \frac{1}{a}$ становится рекомбинационным. При таком варианте нарушается принцип монотонных изменений α и $\alpha\beta$ и должен появиться максимум, которого раньше не было. В общем случае появление максимума возможно при условии

$$\langle \alpha \rangle \left\langle \frac{1}{\alpha} \right\rangle \left\{ 1 - \left\langle \frac{1}{2 + \alpha\beta} \right\rangle^2 \right\} \leq \frac{8}{9}. \quad (3.25^{**})$$

Совершенно аналогичным образом может быть рассмотрен вопрос об изменении МВР в результате постепенного исчерпания примеси — гасителя свободных радикалов. Со сходными проблемами мы столкнемся при рассмотрении некоторых случаев неравновесной полимеризации (гл. 5 и 6).

Мы хотели бы подчеркнуть, что предсказания о характере изменений МВР с ψ нам удалось сделать на основе самых общих соображений, не прибегая ни к какому численному интегрированию. В работе [32] получены аналогичные результаты, но значительно более сложным путем.

В заключение заметим, что если параметр распределения α не есть монотонная функция ψ , можно исследуемый диапазон ψ разбить на интервалы, где $d\alpha/d\psi$ не меняет знака, и в пределах каждого такого интервала рассчитать $q_w(M)$. Разумеется, во всех случаях рекомендуемый метод анализа предполагает экспериментальные измерения M_w или M_n в функции от ψ .

2.3. Изменения условий полимеризации при высоких степенях конверсии. Вернемся к общему выражению (3.15). Имеющийся опыт [14, 23] показывает, что при виниловой полимеризации, как правило, до степеней конверсии 60—70% M_n почти не меняется, хотя при этом происходят значительные изменения физического состояния системы и из текучей жидкости она превращается в вязкий гель. Увеличение вязкости на несколько порядков, казалось бы, должно прямым образом влиять на все диффузионно-

контролируемые элементарные реакции. В первую очередь это относится к реакции обрыва цепи. Концентрированный раствор полимера в собственном мономере можно представить себе в виде флуктуационной аморфной сетки с ограниченными временами жизни контактов. Вплоть до какого-то критического значения вязкости наличие этой сетки практически не отражается на подвижности мономерных молекул, но даже если иммобилизация мономера в сетке и происходила бы, это не отразилось бы на реакции роста, которая при больших $[m]$ не является диффузионно управляемой. Напротив, подвижность макрорадикалов должна резко падать. Мы уже убедились, однако, что влияние вязкости на бимолекулярные реакции макрорадикалов в значительной мере иллюзорно, ибо уменьшение общего числа столкновений компенсируется увеличением относительного числа эффективных столкновений.

Имеется еще один фактор, компенсирующий ограничение подвижности цепей, — их свободные концы обладают повышенной по сравнению с остальной цепочкой подвижностью. В работе [114], где произведен тщательный анализ этого вопроса, показано, что в бимолекулярной реакции обрыва кинетической цепи определяющей k_t ступенью является не сближение центров тяжести растущих макромолекул (процесс, непосредственно зависящий от макроскопической вязкости системы), а сегментальная диффузия активных концов цепочек. (Заметим, что если коэффициент сегментальной диффузии зависит от M , то и k_t может зависеть от M . В названной работе показано, однако, что если такой эффект и имеет место, то лишь при очень малых M , поэтому на МВР он практически не отражается).

Таким образом, не следует ожидать катастрофического изменения k_t с увеличением вязкости. Поэтому до тех пор, пока уменьшение $[P^*]$ и k_t (т. е. r_t) более или менее компенсируется уменьшением r_p , обусловленным убылью мономера, параметры α и $\sigma\beta = p/1 - p$ в такой системе будут лишь слабо меняться с ψ . Именно по этой причине при нормально протекающей виниловой или диеновой полимеризации ни M_n , ни само МВР практически не меняются до ψ порядка нескольких десятков (60—70) процентов.

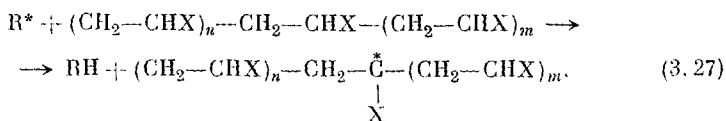
Все эти рассуждения перестают быть верными, если полимер плохо растворим в своем мономере. При этом уже на сравнительно ранних стадиях полимеризации возникает так называемый гель-эффект, приводящий к резкому возрастанию глобальной скорости полимеризации и увеличению M_n . Гель-эффект обусловлен не только и не столько увеличением вязкости (откуда он и получил свое первоначальное название), сколько падением k_t из-за малой доступности активных концов цепочек, «замурованных» в недрах сильно свернутых клубков или в сравнительно жестком геле. Ниже мы покажем, что гель-эффект можно трактовать как быстрый переход от гомо- к гетерофазной полимеризации.

Таким образом, монотонное возрастание вязкости с ψ не может вызвать существенных изменений МВР, и проведенный в предыдущем параграфе анализ, позволяющий учесть одновременно влияние η и изменения концентраций на параметры α и $(\alpha\beta)$, вполне приложим к сравнительно поздним стадиям полимеризации. Из этого анализа следует, что модальность весового распределения $q_w(M)$ не может меняться, хотя ширина и изменяется. Во всяком случае из анализа изменений МВР никак не вытекает появление спутанных максимумов, нередко наблюдаемых на опыте при высоких ψ . Следовательно, не вязкость, а какой-то другой фактор играет решающую роль при изменении условий полимеризации. Мы склонны полагать, что этим фактором является инверсия диффузионного контроля в реакциях роста, обрыва и особенно передачи цепи. Эта инверсия в свою очередь вызывает значительное изменение соотношения между параметрами r_t и ρ_t , характеризующими соответственно скорости исчезновения живых и накопления мертвых цепей. Подобная инверсия должна происходить при глубоких конверсиях, когда реакция роста цепи становится диффузионно контролируемой и резко изменяется баланс между скоростями r_t и r_{tr} , описываемыми членами $k_t[P^*]$ и $\sum k_{tr}^{(i)}[R_i]$ в числителе формулы (3.15) для α . В особенности это изменение баланса сказывается на передаче цепи на полимер. Действительно, с увеличением ψ происходит непрерывное накопление полимера, полная концентрация которого $[P]$ включает и стационарную концентрацию живых цепей $[P^*]$. Каждое звено в принципе может стать объектом атаки со стороны свободного радикала. Если $i=1$ и $[R] \equiv [P]$, то легко видеть, что вероятность передачи цепи на полимер линейно возрастает с ψ :

$$\alpha = \frac{k_t [P^*] + k_{tr} [P]}{k_p [m] m_0} \quad (3.26)$$

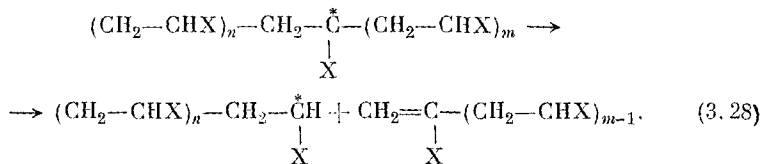
Эта вероятность дополнительно возрастает вследствие малой доступности мономера. Из трех возможных актов — роста, обрыва или переноса цепи — последний становится более вероятным из-за преобладания мертвых звеньев. Строго говоря, вместо $[P]$ в (3.26) следует поставить $[m_0 - m]$ — концентрацию заполимеризовавшегося мономера. Мы можем сказать поэтому, что в то время как реакция роста цепи становится диффузионно контролируемой, реакция передачи цепи на полимер перестает быть диффузионно контролируемой. (В этом и состоит инверсия диффузионного контроля). Пока количество мономера достаточно, такая передача цепи приводит к появлению разветвленных цепей. Это обстоятельство уже само по себе приводит к изменению структуры полимера и значительным изменениям МВР. Но если мономера мало, дополнительно разыгрывается целый ряд вторичных реакций, к краткому рассмотрению которых мы сейчас перейдем.

2.4. Изменение МВР при глубоких конверсиях и вторичные реакции. Впервые понятие «вторичные реакции» мы ввели в работе [56]; оно нуждается в некотором уточнении. Как видно из предшествующего изложения, первичным актом в любой вторичной реакции является передача цепи на полимер, например



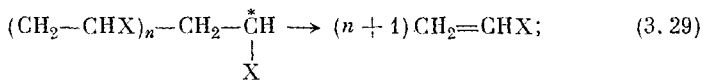
Здесь звездочкой помечен свободный радикал; X — любой заместитель в виниловом мономере. Обычно рост новой ветви на звене $-CH_2-\overset{*}{C}X-$ в результате передачи цепи также считают вторичной реакцией. Следует, однако, помнить, что она в ряде процессов может играть равноправную роль с реакциями роста и обрыва цепи с самого начала полимеризации, а растущие ветви, как мы видели в гл. 1, статистически эквивалентны исходным живым цепочкам. Поэтому вторичной реакцией следует называть такую, в которой участвует активированная цепочка типа (3.27) при невозможности нормального прорастания ветви на ее активированном звене. (Уже в силу этого определения ясно, что вторичные реакции разыгрываются лишь при высоких ψ).

Характер вторичной реакции определится дальнейшей судьбой активной цепочки. Прежде всего она может распасться по схеме



В свою очередь активный осколок может:

а) деполимеризоваться по цепному механизму



б) передать активность другой цепочке;

с) рекомбинировать с другим таким же осколком или первичной живой цепью;

д) диспропорционировать с другим осколком или первичной растущей цепочкой;

е) возобновить нормальный рост.

Следует сразу же подчеркнуть, что в действительности вероятности указанных реакций сильно различаются. В частности,

реакция типа «а» наблюдалась лишь для полимеров метакрилового ряда при довольно высоких температурах, превосходящих нормальные температуры полимеризации (она изучалась на полиметилметакрилате и его сополимерах [132]). Поэтому даже в системах, где реакция «а» принципиально возможна, удельный вес ее в общем балансе вторичных реакций должен быть невелик. При реакции типа «b», сопровождающейся вероятнее всего новым распадом типа (3. 28), снова возникает два осколка. Поэтому цепочка реакций типа «b» должна вести к увеличению числа макромолекул в системе и, следовательно, к уменьшению M_n . Значит, вторичные реакции, начинающиеся с (3. 28) и развивающиеся далее по механизмам «b» или «d», можно объединить в общий класс *реакций деструкции*. Сама по себе реакция (3. 28) еще не может быть названа реакцией деструкции.

При реакциях типа «а» и «е» (которые надо рассматривать совместно) или «с» происходит перетасовка мономерных звеньев или целых осколков между различными макромолекулами. Эти реакции можно объединить под названием реакций межцепного обмена.

Однако активированная цепочка (3. 27) может и не распадаться, а рекомбинировать с такой же цепочкой или с первичным макро-радикалом. Можно представить себе также процесс, при котором две близко расположенные цепочки с активными промежуточными звеньями сшиваются короткой перемычкой (две ветви начинают расти навстречу друг другу и рекомбинируют). Вероятность таких реакций зависит от склонности макро-радикалов кончать жизнь рекомбинацией и должна существенно возрасти при полимеризации мономеров диенового ряда, в тем большей степени, чем больше цепочка содержит 1—2-звеньев. Реакции этого типа представляют третий класс вторичных реакций, который условно можно назвать реакциями поперечного связывания (условно — поскольку сюда же относятся все рекомбинации промежуточных звеньев с концевыми, приводящие к обычным разветвлениям).

В работе [56] была предпринята попытка рассмотреть влияние вторичных реакций на МВР, однако сейчас нам представляется, что эта проблема не поддается строгому анализу. Деструкция и межцепной обмен понижают M_w , но, принимая во внимание лемму, не должны менять характер МВР. Поперечное связывание должно приводить к образованию разветвленных фракций с удвоенным, утроенным и т. д. среднечисленным молекулярным весом. Как и при обычных разветвлениях (гл. 4), в МВР при этом не должно появляться новых максимумов. Не исключено, однако, что такие сателлитные максимумы в принципе могут быть наблюдаемы на седиментационных диаграммах или на графиках $q_w([\eta])$, так как экспоненты в формулах $s = K_n M^{1-b}$ и $[\eta] = K_n M^a$ могут существенно различаться для линейных и разветвленных фракций.

С другой стороны, если до $\psi=60-70\%$ а практически не меняется, мы можем принять, что полное МВР записывается в форме

$$q_w(M, \psi) = \frac{1}{\psi_2} \left\{ \psi_1 q_w(M, \alpha_0) + \int_{\psi_1}^{\psi_2} q_w[M, \alpha(\psi)] d\psi \right\} \quad (3.30)$$

с $\psi_1 \approx 0.6-0.7$. Вторичные реакции, начинающиеся одновременно с резким изменением $\alpha(\psi)$, разыгрываются в диапазоне $\psi_1-\psi_2$ (при ψ_2 полимеризация прекращается). Из-за существенно новых условий полимеризации второе распределение в (3.30) в принципе может иметь отдельный максимум, но нельзя предсказать в общем виде, разрешатся ли два максимума $q_w(M, \psi)$ или нет.

Поэтому возможную мультимодальность МВР при высоких ψ следует приписывать не вторичным реакциям, а просто резкому изменению условий полимеризации начиная с некоторой степени конверсий (ср. § 3). Вторичные реакции являются лишь другим следствием этого изменения условий полимеризации, хотя и могут в принципе оказать некоторое влияние на характер интеграла в формуле (3.30).

Мультимодальные МВР при 100%-х конверсиях наблюдали Грален и Лагермальм [115] и ряд других авторов. В работе [56] мы также наблюдали мультимодальные распределения с «гребнем» в низкомолекулярной части для некоторых образцов полистирола, полученных термической полимеризацией при очень малых ψ .

Ошибочная интерпретация этих результатов и привела нас к заключениям о прямом эффекте вторичных реакций на МВР и о возможности их протекания при малых ψ . На старых ошибках можно было бы не останавливаться, если бы возникновение сателлитных максимумов при очень малых ψ не представляло вполне самостоятельный интерес; к тому же правильная интерпретация этих результатов имеет прямое отношение к вопросам, рассматриваемым в этом и следующем параграфах. Кроме того, и сама ошибка довольно поучительна; она показывает, с какой осторожностью надо относиться к анализу мультимодальных МВР.

На рис. 26 приведена одна из таких мультимодальных кривых $q_w(s)$. (Условия опыта: $\psi=1.85\%$, $t^\circ=30^\circ\text{C}$, $M_m \approx 2 \cdot 10^6$; общее время полимеризации — несколько суток). Возникновение низкомолекулярного «гребня» можно объяснить наличием в мономере небольшого числа примесей различной гасящей активности. При $\sigma \neq 0$ или более высоких температурах или давлениях количество образующихся первичных радикалов практически достаточно, чтобы сразу инактивировать все примеси, после чего процесс развивается нормально. Здесь же первичных радикалов было так мало, что на первой стадии процесса, по-видимому, происходил в основном обрыв растущих цепочек на примесях, а

так как сама степень конверсии была очень мала, то оказалось возможным наблюдать обусловленный этой стадией реакции низкомолекулярный «гребень». При $\psi \approx 10\%$ мы бы его просто не заметили. (По такой же причине маловероятно обнаружение

$\int_{\psi_1}^{\psi_2} g_w[M, \alpha(\psi)] d\psi$ из формулы (3.30) «на фоне» $\psi_1 g_w(M, \alpha_0)$, если $\psi_1 \gg (\psi_2 - \psi_1)$). Напротив, при $\psi \sim 0.2\%$ мы, вероятно, обнаружили бы только этот гребень. Таким образом, благодаря специ-

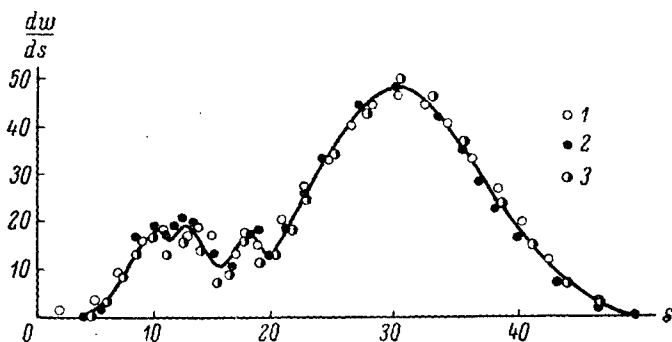


Рис. 26. Ненормированное распределение седиментационных коэффициентов для образца термически полимеризованного полистирола (ПС-15). Растворитель метилэтилкетон.

1 — 1200 сек.; 2 — 1505 сек.; 3 — 1805 сек.

фическим условиям полимеризации в этом опыте удалось зафиксировать неравновесное предстационарное МВР.

Вернемся к вторичным реакциям. Анализ физических условий при больших ψ показывает, что на заключительной стадии радикальной полимеризации неминуемо возрастает число разветвленных молекул как в результате обычного роста ветвей, так и вследствие реакций поперечного связывания. Это полностью согласуется с результатами исследований промышленных полимеров и с более тонкими исследованиями, специально проведенными, например в работах [116, 117], где было установлено, что при высоких ψ разветвленность нарастает пропорционально M фракций. Заметим еще, что при полимеризации в растворе вероятность вторичных реакций несколько повышается вследствие понижения концентрации мономера.

Поскольку из предшествующего изложения следует, что вторичные реакции лишь косвенным образом влияют на МВР, мы ограничимся приведенными сведениями о них, отослав читателя за подробностями к обзору [46]. Здесь укажем лишь, что из сопо-

ставления существующих экспериментальных данных можно сделать следующие выводы.

1. Реакции межцепного обмена в отсутствие мономера столь же вероятны, как реакции передачи цепи на полимер с последующим ростом боковых ветвей в присутствии мономера. Межцепной обмен, как и деструкция, не влияет ощутимым образом на характер МВР.

2. Реакции поперечного связывания разыгрываются преимущественно при полимеризации диенов, особенно при наличии внешних двойных связей, и протекают в соответствующих системах со значительно большей вероятностью, чем межцепной обмен. В виниловых системах поперечное связывание в результате непосредственной «рекомбинации серединами», по-видимому, очень маловероятно, причем это относится именно к поздней стадии полимеризации. При умеренных степенях конверсии в условиях, когда возможна передача цепи на полимер, поперечное связывание может осуществляться при рекомбинации боковых ветвей. Эта реакция должна приводить к появлению микрогеля, что иногда наблюдается [118]. Мы еще вернемся к этому вопросу в гл. 4.

В отличие от реакций деструкции и межцепного обмена реакция поперечного связывания, по какому бы механизму она ни проходила, должна прямым образом влиять на МВР. Этот эффект должен состоять в возникновении высокомолекулярного хвоста по аналогии с тем, как это происходит при многократных разветвлениях (§ 2 гл. 4). Однако представляется весьма сомнительным, чтобы эти реакции могли вызвать мультимодальность МВР в силу соображений, изложенных выше.

§ 3. Зависимость МВР от режима полимеризации

Мы специально посвятили § 2 своего рода «отклонениям от нормы», так как ненарушенная полимеризация виниловых мономеров изучена сегодня настолько досконально, что трудно здесь сказать что-либо существенно новое.

Отметим поэтому лишь, что несложное распределение (3.1), по нашему мнению, наиболее общим образом описывает любую ненарушенную радикальную полимеризацию в условиях квазистационарности. Изменение МВР со степенью конверсии ψ проще всего может быть исследовано посредством анализа изменений параметров α и $\alpha\beta$ с ψ примерно так, как это описано в § 2.

Распределением (3.1), как правило, можно охарактеризовать при не слишком высоких ψ любой виниловый полимер, полученный радикальной полимеризацией в лабораторных условиях.

Аномалии, возникающие при высоких ψ , обычно связаны либо с нарушением стационарности, либо с нарушением гомофазности, причем, как правило, оба эти нарушения взаимосвязаны.

Утрата гомофазности, как будет показано в гл. 6, является главной причиной появления мультимодальных МВР. Мы уже упоминали, что гетерофазная полимеризация характеризуется наличием нескольких областей, в которых цепочки растут и обрываются с различными скоростями. Но статистически эквивалентным такому процессу будет другой, когда в ходе полимеризации имеется несколько периодов, каждому из которых присущи свои скорости инициирования, роста и обрыва цепей. (Именно на этом основании мы допустили выше (3.30) принципиальную возможность появления сателлитного максимума или максимумов при

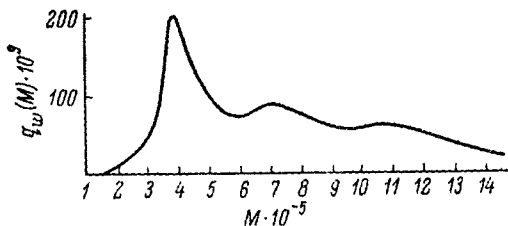


Рис. 27. МВР образца поли-(паратретичного бутилфенил)-метакрилата (ПБФМ) при ступенчатом подъеме температуры.

высоких ψ). Например, при нескольких последовательных подъемах температуры весь процесс распадается на несколько стационарных субпроцессов, разделенных краткими периодами нестационарности; более того, по отношению к данному субпроцессу предшествующий может рассматриваться как предстационарный. В § 2 мы уже видели, что при этом получается (полистирол ПС-15, рис. 26). В этом примере предстационарный период был растянут во времени, вероятно из-за наличия ряда активных примесей, а зафиксировать его удалось, так как ψ была весьма мала.

Аналогичная ситуация может возникнуть и при ступенчатом подъеме температуры, когда диапазоны ψ , соответствующие последовательным квазистационарным периодам, одного порядка. При исследовании полимеризации паратретичного бутилфенилметакрилата (ПБФМ) мы получили для одного из образцов тримодальное МВР, изображенное на рис. 27 [119]. Мы были склонны в то время (1956 г.) объяснять этот результат вторичными реакциями. Однако гораздо естественнее он объясняется тем обстоятельством, что для повышения ψ в процессе полимеризации дважды повышалась температура — с 70 до 80° С при $\psi = 79.2\%$ и с 80 до 100° при $\psi = 85\%$. На рис. 28 видно, что каждый раз при подъеме температуры имел место своего рода «всплеск» скорости. Следовательно, процесс действительно складывался из трех субпро-

цессов; с этой точки зрения наличие именно трех максимумов не вызывает удивления.

Два других образца поли-ПБФМ, изображенные на рис. 29 и 30, характеризуются нормальными МВР вида (3.1), с $p \approx 1$.

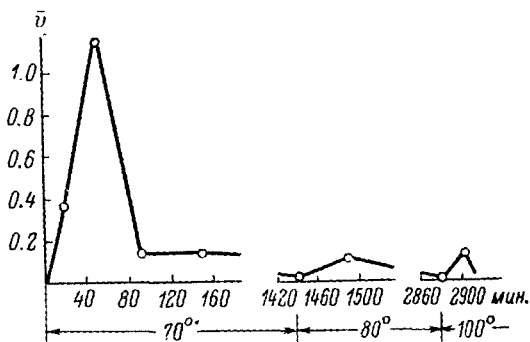


Рис. 28. Температурный режим полимеризации образца ПБФМ, изображенного на рис. 27 (изменение паловой скорости процесса во времени).

Первый из них (рис. 29) был получен за 15 мин. при 100° и $\psi=80\%$. Поэтому нормальный вид МВР в этом случае не требует комментариев. Второй образец (рис. 30) получен при непрерывном подъеме температуры от 70 до 130° в режиме, подобранном таким образом, чтобы скорость полимеризации мало менялась (рис. 31). При этом, разумеется, процесс не распадается на субпериоды, и МВР снова получается нормальным.

На рис. 32, *a* и *b* приведен другой пример, взятый уже из производственной практики. В некоторых заводских процессах, по экономическим или технологическим соображениям, полимеризация проводится в две стадии: сначала получают некоторый «форполимер», а потом в его присутствии продолжают полимеризацию оставшегося мономера, обычно в другом месте и при другой температуре. Рис. 32, *a* представляет собой распределение седиментационных коэффициентов $q_{sc}(s)$ для поливинилового спирта (ПВС), полученного щелочным омылением поливинилацетата (ПВА), синтезированного в метанольном растворе именно указанным образом. На рис. 32, *b* тоже представлен ПВС, но полученный из ПВА, синтезированного в одноактном (без форполимеризации)

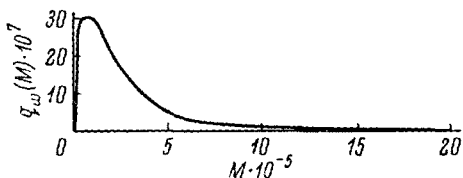


Рис. 29. МВР образца ПБФМ, полученного при одноактной полимеризации.

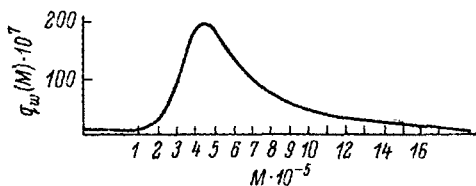


Рис. 30. МВР образца ПБФМ, полученного при непрерывном подъеме температуры с поддержанием постоянной скорости полимеризации.

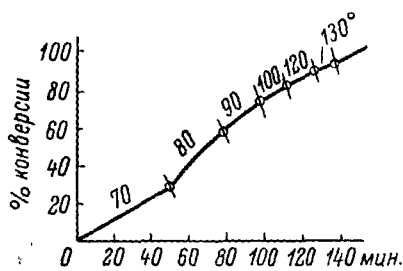


Рис. 31. Температурный режим полимеризации образца, изображенного на рис. 30.

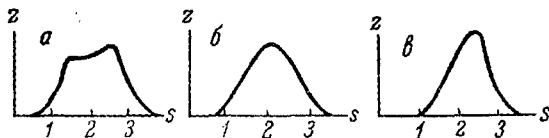


Рис. 32. Ненормированные распределения седиментационных коэффициентов образцов поливинилового спирта, полученных щелочным омылением поливинилацетата.

a — синтезированного в двухактном процессе (с форполимеризацией); *б* — синтезированного в одноактном процессе; *в* — фракция образца *a*.

процессе. Как видим, двухстадийная полимеризация снова при вела к бимодальному распределению [39].

Во введении мы уже указывали, что не всегда соображения технологического удобства и экономической выгоды совпадают с требованиями, предъявляемыми к полимеру. Если верно, что мультимодальность МВР и вообще повышенная полидисперсность неблагоприятным образом отражаются на волокнообразующих свойствах ПВС, следует отказаться от методов с форполимеризацией, какими бы выгодными они ни представлялись технологам. Впрочем, этот вопрос нуждается в специальном исследовании.

В целом при неоднородности процесса во времени МВР может быть представлено в форме, аналогичной (3.30):

$$g_n(M) \cong \sum_i \Delta\psi_i \{p_i + (1 - p_i) \alpha_i M\} \alpha_i e^{-\alpha_i M}, \quad (3.31)$$

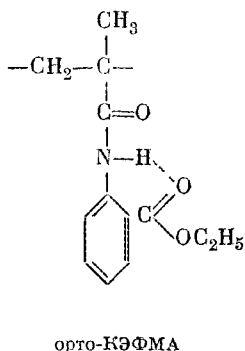
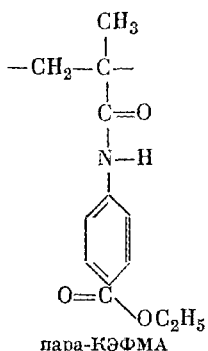
где $\Delta\psi_i$ — диапазоны степеней конверсии, соответствующие стационарным субпериодам ($\sum \Delta\psi_i = \psi$), а прочие обозначения не требуют пояснений. Из-за того, что параметры распределений α_i меняются скачкообразно, должна возникать мультимодальность МВР.

§ 4. Некоторые тонкие эффекты, наблюдаемые методом анализа МВР

В § 1 было показано, что измерение МВР при умеренных ψ позволяет исследовать зависимость параметра $\alpha\beta = p/1-p$ от таких внешних факторов, как давление или температура. Значительно больший интерес представляет исследование зависимости этого параметра от внутренних факторов, могущих непосредственно влиять на активность радикалов. К этим внутренним факторам следует отнести любые замещения в мономере, причем в особенности интересно сравнение активности *изомерных мономеров*. Мы продемонстрируем это на одном частном примере.

Сравнительно недавно М. М. Котон, Т. А. Соколова и Г. М. Четыркина [120] обнаружили интересные различия при полимеризации орто-, мета- и паразамещенных фенилметакриламидов, особенно резкие у карбэтоксизамещенных. Предварительное исследование гидродинамических свойств полипаракарбэтоксифенилметакриламида (поли-ПКЭФМА; [121, 122]) выявило ряд аномалий, которые можно было объяснить только возникновением структурной жесткости благодаря образованию внутрицепных водородных связей. Сопоставление структур пара- и орто-КЭФМА сразу позволяет видеть, что в ортомономере возможно образование внутримолекулярной водородной связи. Это было подтверждено прямыми спектроскопическими исследованиями [123], которые показали также, что в растворах пара-КЭФМА (оба моно-

мера при комнатной температуре — кристаллические вещества) образуются межмолекулярные водородные связи. По-видимому,



в их образовании могут принимать участие в качестве акцепторов карбонильные кислороды как амидной, так и карбэтоксигруппы. Естественным следствием этой способности является образование внутримолекулярных Н-связей в поли-ПКЭФМА. Напротив, из-за внутримолекулярного «насыщения» в ортоизомере, в поли-ОКЭФМА такие связи отсутствуют [122]. Наличие подобных избирательных взаимодействий приводит к резкому увеличению при прочих равных условиях скорости полимеризации орто-КЭФМА по сравнению с пара-КЭФМА. Вероятно, первопричиной этих различий является понижение константы скорости k_p у параизомера вследствие сильных взаимодействий между мономерными молекулами, приводящих к ассоциации. Аналогично и поведение в полимеризации метаизомера.

Однако обычные измерения скорости полимеризации еще не позволяют сделать заключений об активности макрорадикалов, определяемой только структурой мономеров, а не их взаимодействиями.

Для выяснения этого вопроса было предпринято исследование МВР орто- и параполимеров КЭФМА, заподлимеризованных в блоке до ψ порядка 75%. В обоих случаях производился ступенчатый подъем температуры, но в отличие от поли-ПБФМ примерно 90% полимера получалось при первой температуре (60° для орто- и 110° для пара-КЭФМА). Заметим, что несмотря на различие температур, обусловленное различием температур плавления мономеров, скорость полимеризации орто-КЭФМА все же примерно в 10 раз превосходила скорость полимеризации пара-КЭФМА.

На рис. 33 и 34 приведены ступенчатые интегральные кривые осаждения полученных полимеров. Как видно из рисунков, фракционирование не вполне удовлетворяло требованиям, сформулированным в § 6 гл. 2, в особенности это касается поли-ОКЭФМА,

где вначале вышло две очень большие фракции, правда, почти вдвое различающиеся по молекулярному весу. В силу этой неравномерности фракционирования неосторожное проведение сглаженной кривой $w(M)$ через середины ступенек может привести к ложным точкам перегиба. Поэтому был использован описанный в § 6 гл. 2 метод статистического анализа. Представляется уместным привести здесь некоторые детали этого анализа. Непосредственный расчет по формулам (2.30) дал для поли-ПКЭФМА

$$M_n = 480\,000, \quad M_w = 992\,000$$

$$\text{и } M_z = 1\,402\,000$$

и для поли-ОКЭФМА

$$M_n \approx 10^5, \quad M_w = 1.3 \cdot 10^7$$

$$\text{и } M_z = 1.7 \cdot 10^7.$$

В первом случае практически

$$M_n : M_w : M_z = 1 : 2 : 3.$$

Следовательно, параметр распределения $\alpha\beta=1$, т. е. здесь $p=1$; это типичное распределение, получающееся при квазимолекулярном обрыве цепи, с

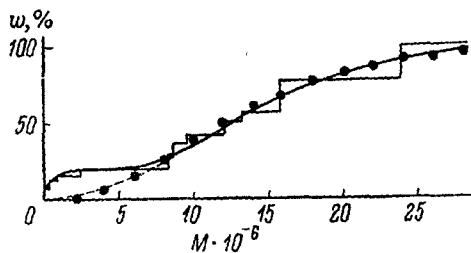


Рис. 34. Кривая фракционирования поли-(ортокарбоксофенил)-метакриламида (ступеньки и сплошная линия) и «теоретическая» кривая (точки), рассчитанная для основного компонента по формуле (3.33).

тщательное рассмотрение рис. 34 показывает, однако, что здесь мы сталкиваемся с суперпозицией двух распределений; это бесспорно является результатом постполимеризации при повышенной температуре в условиях микрогетерогенности системы (ср. § 3). Сателлитное распределение и дает максимум вблизи $M=10^5$,

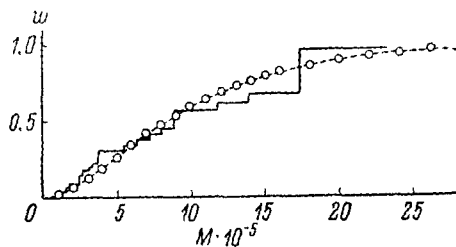


Рис. 33. Интегральная ступенчатая кривая фракционирования поли-(паракарбоксофенил)-метакриламида и «теоретическая» кривая (точки), рассчитанная по формуле (3.32).

$$a = 2/M_w = 2.016 \cdot 10^{-6}.$$

Подчеркнем, что мы сознательно пользуемся M_w для определения a , так как именно этот w определяется с наибольшей точностью по экспериментальной весовой кривой распределения $w(M)$ (§ 6 гл. 2).

Сложнее обстоит дело с поли-ОКЭФМА ввиду лишнего физического смысла аномально низкого значения M_n . Более внима-

но поскольку M_n чувствителен именно к малым цепям, а основное распределение лежит в области от 10^6 до $\sim 2 \cdot 10^7$, то, естественно, сателлитное распределение содержит больше цепей, а поэтому и определяет M_n . Напротив, так как основное распределение сдвинуто на порядок в сторону больших M , то M_w и M_z в первом приближении не должны «чувствовать» сателлитное МВР. Мы можем теперь последовательными приближениями исправить $w(M)$ и разделить основное и сателлитное МВР. Из $M_z : M_w \approx 1.33$ находим $M_n \approx 9 \cdot 10^6$ и отсекаем сателлитное МВР так (пунктирная линия на рис. 34), чтобы оставшееся распределение ближе всего удовлетворяло «рекомбинационному» соотношению $M_z : M_w : M_n = 4 : 3 : 2$. Теперь уже во втором приближении мы получим (по сплошной кривой) $M_z = 1.70 \cdot 10^7$, $M_w = 1.32 \cdot 10^7$, $M_n = 0.91 \cdot 10^7$. Это распределение все еще немного уже, чем распределение Шульца первого порядка, чего в принципе не может быть. Поэтому в третьем приближении мы исправляем его, принимая $\alpha = 3/M_w$.

Остается сопоставить полученные таким образом «теоретические» и экспериментальные МВР. Так как переход от $q_n(M)$ к $q_w(M)$, если первое изображается распределением Шульца, сводится к повышению порядка распределения (k) на единицу, то для $k=0$

$$w(M) = 1 - e^{-\alpha M} (1 + \alpha M), \quad (3.32)$$

а для $k=1$

$$w(M) = 1 - e^{-\alpha M} \left(1 + \alpha M + \frac{\alpha^2 M^2}{2} \right). \quad (3.33)$$

Подстановка в эти формулы соответствующих α и дает «теоретические» распределения, изображенные точками на рис. 33 и 34.

Выше мы обсудили различные компенсирующие факторы, приводящие к тому, что стационарное МВР даже при сравнительно глубоких ψ не меняется существенным образом. Поэтому, не настаивая на абсолютном значении этих результатов, мы можем все же утверждать, что активность макрорадикалов при переходе от пара- к ортоизомеру существенно понижается, как указывает переход от квазиомолекулярного к рекомбинационному обрыву цепи. Разумеется, эта активность не есть прямой результат внутримолекулярного насыщения водородной связи, она должна быть обусловлена существенными изменениями распределения электронной плотности в мономере при перемещениях карбэтоксигруппы по бензольному кольцу [120].

Вместе с тем обращает на себя внимание и то обстоятельство, что M_w ортополимера на порядок выше, чем параполимера, хотя активность радикалов первого ниже, а эффективность иницирования была подобрана в обоих случаях примерно одинаковой [122].

По-видимому, одного увеличения константы скорости роста k_p при отсутствии ассоциации мономеров недостаточно для объяснения этого различия. Здесь мы впервые сталкиваемся с проблемой влияния конформации макромолекулы и избирательных взаимодействий на кинетику полимеризации. Как было показано в работе [122], макромолекулы поли-ОКЭФМА имеют обычную и притом весьма компактную конформацию статистического клубка; их активный конец значительное время может находиться во внутренних областях клубка и, таким образом, экранироваться внешними участками цепи от взаимодействия с активным концом другой молекулы (который тоже заэкранирован).

Напротив, макромолекулы поли-ПКЭФМА имеют полужесткую, значительно более проникаемую для растворителя конфигурацию, и их активный конец поэтому более доступен. Следовательно, независимо от активности или тенденции к той или иной форме обрыва цепи, стерический фактор константы скорости обрыва цепи k_t у макрорадикалов поли-ПКЭФМА должен быть намного выше, чем у ортополимера.

С подобными явлениями обратной связи при полимеризации мы еще столкнемся в гл. 5 и 6.

§ 5. Заключение к главе 3

На квазистационарной стадии гомофазной радикальной полимеризации, характеризуемой монотонными и не очень значительными изменениями параметра α , численное распределение $q_n(M)$ всегда сводится к комбинации экспоненциальных функций нулевого и первого порядков, соответствующих парциальным квазимономерулярному и рекомбинационному обрыву цепи. Представление МВР в форме (3.1) позволяет в общем виде проанализировать изменения полидисперсности с ψ на основе анализа соответствующих изменений статистических параметров α и p (или $\alpha\beta$). Монотонное изменение параметра α всегда ведет к расширению МВР, тогда как изменения p могут вести либо к дополнительному расширению, либо к сужению МВР в зависимости от знака производной $dp/d\psi$ (или $d(\alpha\beta)/d\psi$).

В частности, могут быть предсказаны случаи исчезновения или возникновения в процессе полимеризации максимума у кривой $q_n(M)$. Это может быть обусловлено только изменением относительных концентраций компонентов полимеризующейся системы, тогда как увеличение вязкости не отражается существенным образом на характере МВР.

Последнее обстоятельство нетривиально. Мы сознательно подчеркивали поэтому на протяжении всей главы, что константы скорости бимолекулярных макрорадикальных реакций зависят не от полного числа столкновений, а от числа эффективных столкновений. Мы показали, что эффективность столкновений возрастает

примерно в той же пропорции, в какой снижается подвижность макрорадикалов. Причина снижения подвижности (увеличение вязкости или размеров самих макрорадикалов) при этом не играет никакой роли.

Далее мы пересмотрели вопрос о вторичных реакциях в связи с некоторыми несоответствиями, которые имелись, в частности, и в наших старых работах. Было показано, что вторичные реакции возникают на поздней стадии полимеризации не в результате загустевания системы, а вследствие своего рода «инверсии диффузионного контроля». При этой инверсии, которая обусловлена накоплением мертвого полимера, рост цепей становится диффузионно контролируемым, а передача цепи на полимер практически перестает быть диффузионно контролируемой реакцией.

На поздней стадии полимеризации возможно также появление сателлитных максимумов на кривой МВР. Возникновение этих максимумов не связано прямым образом со вторичными реакциями, хотя молекулярные веса возникших при них макромолекул и попадают в соответствующую область МВР. Мы могли убедиться, что вторичные реакции и сателлитные максимумы обусловлены общей причиной — глубокими изменениями условий полимеризации, в первую очередь инверсией диффузионного контроля. Разумеется, эта инверсия осуществляется постепенно. Однако в принципе такой переход к новому режиму полимеризации не отличается от искусственных, скачкообразных переходов, которые могут быть вызваны, например, резким изменением температуры.

В § 3 было показано, что при ступенчатом подъеме температуры и вообще при прерывном режиме полимеризации неминуемо должны получаться мультимодальные МВР. При этом число частичных распределений равно числу «субпроцессов», каждый из которых характеризуется своими значениями параметров α и $\alpha\beta$.

Можно получить и более детальные сведения о механизме радикальной полимеризации, комбинируя анализ МВР с отдельными кинетическими измерениями (здесь уместно подчеркнуть, что предварительный анализ МВР позволяет выбрать эти измерения). Это было продемонстрировано на примере полимеризации стирола под высоким давлением (здесь дополнительная информация была получена при использовании радиоактивного инициатора) и при исследовании полимеризации пара- и ортокарбэтоксифенилметакриламинов. В последнем случае сопоставление МВР и скоростей полимеризации приводило к парадоксальным на первый взгляд результатам: более активные, судя по МВР, макрорадикалы пара-КЭФМА, к тому же при более высокой температуре, вели полимеризацию вдесятеро медленнее, чем менее активные радикалы орто-КЭФМА. Парадокс разрешился при дополнительном исследовании избирательных взаимодействий в цепях поликарбэтоксифенилметакриламинов, которое выявило

весьма специфический эффект формы растущих цепей. Таким образом, комбинация нескольких типов измерений позволила обнаружить своего рода явления обратной связи при полимеризации.

В заключение еще раз остановимся на статистическом смысле двух скоростей реакции r_t и ρ_t . Это необходимо сделать в связи с некоторой путаницей при составлении «кинетических» уравнений для расчета МВР (см., например, работу [32]), когда в выражении для суммарной скорости обрыва цепи r_t вводят коэффициенты «2» или « $1/2$ » при члене, описывающем рекомбинационный обрыв.

Напомним еще раз, что в наших обозначениях r_t есть скорость исчезновения живых цепей любым способом (включая все виды передачи цепи, кроме передачи на полимер). При этом константа k_t'' в выражении

$$r_t = [P^*]^2 (k_t' + k_t'') + [P^*] \sum [R_i] k_{tr}^{(i)} \quad (3.34)$$

есть истинная константа рекомбинационного обрыва. Знание r_t необходимо для определения среднечисленного молекулярного веса растущих цепей $M_n^* = m_0 r_p / r_t$.

Вследствие рекомбинации число возникающих в секунду мертвых цепей ρ_t не равно r_t . Именно в выражении для ρ_t появляется множитель $1/2$:

$$\rho_t = [P^*]^2 \left(k_t' + \frac{1}{2} k_t'' \right) + [P^*] \sum [R_i] k_{tr}^{(i)} \quad (3.35)$$

Знание скорости ρ_t необходимо уже для определения другого статистического параметра, связанного с мертвыми цепями, а именно p или $\alpha\beta = \frac{p}{1-p}$. Разумеется, можно было бы записать ρ_t в форме (3.34); тогда-то в выражении для r_t и появился бы множитель 2 при k_t'' (как в работе [32]).

На выражениях для α и p это, разумеется, не отразится, но тем не менее такая формально позволительная замена неверна по существу, ибо фактически означает произвольное уменьшение вдвое константы скорости k_t'' , т. е. числа эффективных столкновений в секунду, приводящих к рекомбинации.

Если бы рекомбинационного обрыва не существовало, но зато была бы возможна передача цепи на полимер, оговорки о различном смысле и значении скоростей r_t и ρ_t полностью сохранили бы силу. В них нет необходимости лишь при рассмотрении процессов, в которых осуществляется только квазиномолекулярный обрыв.

Глава 4

ПРОЦЕССЫ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ, В КОТОРЫХ ЭФФЕКТИВНЫЕ КОНСТАНТЫ СКОРОСТИ РОСТА И ОБРЫВА ЦЕПЕЙ ЗАВИСЯТ ОТ МОЛЕКУЛЯРНОГО ВЕСА

§ 1. Модельные функции и метод прямолинейных графиков

Предшествующий анализ позволяет нам заключить, что любая нормально протекающая полимеризация, характеризующаяся элементарными реакциями инициирования, роста и обрыва цепей, приводит к МВР вида (3.1) при условии, что константы скорости роста k_p и обрыва цепей k_t не зависят от молекулярного веса.

При возможности многократной рекомбинации или многократных разветвлений функция распределения уже утрачивает свой простой характер, хотя и в этих случаях ее можно представить в виде линейной комбинации экспоненциальных распределений возрастающих порядков. Получающиеся степенные ряды M будут характеризоваться общим параметром α , обратно пропорциональным среднему времени жизни первичных элементарных цепочек или ветвей.

С этой точки зрения вряд ли целесообразно именовать линейные комбинации экспоненциальных распределений модельными функциями, ибо они имеют вполне ясный кинетический смысл и исчерпывающим образом характеризуют процесс.

Совершенно иначе дело обстоит со многими другими функциями, под которые различные авторы подгоняют экспериментальные результаты, будь то данные фракционирования или отношения средних весов различных порядков (хотя, как мы показали в §§ 2 и 6 гл. 2, оба эти типа информации эквивалентны).

Как правило, к такой подгонке прибегают в случаях, когда $M_w : M_n > 2$. Мы очень коротко рассмотрим здесь некоторые, наиболее употребимые, модельные функции и попытаемся ответить на вопрос, в какой мере необходимо или целесообразно *графическое воспроизведение* МВР с помощью модельных функций. По-видимому, вопрос о целесообразности решается тем, дает ли модельная (унимодальная) функция какую-нибудь *дополнительную кинетическую информацию* по сравнению с отношением M_w/M_n или M_z/M_w .

Крэмер и Лансинг [124], впервые применившие метод модельных функций, исходили из предположения, что *весовое распреде-*

ление $q_w(M)$ обязательно должно иметь максимум и обращаться в нуль при $M=0$ или ∞ . Этим требованиям удовлетворяет логарифмическое нормальное распределение, обычно именуемое распределением Крамера—Лансинга:

$$q_w(M) = \frac{1}{M_n \beta \sqrt{\pi}} \exp\left(-\frac{\ln^2 \frac{M}{M_m}}{\beta^2}\right) \quad (4.1)$$

(M_m — максимум весового распределения). Эта функция содержит два параметра — M_m и так называемый параметр неоднородности β , определяемый на опыте из соотношения

$$M_q : M_{q-1} = \text{const} = e^{0.5\beta^2}, \quad (4.2)$$

причем

$$M_q = M \exp\left[\left(\frac{q}{2} + 0.25\right)\beta^2\right], \quad (4.3)$$

где M — положение максимума $q_n(M)$ (наиболее вероятный вес);

$$M_m = M e^{0.5\beta^2}. \quad (4.4)$$

Крамер и Лансинг находили β из отношения $M_z : M_w$, полученного равновесным ультрацентрифугированием, и этим ограничивались; в их интерпретации, следовательно, функция (4.1) есть просто удобное выражение, позволяющее количественно характеризовать полидисперсность с помощью некоторого параметра β .

Сравнительно недавно Веслау [29] воспользовался распределением (4.1), чтобы представить в удобной форме результаты фракционирования серии полиэтиленов низкого давления. Веслау использовал при этом номографический прием спрямления графиков. Нетрудно убедиться, что весовая интегральная функция распределения, соответствующая (4.1), сводится к интегралу вероятности. Поэтому построение $w(M)$ в вероятностных координатах (рис. 35) дает прямую линию. В ряде случаев Веслау не удавалось получить идеальную прямую с помощью такого построения, но именно тогда оказалось возможным спрямить $w(M)$ еще более простым образом. Веслау испробовал построение $\ln[1-w(M)]$ vs M и получил прямую линию наклона γ , откуда следовало, что

$$\left. \begin{aligned} w(M) &= 1 - e^{-\gamma M}, \\ q_w(M) &= \gamma e^{-\gamma M}. \end{aligned} \right\} \quad (4.5)$$

Этот результат, приводящий к распределению Шульца порядка -1 , кинетически бессмыслен ($M_n=0$), хотя экспериментальные точки в некотором ограниченном диапазоне M и ложатся хорошо на прямую.

Л. Тунг [28], также записавшийся фракционированием полиэтиленов, используя тот же прием, спрямлял графики $w(M)$ в $\log-\log$ координатах, полагая

$$\left. \begin{aligned} w(M) &= 1 - e^{-aM^b}, \\ q_w(M) &= abM^{b-1}e^{-aM^b}, \end{aligned} \right\} \quad (4.6)$$

что уже имеет некоторый кинетический смысл, ускользнувший, впрочем, от автора.

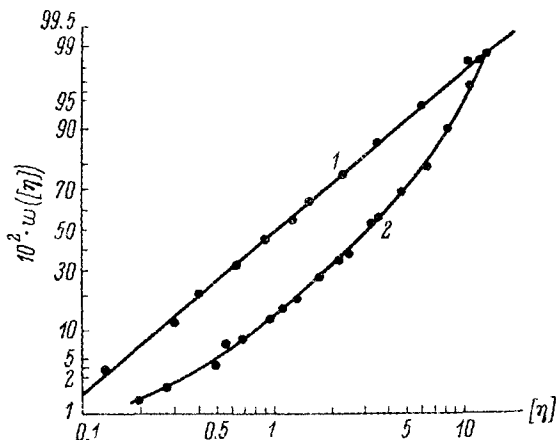


Рис. 35. Распределение Краэмера—Лансинга (1) и «неправильное» распределение (2) вида (4.5) в вероятностных координатах, согласно Веслау [29].

Таким же спрямлением $w(M)$ занимались Турска и др. [125]. Результаты фракционирования подгоняются под уравнение Тунга (4.6) в виде

$$\lg \lg \frac{1}{1-w(M)} = f(\lg M). \quad (4.7)$$

Естественно, что такое двойное логарифмирование при построении соответствующего графика позволяет спрямить едва ли не любые $w(M)$ в очень широком диапазоне M . Какого-либо общего кинетического смысла построение типа (4.7) лишено.

Количество модельных МВР, под которые можно подгонять ограниченную экспериментальную информацию,¹ очень велико. Упомянем еще так называемую функцию Зимма [51], представляющую собой просто обобщенную функцию Шульца, записанную

¹ Например, описание с помощью распределения (4.1) вообще незаконно, если известно только отношение M_z/M_w , так как нужно, чтобы удовлетворялась пропорция $M_z : M_w = M_w : M_n$.

в форме, несколько отличной от принятой нами в гл. 1. Под эту функцию, как мы видели, действительно, можно подогнать более широкий диапазон отношений $M_z : M_w : M_n$, чем при $k=0$ и $k=1$. Однако эта функция имеет прямой кинетический смысл лишь для однотипного набора цепей (т. е. мертвых цепей, претерпевших одинаковое число рекомбинаций или разветвлений), а в более общем случае — в отличие от линейных комбинаций экспоненциальных распределений — годится лишь для предварительного анализа.

Наконец, Мийяки [126] предложил умножать обобщенное экспоненциальное распределение на ряд полиномов Лагерра:

$$q_w(M) = M^{k+1} \exp(-xM) \sum_{n=0}^{\infty} c_n L_n^{(k)}(xM), \quad (4.8)$$

где

$$L_n^{(k)}(x) = \sum_{l=1}^n \binom{n+k}{n-l} (-x)^l / l! \quad (4.9)$$

— присоединенный полином Лагерра порядка n .

Методом генерирующих функций можно, разумеется, при этом удовлетворить любому набору M_q , нужно только быть уверенным, что распределение на самом деле унимодально (гл. 2). В последнем случае можно, в принципе, методом Бамфорда и Томпа [23] оценить по моментам МВР соотношения некоторых кинетических констант [189], при условии, что они не зависят от M^* .

Однако здесь уместно вернуться к поставленному в начале этого параграфа вопросу, насколько целесообразно подобное скрупулезное воспроизведение кривых распределения. Ведь задача анализа состоит не в том, чтобы нарисовать кривую $w(M)$ или $q_w(M)$ в обычных координатах. Уровень информации, полученной непосредственно из опыта, при этом совсем не повысится.

Разумеется, нарисованная на графике функция нагляднее, но в ней нет необходимости. Если нас, к примеру, интересует зависимость эксплуатационных свойств полимера от МВР, то, строго говоря, достаточно располагать в виде таблицы результатами фракционирования или парой отношений $M_q : M_{q-1}$. Любая модельная функция подходит для этих ограниченных целей, и поэтому уточнения типа (4.9) лишены смысла. Но тем более они бессмысленны, если нас интересует механизм полимеризации.

Мы уже подчеркивали не раз, что главной характеристикой полимеризации является *время жизни τ растущих цепей*, определяемое химическими и физическими (топология) условиями процесса. Если вероятность обрыва не зависит от длины цепи (это соответствует широкому кругу процессов полимеризации, описываемых с помощью частного варианта леммы в § 4.1 гл. 1),

то форма МВР однозначно определяется реакцией обрыва цепей, и МВР полимеризационного инкремента всегда можно воспроизвести в виде аналитической функции, представляющей собой линейную комбинацию экспоненциальных распределений. Если же вероятность обрыва или скорость роста зависит от M^* (молекулярного веса живой цепи), что можно немедленно установить по аномальным отношениям ряда последовательных M_q , то графическое воспроизведение ряда (4.8) совершенно не является необходимым для истолкования зависимости τ от M^* , тем более что функция (4.8) совсем не обязательно содержит кинетически интерпретируемые параметры.

Насколько нам известно, впервые Мусса [72] попытался дать кинетическое истолкование функции (4.1). В работе [73] мы указали, что наличие двух независимых параметров в МВР, отдельно характеризующих ширину распределения и его положение на оси M , должно означать, что скорость обрыва цепи зависит от молекулярного веса.¹ Однако параметры M_n и β распределения Крэмера—Лансинга лишь качественно характеризуют такой процесс, так же как и отрицательное k в распределении Шульца.

Мы возвращаемся, таким образом, к важному методическому принципу исследований МВР: если точно установлено, что МВР унимодально, то прямой кинетический смысл имеет лишь отношение $M_w : M_n$ (и вообще $M_q : M_{q-1}$), с которого и надо начинать анализ, а не модельная функция, под которую можно подогнать экспериментальное распределение. Исключение, впрочем довольно широкое, из этого правила составляют МВР, формулируемые на основании леммы, для которых $2 \geq M_w/M_n \geq 1.5$. Такие распределения, вероятнее всего опишутся формулой (3.1), и в этом случае надо лишь проверить, можно ли по $M_w : M_n$ правильно предсказать $M_z : M_w$, или наоборот (табл. 3.1).

Заметим в заключение, что Мусса [72] применял другой метод прямолинейных графиков, не претендующий на кинетические истолкования, а предназначенный лишь для прямого перехода от $w([\eta])$ к $w(M)$, если параметры K_q и a в уравнении $[\eta] = K_q M^a$ неизвестны. Метод основан на графическом фракционировании и легко иллюстрируется на примере распределения Шульца. Введем «безразмерный молекулярный вес» $\mu = aM$. Тогда

$$q_w(M) = \frac{\alpha^{k+2}}{\Gamma(k+2)} M^{k+1} e^{-\alpha M}$$

преобразуется в

$$q_w(\mu) = \frac{\mu^{k+1}}{\Gamma(k+2)} e^{-\mu}. \quad (4.10)$$

¹ Параметр полидисперсности k в экспоненциальном распределении в этом смысле существенно отличается от β , так как определяет в равной мере и ширину МВР, и положение максимума.

Можно теперь провести ряд кривых $w(\mu) = 1 - e^{-\mu} \sum_{i=0}^{k+1} \left[\frac{\mu^i}{\Gamma(i+1)} \right]$,

произвести графическое фракционирование и исследовать в $\log\text{—}\log$ координатах корреляцию между $[\eta]$ и μ ([40], рис. 7). В пределах M (a значит, и μ), где соотношения МКХ удовлетворяются, прямая линия на графике $\lg[\eta]$ vs $\lg\mu$ получится лишь для правильно выбранного k , и наклон этой прямой сразу дает a . После этого достаточно определить M_n или M_w полимера в целом или M одной из фракций, чтобы от $q_w(\mu)$ вернуться к $q_w(M)$.

Заметим еще, что обобщенное экспоненциальное распределение

$$w(M) = 1 - \sum_{i=0}^{k+1} e^{-\alpha M} (\alpha M)^i / \Gamma(i+1) \quad (4.11)$$

невозможно спрямить разумным образом, хотя как раз оно может иметь кинетический смысл.

Уместно все же указать один случай, когда спрямление $w(M)$ оказывается полезным. Если произведено неполное фракционирование, то удобно поискать координатную сетку, в которой экспериментальные точки ложатся на прямую линию. При этом, вероятно, можно будет с достаточной точностью оценить M_w/M_n , т. е. произвести предварительный анализ (при полном фракционировании в этом нет необходимости, так как сразу можно рассчитать M_w/M_n и M_z/M_w). Насколько нам известно, подобный вариант метода прямолинейных графиков никем не применялся.

§ 2. МВР при многократной передаче цепи на полимер. Распределение Бизли

Мы рассмотрим теперь приложение леммы к полимеризационному процессу, где *эффективная скорость обрыва цепи* замедляется с увеличением молекулярного веса. Впрочем, в силу принципа инверсии можно также сказать, что эффективная скорость роста цепи увеличивается с M^* .

Предварительно такой процесс, моделирующий полимеризацию этилена под высокими давлениями, нами уже рассмотрен в § 5 гл. 1. Мы допустили, что ветви растут по тому же закону, что и основные цепи. Следовательно, распределение живых ветвей будет таким же, как и распределение исходных (неразветвленных) живых цепей, т. е.

$$q_n^*(M) = \alpha e^{-\alpha M}. \quad (4.12)$$

Если рекомбинация не имеет места (во всяком случае мы ею пренебрегаем), то распределение внутри фракции с ветвлениями

найдется по аналогии с распределением для полимера, образовавшегося в результате k последовательных рекомбинаций:

$$q_{n,k}(M) = \frac{\alpha^{k+1}}{k!} M^k e^{-\alpha M} \quad (4.13)$$

(так как здесь k заведомо должно быть целочисленным, мы заменили гамма-функцию на факториал). Полное распределение, следовательно, представится в виде ряда

$$q_n(M) = \alpha e^{-\alpha M} \sum_{k=0}^{\infty} C_k \frac{(\alpha M)^k}{k!}. \quad (4.14)$$

Ход реакции должен специализироваться коэффициентами C_k , которые, очевидно, следует выразить через константу скорости передачи цепи k_{tr} или пропорциональную ей величину.

Задача нахождения коэффициентов C_k , представляющих собой относительные концентрации k -кратно разветвленных фракций, в общем виде была решена Бамфордом и Томпа [25], получившими довольно неудобное для сравнения с опытом выражение. В достаточном приближении можно попытаться вычислить коэффициенты следующим образом. Назовем вероятность однократного разветвления среднечисленной цепочки (т. е. цепочки, характеризующейся $M_n = 1/\alpha$) параметром длинноцепных ветвлений и обозначим его β . Вероятность активирования любого промежуточного звена, очевидно, равна $\beta/M_n = \alpha\beta$, а вероятность появления ветви на цепочке молекулярного веса M равна $\alpha\beta M$. Применим теперь принцип инверсии и примем, что вначале образовались неразветвленные цепочки, затем — однократно разветвленные (концентрация C_1), после них — двукратно разветвленные (C_2) и т. д.

Относительное число первоначально разветвившихся цепочек, очевидно, равно

$$\alpha\beta \int_0^{\infty} M \alpha e^{-\alpha M} dM = \beta$$

в соответствии с определением β и, следовательно,

$$C_0 = 1 - \beta. \quad (4.15)$$

Чтобы найти C_1 , нужно из β вычесть относительное число повторно разветвившихся макромолекул. Оно равно

$$\alpha\beta^2 \int_0^{\infty} M^2 \alpha^2 e^{-\alpha M} dM = 2\beta^2,$$

т. е.

$$C_1 = \beta - 2\beta^2. \quad (4.15^*)$$

C_2 — число двукратно разветвленных молекул — найдется аналогично. Из общего числа $2\beta^2$ таких молекул

$$2\alpha\beta^3 \int_0^{\infty} M (\alpha^3/2) M^{2e-\alpha M} dM = 2 \cdot 3\beta^3$$

разветвляются в третий раз. Следовательно,

$$C_2 = 23^2 - 2 \cdot 3\beta^3 \quad (4.15^*)$$

и вообще, как легко убедиться,

$$C_k = k! \beta^k - (k+1)! \beta^{k+1} = k! \beta^k [1 - \beta(k+1)], \quad (4.15^{**})$$

т. е.

$$q_n(M) = \alpha e^{-\alpha M} \sum_{k=0}^{\infty} (\alpha\beta M)^k [1 - \beta(k+1)]. \quad (4.16)$$

Это выражение проще, чем у Бамфорда и Томпа, но все же не вполне удобно для серийных анализов. Уточним некоторые свойства $q_n(M)$ (4.16). Для этого внимательнее рассмотрим те приближения, которые были допущены.

1. $\beta \ll 1$. Напомним, что одним из критериев применимости леммы является $r_t \ll r_p$. Так как здесь эффективная скорость обрыва цепи складывается из r_t и r_{tr} , то тем более r_{tr} должно быть $\ll r_p$. Это значит, что константа скорости k_{tr} достаточно мала для того, чтобы можно было рассматривать двойные, тройные и т. д. разветвления как *последовательности однократных разветвлений*. Иными словами, мы не принимаем во внимание возможность спонтанного двойного разветвления. Именно это и позволило нам применить в простейшем варианте принцип инверсии.

2. В (4.16) суммирование указано до ∞ . Это допустимо лишь при условии конечности произведения β/k . Так как это условие невозможно соблюсти при конечных β , следует ограничить суммирование, тем более что при $\beta(k+1) > 1$ в ряду (4.16) появляются отрицательные члены, что лишено физического смысла. Следовательно,

$$q_n(M) = \alpha e^{-\alpha M} \sum_{k=0}^{\frac{1}{\beta}-1} (\alpha\beta M)^k [1 - \beta(k+1)]. \quad (4.16^*)$$

Этот ряд легко суммируется в форме

$$q_n(M) = \alpha e^{-\alpha M} \left\{ \frac{1 - \beta + \alpha\beta M + \beta (\alpha\beta M)^{\frac{1}{\beta}}}{1 - (\alpha\beta M)^2} \right\}. \quad (4.16^{**})$$

Эта функция утрачивает физический смысл при $\alpha\beta M \geq 1$. Подобное ограничение неизбежно следует из сделанных допущений о конечности величин $k\beta$.

Распределение (4.16**) характеризуется высокомолекулярным хвостом, образованным разветвленными фракциями.

Можно убедиться, что при различных соотношениях α и β могут получаться сколь угодно большие значения $M_w : M_n$. Однако соответствующие вычисления достаточно громоздки и не являются необходимыми, поскольку вместо (4.16**) можно вывести менее специализированное уравнение, также содержащее два параметра, α и β , и хорошо описывающее экспериментальные данные для полиэтилена высокого давления.

Бизли [27] непосредственно ввел параметр β в уравнения кинетики и пришел к распределению, названному его именем:

$$q_n(M) = \frac{\alpha}{(1 + \alpha\beta M)^{1 + \frac{1}{\beta}}}, \quad (4.17)$$

которое не сводится к (4.16*), но обладает сходными свойствами, предсказывая существование высокомолекулярного хвоста и высоких M_w/M_n . Нетрудно убедиться, что в распределении (4.17)

$$\left. \begin{aligned} M_n &= \frac{1}{\alpha(1-\beta)}, \\ M_w &= \frac{2}{\alpha(1-2\beta)}, \end{aligned} \right\} \quad (4.18)$$

откуда следует, что β не может превышать $1/2$. Это ограничение значительно менее строго, чем $\beta \leq \frac{1}{k+1}$ в (4.16), хотя, воз-

можно, и менее реалистично, так как $\beta = 1/2$ соответствовало бы гигантским разветвленностям, не наблюдаемым на опыте.

Вывод Бизли несложен, но все же требует некоторых выкладок. Покажем теперь, что распределение (4.17) может быть непосредственно получено из обобщенной леммы, если положить, что эффективная скорость роста цепей возрастает с M .

Ранее мы полагали (§ 5, гл. 1), что в процессах рассматриваемого типа вероятность обрыва даже убывает с M : чем длиннее цепочка, тем вероятнее, что она разветвится (вероятность $\alpha\beta M$), а разветвившись стапает еще длиннее, а это увеличивает вероятность ее дальнейшего разветвления. Пользуясь принципом инверсии, мы можем, однако, утверждать, что совершенно безразлично, происходили ли ветвления последовательно (в том смысле, что цепочки прекращали рост, затем активировались и снова начинали расти, или в том же смысле, что и при выводе функции 4.16) или росли одновременно с основной цепочкой, поскольку каждое

из них, как и исходная цепочка, было распределено по закону (4.12). Но ясно, что цепочка с $k+1$ активными концами растет в $k+1$ раз быстрее, чем цепочка с одним активным концом. Если скорость роста каждой ветви (или исходной цепочки) равна r_p^0 , то скорость роста цепочки с k ветвями равна $(k+1)r_p^0$. Разумеется, применительно к одной цепочке увеличение скорости происходит дискретно, с каждым новым актом передачи. Но если рассматривать сразу огромное множество цепочек, можно принять что эффективная скорость возрастает монотонно по закону $r_p^0(1 + \alpha\beta M)$. Следовательно, переменный параметр такого процесса должен равняться

$$\alpha(M) = \frac{\alpha}{1 + \alpha\beta M}, \quad (4.19)$$

и само распределение в соответствии с самым общим выражением леммы (1.33***) запишется в виде

$$\begin{aligned} g_n(M) &= \frac{\alpha}{(1 + \alpha\beta M)} e^{-\int_0^M \frac{\alpha\beta M}{1 + \alpha\beta M}} = \\ &= \frac{\alpha}{(1 + \alpha\beta M)^{1 + \frac{1}{\beta}}}, \quad (4.20) \end{aligned}$$

но это и есть распределение Бизли.

Таким образом, многократная передача цепи на полимер действительно эквивалентна самоускоряющемуся росту цепей, и соответствующее МВР сразу может быть получено при составлении правильной функции, описывающей зависимость r_p от M .

Хотя «генезис» функций (4.16**) и (4.17) различен, и в явной форме первая из них не может быть сведена ко второй, ясно, что они должны быть очень близки, поскольку характеризуют один и тот же полимеризационный процесс. Что это действительно так, видно из рис. 36, где обе функции представлены для $\alpha=10^{-4}$ при $\beta=0.05$.

Если наряду с диспропорционированием возможна и рекомбинация, то в силу все того же принципа инверсии должна возникнуть тенденция к образованию микрогеля, т. е. молекул с «бесконечным» молекулярным весом. Действительно, кратность рекомбинации должна лавинообразно нарастать с увеличением числа растущих ветвей. Фракции микрогеля почти всегда содержатся в полиэтилене высокого давления [118], но незначительный их

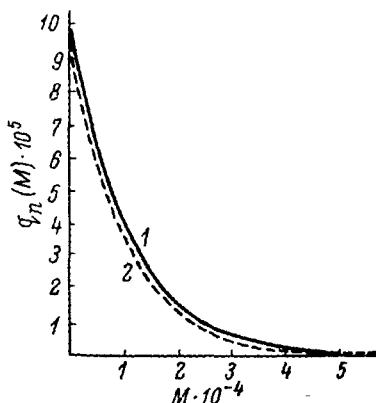


Рис. 36. Сравнение кривых распределения, построенных по формулам (4.16**) (1) и (4.17) (2) [27] при значениях параметров $\alpha=10^{-4}$, $\beta=0.05$.

выход свидетельствует о крайне малой вероятности рекомбинационного обрыва.

В работе [127] (см. также [128]) были высказаны некоторые сомнения по поводу правильности функции распределения Бизли; указывалось, в частности, что реальные распределения менее широки, нежели это следует из (4.17). Сравнение экспериментальных и теоретических кривых показывало, что различия затрагивают в основном высокомолекулярный хвост. Авторы объяснили это некоторым снижением параметра β при неограниченном возрастании M вследствие экранирования внутренних областей макромолекул периферическими звеньями. Для учета подобного эффекта следовало бы заменить знаменатель выражения (4.19) на $1 + \alpha\beta M^{1-\varepsilon}$, где ε — некоторый малый параметр порядка 0.1. Однако в подобной детализации, на наш взгляд, нет особой необходимости.

В заключение этого параграфа заметим, что распределение Тунга (4.6) при $b \neq 1$ может отражать как раз то обстоятельство, что α зависит от M , хотя сама по себе эта формула является приближенной, и в целом спрямление $w(M)$ по формуле (4.6) в ограниченном диапазоне M имеет смысл такого же предварительного анализа, как по отношениям M_q/M_{q-1} . Реальные условия, при которых может возникнуть распределение Тунга, рассмотрены ниже.

§ 3. МВР при гетерогенных полимеризациях циглер-наттовского типа

Мы уже упоминали в § 5 гл. 1, что широкие распределения, получающиеся для полиэтилена низкого давления, могут интерпретироваться как результат диффузионно-управляемого обрыва растущей цепи от поверхности катализатора. Однако такая интерпретация не является единственной. Так, Натта и др. [129, 130] полагают, что если бы все каталитические центры были тождественны, МВР носило бы обычный характер $\alpha e^{-\alpha M}$. Существует, однако, некоторое квазинепрерывное распределение активностей каталитических центров, каждый из которых производит фракции, распределенные по закону $\alpha_i e^{-\alpha_i M}$. Если закон распределения каталитических центров выражается некоторой функцией $\varphi(i)$, то

$$q_n(M) = \sum_{(i)} \varphi(i) \alpha_i e^{-\alpha_i M}, \quad (4.21)$$

т. е. МВР должно быть в общем широким. Если «спектр активностей» $\varphi(i)$ сводится к нескольким дискретным полосам, то результирующее МВР должно быть мультимодальным.

Однако наличие поверхности раздела фаз может породить общие механизмы полимеризации и соответственно МВР, совершенно не зависящие от химической природы полимера или ката-

лизатора. С. Е. Бреслер [131] впервые указал, что ограничение роста цепей на поверхности катализатора может управляться равновесием между адсорбцией полимера на поверхности кристаллического катализатора и его растворением. Переход полимера в раствор сопровождается выигрышем конфигурационной энтропии ΔS , пропорциональным в первом приближении \sqrt{M} . Этот выигрыш, естественно, повышает вероятность удаления цепи с поверхности катализатора по мере ее роста и (§ 5, гл. 1) должен, следовательно, приводить к сужению, а не расширению распределения. Узкие МВР при полимеризации изопрена на каталитической системе $Al(iso-C_4H_9) + TiCl_4$ как в чистом мономере, так

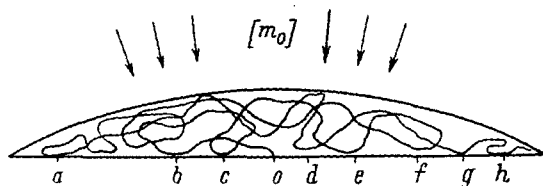


Рис. 37. Схематическое изображение роста цепи на поверхности твердого катализатора.

o — активный центр; a, e, c, d, e, f, g, h — «физические» контакты.

и в растворе (гексан, октан и бензол) или бутадиена в октане действительно наблюдались С. Е. Бреслером и И. Я. Поддубным и др. [133]. Акцент на равновесие между сорбцией и десорбцией, сделанный в этой работе, приводит к (теоретическим) узким распределениям, хорошо согласующимся с экспериментальными, но на опыте для поли- α -олефинов, полученных на тех же или родственных каталитических системах, наблюдаются, как уже упоминалось, как раз очень широкие распределения. Их тоже можно предсказать теоретически, если допустить, в согласии с теорией адсорбции макромолекул Симхи, Фриша и Эйриха [134], что наряду с химическим контактом макромолекула образует ряд физических контактов с поверхностью катализатора (рис. 37).

Гордон и Рйонг-Жун Ро [37] исходят именно из такого предположения, дополняемого гипотезой о возможности обратного расщепления химического контакта. Акт обрыва кинетической цепи сводится при этом к многоступенчатой последовательности событий: сначала должны оборваться все более слабые физические контакты, а затем — химический контакт (авторы вводят лишь некоторые вероятности обрыва этих контактов, пренебрегая детальными механизмами, рассмотренными Бреслером и Поддубным). Но и этого недостаточно: если цепочка не успеет продиффундировать за пределы нернстовского слоя над поверхностью

катализатора, велика вероятность, что химический контакт вновь образуется. Следовательно, в числе прочих факторов константа скорости k_t пропорциональна коэффициенту диффузии D , т. е. обратно пропорциональна M^b ($\frac{1}{2} \leq b < 1$). Но уменьшение скорости обрыва цепи с M должно приводить к широкому МВР. Таким образом, две теории, претендующие на общность, приводят к диаметрально противоположным предсказаниям о характере МВР, причем каждая из этих теорий подкрепляется ограниченным количеством экспериментальных фактов.

Подобная ситуация возникает обычно, если на самом деле теории не являются общими, а отражают лишь два крайних варианта более общей закономерности. Здесь мы вторично сталкиваемся с проблемой о влиянии реальных конфигураций макромолекул и их взаимодействия с растворителем на механизм реакции обрыва кинетической цепи.

3.1. Вывод общего уравнения для МВР. Мы уже указали, что дефектом теории Гордона и Рённг-Жун Ро является практическое пренебрежение выигрышем конфигурационной энтропии при переходе молекул с поверхности катализатора в раствор. Напротив, С. Е. Бреслер, хотя и принимает во внимание возможность возобновления химического контакта, совершенно отбрасывает такой фактор, как скорость диффузии макромолекул в раствор.

Мы попытаемся сейчас, используя лемму, вывести уравнение для стационарного МВР. При этом мы не будем заниматься детализацией параметров и запишем формулу для константы скорости обрыва цепи в самом общем виде:

$$k_t = C \exp(-U/kT) \quad (4.22)$$

Именно стерический фактор C должен учитывать вероятность необратимого отрыва цепочки от катализатора, т. е. $C \sim D$ или

$$C = AM^{-b}. \quad (4.23)$$

Энергия активации U равна работе, которую необходимо произвести для разрыва всех связей макромолекулы с поверхностью катализатора. При этом следует принимать во внимание упомянутый выигрыш конфигурационной энтропии. В работе [133] показано, что закрепление одного конца полимерной цепи на плоскости приводит к уменьшению конфигурационной энтропии на величину

$$\Delta S = k \left(\frac{3}{2\pi} \right)^{1/2} Z^{1/2}, \quad (4.24)$$

где Z — число статических элементов в цепи. Собственно энергия связи цепи складывается из энергии химической связи ΔU и суммы энергий связи физических контактов $\Delta U'$. Полагая,

что энергия связи каждого контакта одна и та же, и принимая во внимание, что число контактов тоже пропорционально $Z^{1/2}$ [37, 134] и эти контакты понижают конфигурационную энтропию, можем записать

$$U = \Delta U + B'Z^{1/2} - T\Delta S = \Delta U - (E' - B')Z^{1/2}, \quad (4.25)$$

где B' — величина, пропорциональная энергии связи одного физического контакта ($\Delta U' = B'Z^{1/2}$); E' — пропорциональный температуре параметр, принимающий во внимание вклады в ΔS как от химического, так и от физических контактов (каждый из последних вкладов также принимается пропорциональным $Z^{1/2}$).

Учтем теперь термодинамическое взаимодействие с растворителем, чтобы выразить Z через M . Конфигурационная энтропия определяется линейными размерами клубков (множитель $Z^{1/2}$), которые пропорциональны $M^{1/2}$ лишь в θ -растворителе. В этом случае мы можем заменить $Z^{1/2}$ на $M^{1/2}$; в остальных случаях (изменив соответствующим образом параметры B' и E') следует заменить $Z^{1/2}$ на $M^{1/z+s} = M^b$ (ср. § 5 гл. 2). Таким образом,

$$U = \Delta U - (E' - B')M^b. \quad (4.25^*)$$

Внося не зависящий от M множитель $\exp(-\Delta U/kT)$ в предэкспоненциальный параметр A , получим вместо (4.22)

$$k_t = AM^{-b} \exp \left[\frac{E' - B'}{kT} M^b \right] \equiv AM^{-b} \exp [(E - B)M^b]. \quad (4.26)$$

Следовательно, параметр распределения может быть выражен в форме

$$\alpha(M) = \alpha_0 M^{-b} \exp [(E - B)M^b], \quad (4.27)$$

и из леммы следует, что

$$q_n(M) = \frac{\alpha_0 e^{(E-B)M^b}}{M^b} \exp \left\{ -\alpha_0 \int_0^M M^{-b} e^{(E-B)M^b} dM \right\}. \quad (4.28)$$

При $b \neq 1/2$ или 1 эта функция не может быть сведена к элементарным, поэтому мы вернемся к формуле для параметра распределения (4.27) и рассмотрим некоторые предельные случаи.

3.2. Полимеризация в очень хорошем растворителе, в θ -растворителе и при выпадении полимера в осадок. В очень хорошем растворителе можно положить $E \gg B$, так как вероятность образования физического контакта очень мала. Сразу оговоримся, что при наличии двойных связей в полимере это неравенство может и не удовлетворяться, так как вероятность адсорбции

будет все же велика. Этот специальный случай мы рассмотрим ниже. Но если неравенство удовлетворяется, то

$$\alpha(M) = \alpha_0 M^{-b} e^{EM^b}. \quad (4.29)$$

Эта функция имеет минимум при

$$M_\alpha = E^{-1/b}.$$

Поскольку мы пренебрегли физическими контактами, теперь попросту $EM^b = \Delta S/k$, причем ΔS следует выразить через (4.24) с заменой Z на M и экспонентов $1/2$ на b . Это дает

$$E = \left(\frac{3M}{2\pi r m_0} \right)^b / M^b = \left(\frac{3}{2\pi r m_0} \right)^b,$$

где r — степень полимеризации статического элемента; m_0 — молекулярный вес мономера. Полагая для оценки $r \approx 20$, $m_0 \approx 50$, получим

$$M_\alpha \approx 2000,$$

т. е. уже начиная с очень малых M $\alpha(M)$ возрастает с M , а это, как мы указывали в § 5 гл. 1, должно приводить к обострению распределения.

Распределение, получающееся при подстановке (4.29) в (4.28), все еще очень сложно и может быть проанализировано лишь численными методами, однако качественный вывод, предсказывающий возможность обострения МВР в очень хороших растворителях, по-видимому, правилен.

На рис. 38 представлено такое МВР, вычисленное в предположении $b = 1/2$. Соответствующее ему весовое распределение записывалось бы в виде

$$q_w(M) = \left(\frac{M}{M_n} \right) \alpha_0 M^{-b} e^{\left(\frac{3M}{2\pi r m_0} \right)^b} \exp \left\{ -\alpha_0 \int_0^M M^{-b} e^{\left(\frac{3M}{2\pi r m_0} \right)^b} dM \right\}. \quad (4.28^*)$$

С. Е. Бреслер с соавторами [133] получил более специальное распределение вида

$$q_w(M) = \frac{\frac{1}{2} \left(\frac{3M}{2\pi r m_0} \right)^{1/2} e^{-\frac{\Delta U}{kT} + \left(\frac{3M}{2\pi r m_0} \right)^{1/2}}}{\left[1 + e^{-\frac{\Delta U}{kT} + \left(\frac{3M}{2\pi r m_0} \right)^{1/2}} \right]^2}. \quad (4.30)$$

В выражении (4.28*) множитель $e^{\frac{-\Delta U}{kT}}$ входит в параметр α_0 . При замене экспонента b в формуле (4.28*) на $1/2$ сходство обоих распределений достаточно очевидно (интеграл в этом случае легко берется).

Авторы работы [133] принимали во внимание обратную диссоциацию активного комплекса полимер—катализатор, но пренебрегли диффузией (полагая, что после расщепления химической связи активный конец цепи остается на поверхности катализатора); как следует из оценки M_n , для хорошего растворителя это пренебрежение позволительно, ибо уже при $M \approx 2000$ начинается монотонное увеличение k_t с молекулярным весом. Этим, видимо, и объясняется, что при полимеризации диенов в хороших

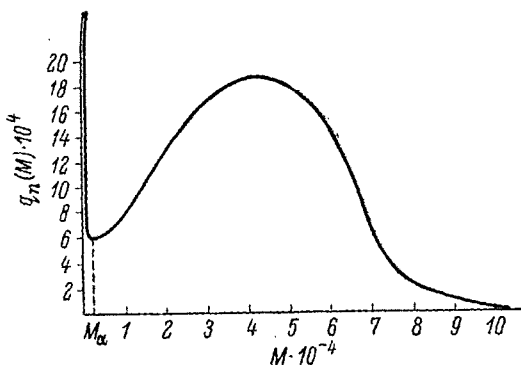


Рис. 38. МВР (4.28) при $\alpha(M) = \alpha_0 \exp(EM^{1/2})/M^{1/2}$.
МВР имеет минимум
в низкомолекулярной области около M_n .

растворителях авторы работы [133] получили сравнительно узкие и симметричные МВР, для расчета которых, впрочем, была применена формула (4.30). С повышением температуры получались более широкие распределения, что связано не с изменением качества растворителя, а с развитием в этих условиях реакций ограничения роста цепи (например, передачи на растворитель, мономер и т. д.). Вероятность подобных реакций обычным образом возрастает с повышением температуры; в дальнейшем мы будем именовать их реакциями случайного или термического обрыва.

К сожалению, мы не располагаем данными об МВР полидиенов, получаемых на катализаторах циглеровского типа в плохих растворителях.

В θ -растворителе $b = 1/2$, а разность $E - B$ должна быть близка к нулю. В осадителе тенденция к адсорбции должна уже доминировать, т. е. $E - B = F < 0$. При $E - B = 0$ (4.28) сведется к распределению тунговского типа

$$q_n(M) = \alpha_0 M^{-b} e^{-\gamma M^{1-b}}, \quad (4.31)$$

где

$$\gamma = \frac{\alpha_0}{1-b}.$$

Это распределение имеет место при *равной вероятности сорбции и десорбции*, когда термодинамическим механизмом С. Е. Бреслера можно пренебречь и обрыв цепи оказывается только диффузионно-управляемым. Все моменты $q_n(M)$ (4.31) легко свести к гамма-функциям с помощью подстановки $\gamma M^{1-b} = \mu$. При этом

$$M = \left(\frac{\mu}{\gamma}\right)^{\frac{1}{1-b}}, \quad dM = \frac{M^b d\mu}{\gamma(1-b)} = \frac{\left(\frac{\mu}{\gamma}\right)^{\frac{b}{1-b}}}{\gamma(1-b)} d\mu.$$

Для ненормированной функции (4.31)

$$\overline{M^q} = \frac{a_0}{(1-b)\gamma^{q-2b+1}} \int_0^\infty \mu^{\frac{q}{1-b}} e^{-\mu} d\mu = \frac{\Gamma\left(\frac{q+1-b}{1-b}\right)}{\gamma^{q-2b}}; \quad (4.32)$$

условие нормировки сводится к $\overline{M^0} = 1$, т. е. (4.31) надо умножить на γ^{-2b} .

q -средние веса равны

$$M_q = \frac{1}{\gamma} \frac{\Gamma\left(\frac{q+1-b}{1-b}\right)}{\Gamma\left(\frac{q-b}{1-b}\right)}, \quad (4.33)$$

в частности

$$\left. \begin{aligned} M_n &= \frac{1}{\gamma} \Gamma\left(\frac{2-b}{1-b}\right), \\ M_w &= \frac{1}{\gamma} \frac{\Gamma\left(\frac{3-b}{1-b}\right)}{\Gamma\left(\frac{2-b}{1-b}\right)}, \\ M_z &= \frac{1}{\gamma} \frac{\Gamma\left(\frac{4-b}{1-b}\right)}{\Gamma\left(\frac{3-b}{1-b}\right)}. \end{aligned} \right\} \quad (4.34)$$

Следовательно, при $b = 1/2$

$$M_z : M_w : M_n = 15 : 6 : 1. \quad (4.35)$$

С увеличением b такое «чисто диффузионное» распределение должно было бы расширяться, но физически подобные распределения нереальны, так как тенденция к росту b должна отражать улучшение качества растворителя, а при этом в $\alpha(M)$ возникает экспоненциальный множитель e^{FM^b} ($F \equiv |E - B|$), быстро подавляющий предэкспоненциальный член M^{-b} и сужающий МВР.

Ниже θ -точки, когда адсорбция начинает превалировать над диффузией,

$$\alpha(M) = \alpha_0 M^{-b} \exp(-FM^b). \quad (4.36)$$

Пока тенденция к выпадению из раствора не чрезмерно велика, или, точнее,¹ пока абсолютная величина FM^b достаточно мала (F близко к нулю) во всем разумном диапазоне M^b , помня, что $b \leq 1/2$, можно ограничиться первым членом разложения e^{-FM^b} , а это даст

$$\alpha(M) = \alpha_0/M^b (1 + FM^b). \quad (4.36^*)$$

Формула (4.36*) при $b = 1/2$ в точности соответствует выведенной Гордоном и Рйонг-Жун Ро [37] в результате весьма детализированного рассмотрения диффузионно-управляемой десорбции растущей цепи. Эти авторы приходят к выражению для k_t :

$$k_t(p) = B/[p^{1/2}(A + p^{1/2})], \quad (4.37)$$

$$\left. \begin{aligned} A &= K_D/k_3\theta d, \\ B &= (2f)^{1/2}k_2K_D[1 + (1/\sigma)]/\pi^{1/2}k_3\theta d, \end{aligned} \right\} \quad (4.38)$$

где p — степень полимеризации; K_2 — предэкспоненциальный множитель в $D = K_D p^{-b}$ (Гордон и Рйонг-Жун Ро полагают $b = 1/2$, ибо в других случаях МВР (4.36*) не сводится к элементарным функциям); k_3 — константа скорости восстановления химического контакта; θ — толщина адсорбционного слоя; $d \gg \theta$ — толщина нерывового диффузионного слоя, через который должны «прорваться» цепочки, чтобы обрыв стал необратимым; f — жесткость цепочки, определяемая как степень полимеризации статистического элемента; k_2 — константа скорости обратимого разрыва химической связи (активного конца цепи с катализатором); $\sigma = -\ln(1-x)$, где x — вероятность образования физического контакта с постоянной энергией связи (рис. 37). Функция распределения записывается при этом в виде

$$q_n(p) = \frac{k_t(p)}{k_p} \exp - \int_1^p \frac{k_t(p)}{k_p} dp,$$

что при подстановке $k_t(p)$ и интегрировании дает

$$q_n(p) = A^G G/[2p^{1/2}(A + p^{1/2})^{G+1}], \quad (4.39)$$

где

$$G = 2B/k_p.$$

¹ Заметим, однако, что это уточнение носит не столько физический, сколько формальный характер.

Связь параметров A и G в формуле (4.39) с α_0 и F в формуле (4.36*) находится непосредственным сопоставлением $k_t(p)/k_p$ с $\alpha(M)$. Легко убедиться, что для (4.39)

$$\left. \begin{aligned} M_n &= 2A^2m_0/(G-1)(G-2), \\ M_w &= 12A^2m_0/(G-3)(G-4), \\ M_z &= 30A^2m_0/(G-5)(G-6), \end{aligned} \right\} \quad (4.40)$$

т. е.

$$\left. \begin{aligned} M_z : M_w &= \frac{15(G-3)(G-4)}{6(G-5)(G-6)}, \\ M_w : M_n &= (6:1) \frac{(G-1)(G-2)}{(G-3)(G-4)}. \end{aligned} \right\} \quad (4.41)$$

Сравнение формул (4.41) с (4.35) отчетливо показывает, что возрастающая тенденция к адсорбции приводит к дальнейшему расширению распределения. (Для полиэтилена G может принимать значения от 4 до 8 [37]; этим подчеркивается *приблизительность распределения* (4.39) или (4.36*) по сравнению с точным распределением (4.28)).

3.3. Влияние среды или избирательной адсорбции на реакцию роста цепи. В одной из своих работ Мусса [135] пытается объяснить широкие МВР для полиэтилена низкого давления на основе представлений об автокаталитическом росте цепей, напоминающих интерпретацию гель-эффекта. В § 2 гл. 4 мы уже отмечали, что допущение об увеличении эффективной скорости роста с M статистически равноценно допущению об уменьшении скорости механизма с M . Однако вышеприведенное рассмотрение физических механизмов показывает, что в случае полиэтилена низкого давления на самом деле имеет место именно уменьшение скорости обрыва с M . Рассмотрение табл. 2 и 3 работы Гордона и Рйонг-Жун Ро [37] показывает, однако, что во всех случаях, когда экспериментальные МВР подгонялись под уравнение (4.39), расчет M_w/M_n по этому уравнению приводит к завышению, часто очень сильному, ширины распределения по сравнению с рассчитанной методом суммирования фракций. Авторы объясняют это тем, что на рассмотренный ими механизм обрыва накладывается чисто статистический механизм, который сам по себе привел бы к распределению вида $\alpha e^{-\alpha M}$. Поскольку это распределение значительно уже, нежели (4.39), естественно, что для него $M_w : M_n$ будет меньше. Таким путем Гордон и Рйонг-Жун Ро устраняют несоответствие между экспериментальными результатами и формулой (4.39), которая теперь сводится к соотношению

$$q_n(p) = \left[\frac{G}{2p^{1/2}(A+p^{1/2})} + C \right] \left(\frac{A}{A+p^{1/2}} \right)^G e^{-Cp} \quad (4.42)$$

с $C = k'_t/k_p$, где k'_t — константа скорости случайного (термического) обрыва.

Можно, однако, указать и другую причину сужения распределений (4.39), вопреки точке зрения Мусса, именно из-за *уменьшения скорости роста цепи с M* . Такое уменьшение может иметь место только в системах с доминирующей адсорбцией. Представим себе, что растущая цепочка покрывает активный участок катализатора, как это схематически изображено на рис. 37 и 39, а. В осадителях макромолекулы стремятся глобулизироваться; поэтому изображенный в разрезе сферический сегмент образовав-

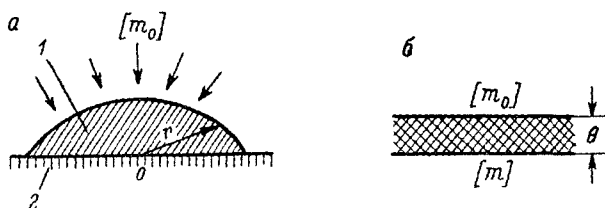


Рис. 39. Схематическое изображение перехода к диффузионно-контролируемому росту цепи при полимеризации на циглер-наттовских катализаторах.

а — диффузионный барьер, образованный растущей макромолекулой; б — плоская задача, соответствующая (а), 1 — растущая макромолекула; 2 — поверхность катализатора; о — активный центр.

шегося полимера становится диффузионным барьером на пути мономера к активному центру. Для расчета абсолютной скорости притока мономера к этому центру следовало бы произвести усреднение по всем расстояниям r (рис. 39, а). Однако для расчета изменения этой скорости достаточно констатировать, что линейные размеры сегмента возрастают пропорционально $M^{1/3}$.

Поэтому для грубой качественной оценки мы можем перейти к плоской задаче (рис. 39, б) и рассматривать адсорбционный слой толщины $\theta = r$; концентрация мономера на поверхности катализатора равна $[m]$; за пределами слоя $[m_0] = \text{const}$. Стационарное решение уравнения Фика для этого случая имеет вид

$$\Phi = D_m ([m_0] - [m]) / \theta, \quad (4.43)$$

где Φ — диффузионный поток; D_m — коэффициент диффузии мономера. Разумеется, на самом деле здесь не может быть стационарного решения, так как слой непрерывно растет. Если, однако, приложить к этому слою принцип квазистационарности, сформулированный в гл. 1, т. е. принять $\Phi = \text{const}$, мы получим

$$[m] = [m_0] - \frac{\Phi r}{D_m} = [m_0] - \frac{\Phi}{D_m} K M^{1/3}, \quad (4.43^*)$$

где K — константа пропорциональности между r и $M^{1/2}$ (рис. 39, а). Разумеется, подобное свёрхупрощение не вполне закононо; с увеличением толщины слоя одновременно убывают и Φ и $[m]$, и уравнение (4. 43*) имеет смысл лишь очень грубого качественного приближения, показывающего, что концентрация мономера вблизи активного центра убывает с ростом молекулярного веса. Но, следовательно, и скорость роста цепи должна убывать с M по приближительному закону

$$r_p = r_p^0 - \kappa M^{1/2} = r_p^0 - \kappa (m_0 p)^{1/2}, \quad (4. 44)$$

где

$$r_p^0 = k_p [m_0]; \quad \kappa = k_p \frac{\Phi}{D_m} K;$$

m_0 — молекулярный вес мономера. Поэтому при всех сделанных упрощениях результирующий переменный параметр распределения может быть представлен в виде

$$\alpha(M) = \frac{\alpha'_0}{M^b (1 + FM^b) (1 - \kappa' M^{1/2})}, \quad (4. 45)$$

где $\kappa' = \kappa/r_p^0$; α'_0 отличается от α_0 в (4. 36*) множителем r_p^0 . Из уравнения (4. 45) следует, что при учете диффузии мономера через адсорбционный слой переменный параметр распределения убывает с M медленнее, чем в случае, когда рост цепи не является диффузионно-контролируемым, а значит, распределение оказывается более узким, чем (4. 39). Качественно такой же результат мы получили бы и при строгом рассмотрении задачи о нестационарной диффузии с подвижной границей (рис. 39).

При переходе от осадителя к растворителю следует принять, что κ' стремится к нулю, так как теперь мономер свободно проходит через растущий клубок и процесс роста утрачивает диффузионно контролируемый характер.

А. А. Коротков [136] полагает, однако, что при полимеризации диенов даже в хороших растворителях имеет место избирательная адсорбция растущих цепей на поверхности катализатора. «Физически» контакты образованы двойными связями, и прочность их относительно велика. Поэтому по мере возрастания молекулярного веса здесь также затрудняется доступ мономера к активному центру, и вызванное этим понижение скорости роста само по себе может привести к сужению МВР. А. А. Коротков склонен придавать решающее значение в регулировании МВР именно этому, а не термодинамическому механизму.

В настоящее время отсутствуют экспериментальные данные, на основании которых можно было бы исключить один из этих механизмов, но представляется маловероятным, чтобы в очень хороших растворителях (где клубки сильно набухают) была бы

возможна полная «блокада» активного центра. Однако с ухудшением качества растворителя этот фактор может начать играть значительную роль, даже выше θ -точки.

§ 4. Заключение к главе 4

В § 2 на примере полиэтилена высокого давления мы продемонстрировали удобство использования математического формализма, основанного на применении леммы и принципа инверсии.

В случае стереоспецифической полимеризации вывод МВР был сделан при анализе уже не эффективных, а реальных скоростей роста и обрыва цепей. Одним из наиболее важных результатов этого анализа нам представляется то, что МВР, получающиеся при полимеризации на циглер-наттовских катализаторах, *существенным образом определяются средой, в которой ведется процесс*, точнее, растворимостью полимера в этой среде. Это обстоятельство открывает принципиальную возможность регулирования МВР. В самом общем виде МВР может быть представлено в форме

$$q_n(M) = \frac{\alpha_0 \exp(FM^b)}{M^b(1 - \kappa M^b)} \exp \left\{ -\alpha_0 \int_0^M \frac{\exp(FM^b)}{M^b(1 - \kappa M^b)} dM \right\}. \quad (4.46)$$

Из формальных соображений множитель $(1 - \kappa M^b)$, характеризующий диффузионно контролируемый рост цепей, мы заменили на $(1 - \kappa M^b)$, но следует помнить, что при $b > 1/3$ κ быстро стремится к нулю. Это уравнение содержит три параметра: F , b и κ , непосредственно зависящие от характера взаимодействий полимер—растворитель. Определяющим является параметр F , описывающий равновесие между адсорбцией и растворением.

Напомним, что F мы определили как

$$\frac{E' - B'}{kT},$$

где B' определяет энергию связи одного адсорбционного («физического») контакта; E' — выигрыш конфигурационной энтропии при переходе растущей цепочки в раствор. Мы рассмотрели 3 варианта.

1. В хороших растворителях $E' \gg B'$, т. е. F — существенно положительная величина. (Правильнее, по-видимому, говорить «в хороших растворителях и при малой энергии адсорбционной связи», так как последняя зависит от химической структуры полимера и катализатора). Анализ переменного параметра распределения $\alpha(M)$ в этом случае показывает, что уже начиная с M порядка нескольких тысяч $d\alpha/dM > 0$. Это означает следующее. Реакция обрыва цепи складывается из собственно отрыва цепочки от активного центра и диффузии ее в раствор, без чего может возобновиться химическая связь с катализатором. Вероятность

собственно отрыва благодаря увеличивающемуся с M выигрышу конфигурационной энтропии возрастает с M , но скорость диффузии убывает. Однако диффузия доминирует лишь при малых M , и в первом приближении ею можно пренебречь, как и в теории С. Е. Бреслера. Поэтому при положительных F получаются узкие распределения.

2. Вблизи θ -точки или при сильном сродстве полимера к катализатору, т. е. при $F=0$ (энергия адсорбции и выигрыш энтропии взаимно уравниваются), процесс обрыва цепи контролируется только диффузией — параметр распределения обратно пропорционален M^b , причем b должно быть порядка $1/2$; в получающемся распределении тунгвского типа $M_z : M_w : M_n = 15 : 6 : 1$, т. е. оно весьма широко.

3. Адсорбция доминирует (ниже θ -точки или вблизи от нее при очень большой энергии связи физических контактов). При этом $F < 0$, и если абсолютное значение FM^b в достаточно широком диапазоне M невелико, то МВР сводится при $b=1/2$ к распределению Гордона и Рйонг-Жун Ро, еще более широкому, чем предыдущее.

С увеличением F два других параметра распределения b и κ меняются по-разному; b также возрастает с F и при положительных F дополнительно обостряет МВР за счет экспонента. В целом, однако, b не влияет на МВР определяющим образом. Параметр κ очень быстро убывает с F , практически обращаясь в нуль уже в θ -растворителе. Поэтому влияние его может сказываться лишь в третьем случае. Это отражает тот простой факт, что при выпадении полимера из раствора доступ мономера к поверхности катализатора затрудняется, и рост цепи становится диффузионно контролируемым. Следовательно, при ухудшении качества растворителя МВР не будет безгранично расширяться благодаря компенсирующему фактору $1-\kappa M^{1/2}$ в (4.45). Более того, оно может даже оказаться уже, чем это следует из теории Гордона и Рйонг-Жун Ро.

По-видимому, сказанное типично для полимеризации α -олефинов. При полимеризации диенов возможны осложнения, связанные с избирательной адсорбцией и затруднением доступа мономера к активному центру.

Наложение на все три варианта процессов случайного (термического) обрыва, естественно, увеличивает ширину распределения при $F > 0$, когда $M_w : M_n < 2$, и уменьшает ее при $F \leq 0$, когда $M_w : M_n > 2$. Первая часть этого предсказания подтверждается результатами С. Е. Бреслера [133] (ширина МВР увеличивается с возрастанием температуры); вторая часть не может считаться прямо доказанной, ибо сужение широких МВР ($F \leq 0$) может быть обусловлено и затруднениями роста цепей.

Вопрос о влиянии возможной «полидисперсности активности» катализатора, по-видимому, исчерпывается работой [133], поскольку при хорошей растворимости полимера полидисперсность

мала. В другой работе тех же авторов [36, 137] наблюдались мультимодальные (с 2 и 3 максимумами) МВР для полиизопрена. Следовательно, если и имеется полидисперсность активности, то она носит дискретный характер. К аналогичному выводу приходит и Рйонг-Жун Ро [37]. Мы напомним отправную точку зрения Натта [129]: для каждого типа центров удовлетворяется распределение $\alpha_i e^{-\alpha_i M}$. Но при этом условии наложение случайного термического или иного обрыва не отразится на ширине МВР. Рйонг-Жун Ро показал, однако, что в присутствии модификаторов распределение сужается. Следовательно, широкие МВР полиэтиленов низкого давления обусловлены диффузионно контролируемым процессом обрыва цепи, а не распределением активностей.

К сожалению, мы не располагаем достаточными экспериментальными данными для проверки предложенной теории, так как надежные измерения МВР были произведены только для полиэтиленов низкого давления и для полидиенов в хороших растворителях. Поскольку полиэтилен был нерастворим в средах, где велась его полимеризация (см. [37], стр. 53, табл. 2 и 3 и библиографию), полученные результаты — широкие распределения — вполне согласуются с общей теорией. По противоположной причине согласуются с ней и результаты, полученные С. Е. Бреслером; при полимеризации полидиенов в очень хороших растворителях получились узкие МВР.

В наших опытах [35] с полиизобутиленом, синтезированным при 0° на каталитической системе $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3 + \text{TiCl}_4$ при различных соотношениях Al/Ti [138], в большинстве случаев, независимо от абсолютных значений M_z и M_w , мы получили отношения $M_z : M_w$ порядка 1.7, т. е. меньше, чем следует из формул (4.34) при $b \geq 1/2$. Поскольку в гептане для полиизобутилена $b \approx 1/2$ [35], а полимеризация велась в сходном растворителе (изооктане), где при 0° С b должно быть того же порядка, т. е. процесс шел вблизи θ -точки, но без выпадения полимера в осадок, этот случай можно рассматривать как промежуточный между чисто диффузионно управляемым обрывом цепи и полимеризацией, описываемой уравнением (4.46) с $\kappa=0$ и малым положительным F . Подставляя в (4.29) F вместо E и полагая, что F на порядок меньше $E = \left(\frac{3}{2\pi r m_0}\right)^{1/2}$ (стр. 160), мы получим $M_n \approx 10^4$, что при $M_w \leq 4 \cdot 10^4$ ([35]) может количественно объяснить сужение МВР, не говоря уже об общей тенденции к сужению с ростом F .

Таким образом, предложенная теория, по-видимому, правильно описывает, в самой общей форме, изменение МВР с качеством растворителя при гетерогенной полимеризации циглер-наттовского типа. Однако количественная проверка теории, требующая для расчета моментов численного интегрирования функции (4.46), в настоящее время невозможна ввиду отсутствия данных об МВР одного и того же полимера, полученного в разных средах.

Глава 5

ПРИНЦИПЫ АНАЛИЗА НЕКОТОРЫХ НЕРАВНОВЕСНЫХ И ПЕРЕХОДНЫХ РАСПРЕДЕЛЕНИЙ

§ 1. Основные особенности неравновесной полимеризации

В соответствии с определением равновесной полимеризации (гл. 1) под неравновесной полимеризацией мы будем понимать такой процесс, при котором нарушены условия квазистационарности. Если по-прежнему за основную характеристику процесса (и соответствующего МВР) принимать отношение скоростей r_i/r_p , то нестационарность, или неравновесность, может быть обусловлена либо очень быстрым изменением этого отношения со степенью конверсии ψ , либо вообще отсутствием элементарной реакции обрыва кинетической цепи.

Первый вариант обычно сопряжен с переходными состояниями — предстационарным периодом (о котором говорилось в гл. 3 в связи с МВР полистирола, полученного термической полимеризацией при очень низких конверсиях; подробно вопрос о предстационарном состоянии рассмотрен в монографиях Х. С. Багдасарьяна [14] и Бамфорда и др. [23]), заключительным периодом радикальной полимеризации, гель-эффектом (гл. 6), а также переходом от одного стационарного режима к другому в силу внешних причин (§ 3 гл. 3). При достаточной постепенности изменения r_i/r_p анализ соответствующих переходных МВР может быть осуществлен на основании общих принципов, изложенных в § 2 гл. 3 (изменение МВР со степенью конверсии).

Второй вариант связан с так называемыми живыми цепями. Мы уже пользовались этим термином, понимая под ним любые растущие цепи. Однако М. Шварц [30], который впервые употребил этот термин, имел в виду процесс неограниченного роста цепей при анионной полимеризации, типичный для неполярных мономеров. В подобных системах, где в качестве катализатора обычно используются металлоорганические соединения (например, металлалкилы, натрийнафталиновый комплекс, щелочные металлы и др.), цепи прекращают рост лишь при исчерпании мономера. В этом и заключается главная особенность процесса — он протекает при отсутствии реакции обрыва цепи. Добавление новой порции мономера к раствору прекративших рост цепочек

немедленно приводит к возобновлению их роста. Именно поэтому Шварц и назвал такие цепи живыми.

В случае мономеров, не содержащих реакционноспособных функциональных групп или атомов (СО, галоген, CN и т. д.), скорость роста цепей r_i в общем невелика. При введении в реакционную смесь после остановки роста «чужого» мономера образуется блок-сополимер. В принципе подобную операцию можно повторять многократно [139].

Поскольку обрыв цепи отсутствует, идеальный процесс такого рода при условии $k_i \gg k_p$ должен приводить к получению совершенно гомодисперсных полимеров, будь то гомополимер или блок-полимер. В действительности подобный идеал недостижим, но полимеры с очень узкими МВР ($M_w : M_n < 1.1$) таким путем получить нетрудно. Их среднечисленный молекулярный вес однозначно определится отношением концентраций затраченного мономера и катализатора.

Процессы с участием живых цепей имеют огромное значение, как в разнообразных приложениях, так и для чисто научных целей. Это обусловлено принципиальной регулируемостью, вытекающей из самой сущности процесса, особенно при относительно малой скорости роста цепей.

Особый интерес представляет каталитическая полимеризация полярных мономеров. Весьма детальные кинетические исследования [140], среди которых значительное место принадлежит исследованиям А. А. Короткова (например, [141, 142]), показали, что в этом случае наряду с дозировкой катализатора и мономера более тонкое регулирование процесса может быть осуществлено вариацией растворителя. Это обстоятельство в значительной мере обусловлено особенностями строения активного комплекса, образуемого катализатором и растущим концом цепи. В случае таких полярных мономеров, как акрилаты, проведение полимеризации в неполярном растворителе с использованием стереоспецифических растворимых катализаторов, в частности литийалкилов, обеспечивает получение изотактических полимеров с очень узким к тому же МВР. Воздействуя на структуру комплекса более полярным растворителем, можно, напротив, получить синдиотактический полимер.

Таким образом, системы с живыми цепями позволяют получать полимеры регулируемого молекулярного веса, состава и тактичности и с МВР, значительно более узкими, чем при фракционировании. Можно регулировать и степень разветвленности, а также длину ветвей у привитых полимеров, причем эти привитые полимеры могут быть просто разветвленными гомополимерами или привитыми сополимерами в обычном понимании этого термина. Чаще всего подобный процесс осуществляется «металлацией» промежуточных звеньев полиметакриловых эфиров [143], полярные боковые группы которых становятся инициаторами жи-

вых ветвей. Степень разветвленности регулируется дозировкой «металлирующего» агента, которым может быть тот же бутил-литий.

Для изучения этой специфической разновидности неравновесной полимеризации особую роль приобретают методы анализа композиционной неоднородности и молекулярного полиморфизма, рассмотренные в § 8 гл. 2 (см. [144, 96, 102]).

При полимеризации под влиянием анионных возбuditелей в полярных средах возможно развитие реакций передачи цепи и, хотя число кинетических цепей до конца процесса остается неизменным, он в соответствии с леммой становится равновесным. Однако если полярный растворитель присутствует в виде малой примеси в реакционной среде или если константа скорости передачи цепи невелика, то переход от неравновесного к равновесному распределению происходит очень медленно. При этом вся полимеризация протекает как переходный процесс, и для исследования ее оказывается возможным принцип анализа МВР, основанный на измерении участков площади сложного распределения, соответствующих живым и мертвым цепям (а не на измерении $M_w : M_n$). Важно, что здесь исчезает необходимость детального анализа формы кривой распределения.

Живые цепи возникают не только при анионной полимеризации, но в принципе возможны и в других процессах, протекающих без обрыва цепи. К числу таких процессов может относиться, в частности, аддитивная полимеризация циклических мономеров (§ 5 гл. 5). Если в результате последнего процесса получается полиамид или полиэфир, полимеризация, как правило, носит, кроме того, переходный характер, ибо основной процесс осложняется вторичными обменными реакциями и поликонденсационным равновесием, которое в конечном счете приводит к установлению равновесного МВР с $M_w : M_n = 2$. Исключением из этого правила является полимеризация α -полипептидов из ангидридов Лейкса [24]; α -полипептиды устойчивы и не подвержены обменным реакциям, протекающим при поликонденсационном равновесии [145] (см. также [140], гл. VIII). При синтезе полипептидов разыгрываются весьма специфические кинетические эффекты, обусловленные обратной связью между конформацией образующейся цепи и скоростью ее роста (§ 4 гл. 3), осложненные к тому же специфическими эффектами растворителя.

Принимая во внимание, что кинетика полимеризации ангидридов Лейкса в русских изданиях не освещена, а роль α -полипептидов как биологических моделей огромна, мы дадим в § 5 этой главы полный кинетический вывод соответствующего МВР. Этот вывод вообще характерен для любого ненарушенного процесса роста живых цепей и может служить иллюстрацией применяемых методов описания таких процессов.

§ 2. Общие закономерности ненарушенного роста живых цепей

В принципе расчет МВР в этом случае целесообразен, если реакция «случайного» обрыва цепи все же начинает действовать на какой-то стадии процесса или инициирование не мгновенно. Ясно, что в противном случае МВР попросту вырождается в прямую линию, соответствующую полностью гомодисперсному полимеру.

Имеющиеся схемы расчета [31, 140], где МВР выводится сначала на основании общих принципов, т. е. с учетом всех возможных элементарных реакций, а затем приводится к частным случаям, когда отсутствует обрыв или передача цепи, не представляются нам экономными в силу соображений, изложенных в гл. 1, а также потому, что достаточно подробная (для практических целей, во всяком случае) информация может быть получена из прямого анализа распределения площадей в мультимодальном экспериментальном МВР.

Поэтому, не задаваясь никакими априорными схемами, положим, что инициирование не было мгновенным, но протекало во времени, причем в какой-то момент скорость его была максимальна. Если при этом период инициирования Δt_0 был весьма мал по сравнению с временем t дальнейшей полимеризации, то можно считать, что в момент $t \gg \Delta t_0$ (чему соответствует расход мономера $\Delta[m]$, или степень конверсии ψ) МВР живых цепей описывается функциями Гаусса или Пуассона, соответственно

$$q_n(M) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\mu} \exp\left[-\frac{(M - \bar{M})^2}{2\mu^2}\right] \quad (5.1)$$

или

$$q_n(p) = \frac{e^{-\bar{p}} (\bar{p})^p}{p!}, \quad (5.2)$$

где p — степень полимеризации; \bar{M} и $\bar{p} = \bar{p}_n$ соответствуют максимумам распределений (нетрудно убедиться, что в (5.1) M также совпадает с M_n). Разумеется, вид этих распределений обусловлен сделанными предположениями об инициировании. При других предположениях вид $q_n(M)$ может быть иным. Например, можно допустить, что число активных цепочек, создаваемых в единицу времени в период инициирования, убывает с течением времени по экспоненциальному закону вследствие расхода катализатора. В этом случае должна получиться кривая распределения с низкомолекулярным шлейфом [142, 31], так как «запоздавшие» с началом роста цепочки содержатся в меньших количествах, чем начавшие свой рост сразу. Шлейф должен сохраниться и при переходе от $q_n(M)$ к $q_w(M)$.

Заметим еще, что распределение (5.1) является в общем удобной фикцией, так как не удовлетворяет основному требованию,

предъявляемому к модельным функциям, т. е. не обращается в нуль при $M=0$ (ср. § 1 гл. 4). Правда, при достаточно больших M_n отличие $q_n(M)$ от нуля при $M=0$ ничтожно. Все же реалистичнее формула (5.2), предсказывающая слабо асимметричное МВР и могущая быть выведена строгим образом (§ 5). Однако, как уже говорилось, предлагаемый далее метод анализа экспериментальных кривых не требует знания истинной формы неравновесного участка МВР.

Итак, примем в самом общем виде, что к моменту t_0 , когда исчерпанся катализатор, возникло некоторое распределение живых цепей $q_{n,0}^*(M)$. За последующий период времени $\Delta t = t - t_0$ каждая цепочка прорастет на одну и ту же величину ΔM . Если исходное число живых цепей (в момент t_0) было $[P^*]$, а исходная концентрация мономера была $[m_0]$ — $[P^*] \bar{p}_n^0$, где \bar{p}_n^0 — начальная среднечисленная степень полимеризации, и если \bar{p}_n^0 мало и $[P^*] \ll [m_0]$ (что, разумеется, соответствует почти мгновенному иницированию), то

$$\Delta M \cong \frac{\{[m_0] - [m]\} m_0}{[P^*]} \equiv \frac{\Delta [m]}{[P^*]} m_0, \quad (5.3)$$

где m_0 — молекулярный вес мономера; $[m]$ — концентрация непрореагировавшего мономера в момент t . Так как степень конверсии $\psi = \frac{\Delta [m]}{[m_0]}$, то можно записать (5.3) также в виде

$$\Delta M \cong m_0 \frac{\psi [m_0]}{[P^*]}. \quad (5.3^*)$$

Различным Δt будут соответствовать идентичные $q_n^*(M)$, сдвинутые друг относительно друга на интервалы $(\Delta M)_{k+1} - (\Delta M)_k$ (рис. 40). Мы видим, что абсолютная (геометрическая) ширина распределений $q_n^*(M)$ остается постоянной, тогда как статистическая ширина непрерывно уменьшается. В самом деле, в любой момент t

$$q_{n,t}^*(M + \Delta M) = q_{n,0}^*(M), \quad (5.4)$$

причем

$$M_{n,t} = M_{n,0} + \Delta M.$$

Нетрудно убедиться, что второй момент нового распределения

$$\begin{aligned} \overline{M}_n^2 &\equiv M_{w,t} M_{n,t} = \overline{M}_n^2 + 2M_{n,0} \Delta M + \\ &+ (\Delta M)^2 = M_{w,0} M_{n,0} + 2M_{n,0} \Delta M + (\Delta M)^2, \end{aligned} \quad (5.5)$$

т. е. дисперсия этого распределения совпадает с исходной

$$\mu_n^2 = M_{w,t} M_{n,t} - M_{n,t}^2 = M_{w,0} M_{n,0} - M_{n,0}^2 = \mu_n^2. \quad (5.5^*)$$

Напротив, коэффициент дисперсии исходного распределения $\Delta_0 = \frac{\mu_0}{M_{n,0}}$, тогда как для нового распределения он равен

$$\Delta_t = \frac{\mu_0}{M_{n,0} + \Delta M} \quad (5.6)$$

и стремится к нулю с ростом ΔM .

Из (5.5) следует, что

$$M_{w,t} = \frac{M_{w,0}M_{n,0} + 2M_{n,0}\Delta M + (\Delta M)^2}{M_{n,0} + \Delta M}. \quad (5.7)$$

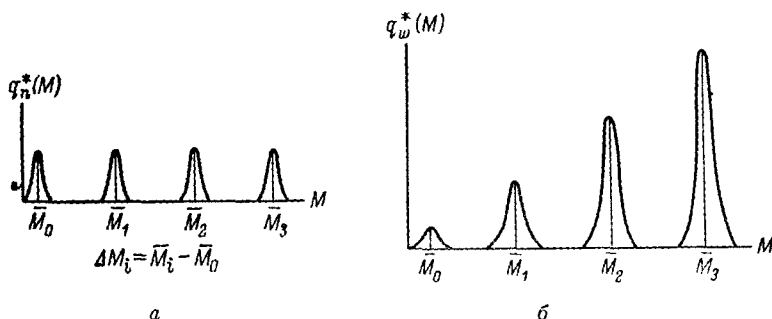


Рис. 40. Изменение численной (а) и весовой (б) функции распределения живых цепей со степенью конверсии. Численная функция нормирована к постоянному числу живых цепей, а весовая — к их переменному весу (пропорциональному ψ).

Весовое распределение $q_w^*(M)$ в отличие от $q_n^*(M)$ будет менять также форму, потому что операция умножения $q_n^*(M)$ на $M/M_{n,t}$ каждый раз будет происходить в новом диапазоне M .

Для последующих цепей нам окажется выгодным пользоваться весовыми распределениями, нормированными не к единице, а к $\Delta[m]$ или ψ . Это существенно, так как особенностью рассматриваемого процесса является неизменность полного числа цепей при монотонном увеличении их длины. Следовательно, набор кривых $q_w^*(M)$, соответствующих рис. 40, а, представится диаграммами возрастающих площадей (рис. 40, б); площадь, заключенная под каждой кривой, пропорциональна ψ .

Формулы (5.6) и идентичная ей

$$\frac{M_{w,t}}{M_{n,t}} = \frac{M_{w,0}M_{n,0} + 2M_{n,0}\Delta M + (\Delta M)^2}{(M_{n,0} + \Delta M)^2}, \quad (5.8)$$

из которой видно, что при неограниченном увеличении ΔM (например, при непрерывной подаче мономера) $M_{w,t}/M_{n,t} \rightarrow 1$, характеризуют изменение коллидисперсности живых цепей с ψ и служат достаточно однозначной характеристикой процесса полимеризации.

Заметим, что никаких других выводов извлечь из более строгого рассмотрения кинетики, где для линеаризации уравнений роста цепей вводится условное время $\nu = t [m]$ ([31, 142]; см. также § 5), не удается.

Как уже говорилось, рассмотренный простой процесс существенно видоизменяется при появлении в системе гасящих примесей, играющих роль обрывателей или переносчиков цепи [146, 147], или при проведении полимеризации в некоторых полярных растворителях.

На первый взгляд, такая проблема не должна возникать, ибо наличие подобных, повышающих полидисперсность примесей, очевидным образом нежелательно. Однако от них иногда очень трудно бывает избавиться, и характерные изменения МВР могут явиться указанием на наличие примеси, которую трудно зарегистрировать кинетическими методами. Далее, переход к полярным растворителям нередко повышает активность катализатора и соответственно валовую скорость полимеризации, т. е. технологически выгоден. Поэтому нужно отдавать себе ясный отчет в том, к чему подобная выгода может привести.

Мы рассмотрим теперь приложение леммы к ряду родственных проблем, касающихся переходных процессов. Заметим, что эти проблемы уже были решены строгими кинетическими методами [31, 140, 146—147]; но возможность использования леммы как раз позволяет обойтись без уравнений кинетики. Это существенно упрощает и делает более наглядным анализ переходных МВР.

§ 3. Рост живых цепей при наличии реакций переноса цепи

Эта проблема была детально рассмотрена в работе [31]. При катализируемой бутил-литием полимеризации диенов переход от углеводородной среды к более полярным растворителям типа эфира или добавление небольших количеств таких растворителей повышает валовую скорость полимеризации, но резко меняет ее характер. Добавка играет роль модификатора — переносчика кинетических цепей; если константа скорости передачи цепи k_{tr} меньше, но не чрезмерно, константы скорости роста цепи, непосредственно удовлетворяются условия применимости леммы, и узкие распределения вида (5. 2) перестают зависеть от $\Delta [m]$ и вырождаются в $q_n(M) = \alpha e^{-\alpha M}$, где

$$\alpha = r_{tr}/r_p = \frac{k_{tr}}{k_p} \frac{[c]}{[m]m_0}; \quad (5. 9)$$

$[c]$ — постоянная концентрация модификатора. Это, действительно, наблюдается на опыте.

Представим себе теперь, что $k_{tr} \ll k_p$, так что лемма, строго говоря, уже неприменима, ибо среднее время жизни цепей τ теперь оказывается одного порядка с временем проведения полимеризации.

Мы можем, однако, приложить ее к той части цепей, которые уже прекратили рост. Полагая, что инициирование было мгновенным, мы можем утверждать, что в любой момент распределение складывается из неравновесного распределения живых цепей типа (5. 2) и равновесного распределения мертвых цепей, которое, однако, обрывается при $M = \bar{M}$. Это схематически изображено на рис. 41, а и б (весовое распределение). Кривые $q_w(M)$ нормированы к ψ . Это позволяет лучше понять, что произойдет далее. Равновесная часть по мере израсходования мономера будет пополняться мертвыми цепями, и ее ординаты будут увеличиваться значительно быстрее, чем ординаты неравновесной части (где приращение весовых долей компенсируется потерями при переходе целых цепочек в равновесную часть $q_w(M)$). Следовательно, по мере движения в сторону больших M неравновесная часть будет все уменьшаться и в конце концов сольется с равновесной кривой (рис. 41, б). Этот процесс также наблюдался на опыте [31].

Как указывалось, положение ΔM при мгновенном инициировании находится из

$$\Delta M = \frac{\{[m_0] - [m]\} m_0}{[P^*]},$$

где под $[P^*]$ понималась постоянная концентрация живых цепей. Теперь $[P^*]$

следует заменить на мгновенную концентрацию цепей, образовавшихся в самом начале ($t=0$) и не прекративших своего роста к моменту t , $[P^*] = [P_0^*] e^{-t/\tau}$, здесь τ — среднее время жизни живой цепи.

Следовательно, ненормированная численная функция распределения по степеням полимеризации $q_n(p)$ ¹ в любой момент t после начала полимеризации может быть приведена к виду

$$q_n(p) = A_1 q_1(p) + A_2 q_2(p), \quad (5. 10)$$

¹ В этом параграфе для основных выводов удобнее пользоваться именно $q_n(p)$ и $q_w(p)$. В следующем параграфе мы вернемся к $q_n(M)$ и $q_w(M)$.

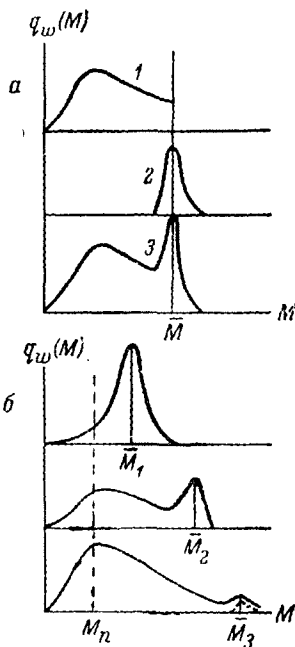


Рис. 41. Изменение молекулярно-весового распределения живых цепей при наличии медленной реакции передачи цепи.

а — полное (3) и составляющие распределения — незавершенное равновесное (1) и неравновесное (2); б — изменение полного МВР с ψ .

где

$$\left. \begin{aligned} q_1(p) &= \alpha e^{-\alpha p} \text{ при } p < \bar{p}, \\ q_1(p) &= 0 \text{ при } p \geq \bar{p}, \\ q_2(p) &= \frac{e^{-\bar{p}} (\bar{p})^p}{p!}, \\ A_2 &= [P_0^*] e^{-t/\tau}, \end{aligned} \right\} \quad (5.11)$$

(\bar{p} — максимум распределения живых цепей).

A_1 сложится из $[P_0^*](1 - e^{-t/\tau})$ первичных цепей, прекративших рост в результате первого акта передачи цепи, вторичных, третичных и т. д. цепей, уже успевших оборваться, и $[P_0^*](1 - e^{-t/\tau})$ живых цепей, начавших свой рост с опозданием (в результате актов передачи цепи) и еще не оборвавшихся (совпадение числа «опоздавших» живых цепей с числом первичных мертвых цепей следует из условия постоянства полного числа живых цепей в рассматриваемом процессе). Расчет полного числа цепей, определяющего величину A_1 , возможен, но неудобен, и проще, как уже говорилось, перейти к весовым функциям, нормированным к ψ или $\Delta[m]$:

$$q_w(p) = B_1 q_{1,w}(p) + B_2 q_{2,w}(p). \quad (5.10^*)$$

При нормировке к $\Delta[m]$ множитель B_2 будет равен числу мономерных звеньев, распределенных по первичным живым цепям, а B_1 числу всех остальных израсходованных мономерных молекул (разумеется, при такой записи частные функции q_1 и q_2 и здесь и в (5.11) нормированы к единице, а к ψ или $\Delta[m]$ нормированы полные функции). Если общий расход мономера в момент t равен $\Delta[m]$, то абсолютное число его молекул, заключенное в $[P_0^*]e^{-t/\tau}$ первичных живых цепочек, равно

$$B_2 = p_n [P_0^*] e^{-t/\tau} \approx \bar{p} [P_0^*] e^{-t/\tau}, \quad (5.12)$$

поскольку в пуассоновом (или гауссовом) распределении \bar{p} и p_n примерно совпадают, а $B_1 = \Delta[m] - B_2$. Следовательно, (5.10*) сведется к

$$q_w(p) = \{\Delta[m] - \bar{p} [P_0^*] e^{-t/\tau}\} \beta^2 p e^{-\beta p} / p \leq \bar{p} + \bar{p} [P_0^*] e^{-t/\tau} \frac{e^{-\bar{p}} (\bar{p})^p}{p!}. \quad (5.13)$$

Нормированное обычным образом распределение получится при делении (5.13) на $\Delta[m]$. При $t \rightarrow \infty$ это сведется к

$$q_w(p) = \beta^2 p e^{-\beta p}. \quad (5.14)$$

Покажем теперь, что уравнение (5.13) может быть использовано для определения τ , k_p и k_{tr} . В самом деле, в него входят только экспериментальные параметры $\Delta[m]$, $[P_0^*]$, t и \bar{p} (максимум узкого пуассонова распределения — с точностью примерно до 5% — совпадает в численном и весовом распределе-

ниях). Практическая задача сводится к графическому разделению $q_{1,w}$ и $q_{2,w}$. Так как начальная часть равновесной функции $q_{1,w}$ заведомо не возмущена $q_{2,w}$, это разделение не должно представлять большого труда. Соответствующие участки площади будут относиться как

$$\frac{B_1}{B_2} = \frac{w_1}{w_2} = \frac{1 - \frac{[P_0^*]}{\Delta [m]} \bar{p} e^{-t/\tau}}{\frac{[P_0^*]}{\Delta [m]} \bar{p} e^{-t/\tau}} = \frac{\Delta [m]}{\bar{p} [P_0^*]} e^{t/\tau} - 1, \quad (5.15)$$

где w_1 и w_2 — обозначения для функции, нормированной к 1. Из формулы (5.15) и найдется τ . При $t \rightarrow \infty$ τ может быть независимо определено из параметра распределения β . Отсюда же определится k_p/k_{tr} , а само k_p найдется из $\frac{dM}{dt}$.

Обращаем внимание, что сами функции распределения в формулу (5.15) не входят, т. е. реальная форма их на самом деле роли не играет. Однако правомочность использования в формулах (5.13) и (5.14) равновесного приближения для $q_{1,w}$ требует соблюдения дополнительных условий.

Действительно, параметр τ в данном случае представляет собой именно среднее время жизни живой цепи, а не среднее время роста, которым мы оперировали в гл. 1 при выводе леммы о равновесном распределении. Различие этих времен следующее. При достаточно большой концентрации переносчика цепей, т. е. при $[C] \gg [P_0^*]$ можно считать скорость $r_{tr} = k_{tr} [C] [P_0^*]$ постоянной. Только она и определяет время жизни τ . С другой стороны, среднее время роста τ' определяется из условия

$$e^{-t/\tau'} = e^{-M/M_n} = e^{-(r_{tr}/r_p m_0) M},$$

включающего зависящую от концентрации мономера $[m]$ скорость роста цепей $r_p = k_p [m] [P_0^*]$. При исчерпании мономера r_{tr} будет сохраняться неизменной, а r_p — убывать, т. е. τ' будет убывать со степенью конверсии, что можно учесть лишь интегрированием $q_w(M)$ по ψ , как в гл. 3. Равенство $\tau = \tau'$, предполагаемое формулой (5.13), означает, что либо мономер непрерывно подается, либо степень конверсии мала и его убыль можно пренебречь. Это же относится и к формуле (5.14), которая безусловно верна, если равновесие устанавливается задолго до исчерпания мономера.

Уравнения (5.13) и (5.15), хотя и менее строги (и содержат, кроме τ , лишь определяемые на опыте параметры), чем использованные в работе [31], в ряде отношений удобнее для практических целей. В согласии с программой, изложенной в гл. 1, они хотя и не описывают детали кинетики, но позволяют быстро охарактеризовать процесс в целом и открывают простой путь к определению некоторых кинетических параметров из эксперименталь-

ных кривых МВР. Обратим внимание еще на одну важную особенность функции (5.13). Поскольку она нормирована к $\Delta[m]$, средневесовая степень полимеризации в момент t равна

$$p_{w,t} \cong \frac{1}{\Delta[m]} \{[\Delta[m] - \bar{p}[P_0^*] e^{-t/\tau}] p_{w,\bar{p}} + \bar{p}[P_0^*] e^{-t/\tau} \bar{p}\}, \quad (5.16)$$

где $p_{w,\bar{p}}$ — средневесовая степень полимеризации оборванного при $p = \bar{p}$ равновесного распределения $\beta^2 p e^{-\beta p}$; средневесовую степень полимеризации неравновесной части распределения $\int_0^{\infty} p q_2(p) dp$ мы приравняли \bar{p} (что верно с точностью до 50/0 для реальных систем; отсюда и знак приближенного равенства). Нетрудно убедиться, что

$$p_{w,\bar{p}} = \int_0^{\bar{p}} \beta^2 p^2 e^{-\beta p} dp = \frac{2}{\beta} - \left(\beta \bar{p}^2 + 2\bar{p} + \frac{2}{\beta} \right) e^{-\beta \bar{p}}. \quad (5.17)$$

Для дальнейшего существенно, что $\partial p_{w,\bar{p}}/\partial t$, или $\partial p_{w,\bar{p}}/\partial(\Delta M)$, или $\partial p_{w,\bar{p}}/\partial \bar{p}$ больше нуля. Перепишывая (5.16) в виде

$$p_{w,t} = p_{w,\bar{p}} + \frac{\bar{p}[P_0^*]}{\Delta[m]} e^{-t/\tau} (\bar{p} - p_{w,\bar{p}}), \quad (5.16^*)$$

можем убедиться, что производная $\frac{dp_{w,t}}{dt}$ содержит как существенно положительные, так и отрицательные члены. В простейшем случае, когда непрерывно подается мономер ($r_p = \text{const}$), \bar{p} и $\Delta[m]$ попросту пропорциональны t . В этом случае ($[P_0^*] \bar{p}/\Delta[m] = [m]$ — постоянной концентрации мономера)

$$p_{w,t} = p_{w,\bar{p}} + \frac{1}{[m]} e^{-t/\tau} (k_p t - p_{w,\bar{p}}) \quad (5.16^{**})$$

и

$$\frac{dp_{w,t}}{dt} = \frac{dp_{w,\bar{p}}}{dt} - \frac{1}{[m]\tau} e^{-t/\tau} (k_p t - p_{w,\bar{p}}) + \frac{1}{[m]} e^{-t/\tau} \left(k_p - \frac{dp_{w,\bar{p}}}{dt} \right). \quad (5.18)$$

Читатель может убедиться самостоятельно, что подстановка сюда $p_{w,\bar{p}}$ даст время t_m , при котором эта производная равна нулю. В сущности дифференцирование функции (5.16^{**}) или более сложной функции (5.16^{*}), чтобы убедиться в существовании максимума величины $p_{w,t}$, необязательно. В самом деле, коль скоро \bar{p} — монотонная возрастающая функция t , то и $p_{w,\bar{p}}$ — монотонно возрастающая функция t . В равной мере и разность $\bar{p} - p_{w,\bar{p}}$ монотонно возрастает с t . Отношение $\bar{p}/\Delta[m]$ и при постепенном исчерпании мономера будет во всяком случае очень медленно меняться с t . Поэтому характер функ-

ции $p_{w,t}$ определится произведением двух сильных функций времени, т. е.

$$(\bar{p} - p_{w,\bar{p}}) e^{-t/\tau}.$$

Это произведение обязательно имеет максимум, как всякое произведение монотонно возрастающей и убывающей функции одного и того же аргумента. Следовательно, и $M_{w,t}$ как сумма медленно монотонно возрастающей функции и функции, имеющей максимум, также имеет максимум.

Эта особенность временно зависимого МВР при медленном установлении равновесия позволяет отличить его на опыте от любого другого гомофазного процесса, измеряя, например, зависимость $[\eta]$ (т. е. M_η) от степени конверсии или времени (рис. 42). Обращаем внимание читателя на то, что сделанные выводы применимы именно к $M_w(p_w)$ или близкому ему весу M_η , но никоим образом не к M_n , который почти монотонно стремится к своему равновесному значению (это тоже показано на рис. 42). Подобную зависимость M_η (вернее, $[\eta]$) от ψ можно наблюдать, например, при полимеризации хлопрена под влиянием магнийорганического катализатора.

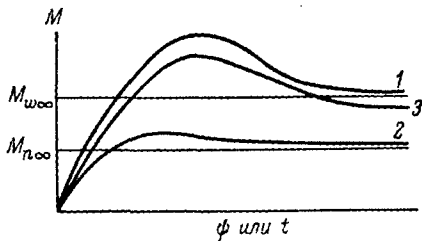


Рис. 42. Изменение средних молекулярных весов со степенью конверсии (схематично) при росте живых цепей, нарушенном медленной реакцией передачи цепи.

1 — M_w ; 2 — M_n ; 3 — M_η .

А. А. Коротков и А. Ф. Подольский [149] детализировали механизм роста цепей в предположении, что превращения каталитического центра обратимы и цепи прекращают и спустя некоторое время возобновляют рост. Такой процесс сходен в общих чертах (но не в деталях) с рассмотренным и тоже приводит к бимодальному переходному распределению, которое удалось наблюдать и на опыте.

Все наши выкладки касались монофункционального инициирования. В принципе распространение их на бифункциональное инициирование не представляло бы труда; это станет ясно из § 4.

§ 4. Нарушение роста живых цепей в результате обрыва на примесях

4.1. Концентрация примесей $[x]$ одного порядка с $[P_0^*]$. Константа скорости обрыва k_t весьма мала. Эта задача еще проще предыдущей, так как инициирование оказывается однократным (передача цепи имеет смысл многократного инициирования, именно поэтому механизм, рассмотренный А. А. Коротковым и

А. Ф. Подольским [149], «сводится» к исследованному в предыдущем параграфе). Легко убедиться, что в любой момент нормированное численное распределение равно

$$q_n(M) = (1 - e^{-t/\tau}) q_1(M) + e^{-t/\tau} q_2(M), \quad (5.19)$$

$q_1(M)$ и $q_2(M)$ определяются, как и в (5.11), с заменой p на M . Уточним теперь характер инициирования. На катализаторах типа бутиллития цепочка может прорасти лишь в одну сторону. Однако при бифункциональном инициировании на дилитий-бутиле или нафталин-натрии¹ [140, 146, 147] цепочки растут по обе стороны активного центра. В предыдущей секции мы для простоты рассматривали лишь монофункциональное инициирование.

Сочетание леммы с принципом инверсии показывает, что при нарушенном росте живых цепей с бифункциональным инициированием $q_1(M)$ сведется к $\alpha^2 M e^{-\alpha M}$, т. е. рекомбинационному распределению, обрываемому при $M=2M$ (к этому очевидному результату автор работы [147] приходит в результате довольно громоздких вычислений). Инактивация части центров в момент инициирования, т. е. превращение части центров в монофункциональные, приведет к дальнейшим модификациям МВР, которое теперь примет вид

$$q_n(M) = (1 - e^{-t/\tau}) [q'_1(M) + q''_1(M)] + e^{-t/\tau} [q'_2(M) + q''_2(M)], \quad (5.20)$$

где одним штрихом помечены функции, обусловленные моно-, а двумя — бифункциональными активными центрами

$$\left. \begin{aligned} q'_1(M) &= \pi \alpha e^{-\alpha M} |_{M \leq M}, \\ q''_1(M) &= (1 - \pi) \alpha^2 M e^{-\alpha M} |_{M \leq 2M}, \end{aligned} \right\} \quad (5.21)$$

где π — доля активных центров, ставших монофункциональными в момент инициирования; $q'_2(M)$ и $q''_2(M)$ — узкие распределения с взвешивающими множителями π и $(1 - \pi)$ и с максимумами при M и $2M$.

Если все примеси расходуются в момент инициирования и далее продолжается рост живых цепей, получаются просто два узких распределения вида (5.1) или (5.2) (рис. 43, а).

Если $[x] \approx [P^*_0]$, но $k_p \gg k_t$, получается уже тримодальное переходное распределение вида, изображенного на рис. 43, б. При $[x] \approx [P^*_0]$, но быстром установлении равновесия (лемма

¹ В данном случае в акте инициирования образуются ионрадикалы $*M^-$, рекомбинация которых по радикальным центрам приводит к дианионам $^-M - M^-$.

приложима без оговорок) (5.20) сведется к унимодальному распределению вида (3.4)

$$q_n(M) = \pi a e^{-\alpha M} + (1 - \pi) a^2 M e^{-\alpha M} \quad (5.22)$$

(рис. 43, в).

Таким образом, в этом случае мы не встречаемся с чем-либо принципиально новым по сравнению с предыдущим параграфом. При многократной передаче цепи и соблюдении условий, сформулированных в § 3, переходное распределение при бифункциональном иницировании также выразится формулой вида (5.20).

4.2. $[P_0^*] > [x]$; $k_p \gg k_t$. Этот случай представляет собою своего рода обращение задачи, рассмотренной в работе [31] и в § 3. В только что рассмотренном случае переходный характер процесса был обусловлен крайне малой скоростью обрыва цепи. Теперь соотношение k_p/k_t по порядку величины приближается к обычным для равновесной полимеризации значениям, но происходит постепенное исчерпание гасителя цепей. Поэтому мы сразу можем предсказать, что процесс полимеризации разобьется на две стадии: сначала она будет носить квазиравновесный характер, а затем — по исчерпанию примесей — перерастет в ненарушенную полимеризацию живых цепей. Поскольку на этой стадии число активных центров уменьшится до $[P_0^*] - [x_0]$, \bar{M} увеличится по сравнению с ненарушенным ростом. Качественно такая система весьма сходна с системами, рассмотренными в конце § 2 гл. 3. Мы видели там, что постепенное исчерпание модификатора может привести к появлению максимума у $q_n(M)$ (при радикальной полимеризации), если вначале его не было. То же произойдет и в рассматриваемом случае с той, однако, разницей, что при радикальной полимеризации максимум возникал в результате установления нового равновесного распределения, а теперь он возникнет в результате перехода к неограниченному росту живых цепей.

Ограничиваясь для простоты монофункциональным иницированием, можем для описания переходного распределения воспользоваться тем же приемом, что и в гл. 3 (ср., в частности, формулу (3.16)). Распределение мертвых цепей можно представить себе как «одноактное» установление «равновесия» при переменной скоро-

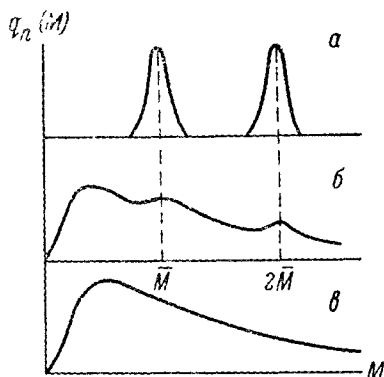


Рис. 43. Начальное (а), переходное (б) и равновесное (в) распределения при нарушенном росте живых цепей с бифункциональным иницированием.

сти обрыва цепи $r_t \equiv k_t [x] \{[P_0^*] + [x] - [x]_0\}$, где $[x]_0 < [P_0^*]$ — начальная концентрация примеси. Параметр распределения будет

$$\alpha = \frac{k_t [x]}{k_p [m] m_0} \equiv \alpha_0 [x].^1$$

Мы снова пренебрежем изменением концентрации мономера $[m]$. Тогда распределение мертвых цепей к моменту исчерпания примеси окажется

$$q_n(M) = \int_{[x]_0}^0 \alpha_0 [x] e^{-\alpha_0 [x] M} d[x] \Big|_{M \leq M} \quad (5.23)$$

$$q_n(M) = 0 \Big|_{M > M}$$

или

$$q_n(M) = \frac{1}{\alpha_0 M^2} [x_0 [x]_0 M e^{-\alpha_0 [x]_0 M} + (e^{-\alpha_0 [x]_0 M} - 1)] \Big|_{M \leq M}. \quad (5.24)$$

К этому моменту концентрация живых цепей окажется равной $[P_0^*] - [x]_0$, и они продолжают ненарушенный рост. Следовательно, в любой момент после прекращения обрыва нормированное численное распределение будет иметь вид

$$q_n(M) = \frac{1}{[P_0^*]} ([x]_0 q_1(M) + ([P_0^*] - [x]_0) q_2(M)), \quad (5.25)$$

где $q_1(M)$ — распределение мертвых цепей (5.24); $q_2(M)$ — узкое (гауссово или пуассоново) распределение живых цепей с

$$M = \frac{\Delta [m] m_0 - [x]_0 M_n^{(1)}}{[P_0^*] - [x]_0}$$

($M_n^{(1)}$ — среднечисленный вес мертвых цепей).

Распределение в переходный период, когда сосуществуют обрыв и ненарушенный рост живых цепей, найдется при замене верхнего предела интеграла (5.23) на $[x]$.

В формуле (5.25), как и в (5.15), отсутствуют неизвестные параметры, и она легко может быть использована для анализа экспериментальных МВР. Вопрос о том, будет ли распределение (5.25) в момент исчерпания примесей иметь вид «носорога» (рис. 41, а и б) или квазиравновесная и неравновесная часть разделится, определится реальным соотношением $[P_0^*]$ и $[x]_0$ и k_p и k_t . Читатель может убедиться самостоятельно, что распространение этих результатов на бифункциональное иницирование не представляет труда. Если перейти от численной функции распределения к весовой, сразу станет понятно почему этот процесс обратен рассмотренному в работе [31] и § 3; для этого следует сравнить рис. 41 и 44.

¹ Переменная концентрация живых цепей $\{[P_0^*] + [x] - [x]_0\}$, входящая и в числитель и в знаменатель, сократится.

4.3. Быстрая передача цепи при ограниченном количестве модификатора. В заключение этого параграфа рассмотрим случай, когда $k_p \gg k_{tr}$, но исходная концентрация модификатора-переносчика цепи $[y]_0$ хотя и больше $[P_0^*]$, но ограничена.

Эта система представляет собой видоизменение системы, рассмотренной в § 3; однако уместно рассмотреть ее именно теперь, после того как мы исследовали ее упрощенный («одноактный») вариант в предыдущей секции. Процесс снова разобьется на квазиравновесную стадию и — после переходной стадии — рост живых цепей «вторичного» происхождения. В отличие от только что рассмотренного случая концентрация растущих цепей в каждый момент остается постоянной и равной $[P_0^*]$. Модификатор постепенно исчерпывается, так как его молекулы остаются в цепях, которым он дает начало при актах передачи. При постоянной концентрации мономера $[m]$ в любой момент скорость роста цепей $r_p = \text{const} = k_p [m] [P_0^*]$, а скорость обрыва переменна: $r_z = k_z [P_0^*] [y]$. Следовательно, задача решается в точности так же, как и предыдущая: к началу ненарушенного роста живых цепей распределение мертвых цепей при монофункциональном иницировании окажется

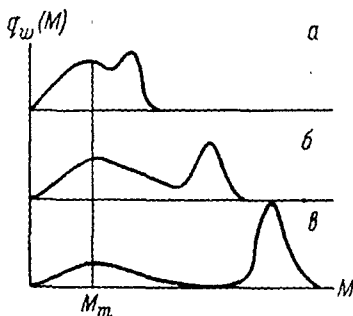


Рис. 44. Переход квазиравновесного распределения в ненарушенный рост живых цепей.

а — равновесие не достигнуто;
 б — примеси исчерпались;
 в — оставшиеся $[P_0^*] - [x]$ живых цепей продолжают рост.

$$q_n(M) \equiv q_1(M) = \frac{1}{\alpha_0 M^2} [\alpha_0 [y]_0 M e^{-\alpha_0 [y]_0 M} + (e^{-\alpha_0 [y]_0 M} - 1)]. \quad (5.26)$$

Так как, однако, здесь квазиравновесная стадия была обусловлена переносом, а не обрывом цепи, полное распределение будет слегка отличаться от (5.25). В предположении о 100%-й эффективности передачи полное число образовавшихся в этом процессе мертвых цепей равно $[P_0^*] + [y]_0$, а число остаточных (вторичных) живых цепей по-прежнему $[P_0^*]$. Следовательно,

$$q_n(M) = \frac{1}{[P_0^*] + [y]_0} \{ [y]_0 q_1(M) + [P_0^*] q_2(M) \}. \quad (5.27)$$

Распределение $q_2(M)$, однако, уже необязательно будет очень узким, а сохранит тот характер, которое имело квазиравновесное распределение живых цепей к моменту исчерпания модификатора.

Мы еще вернемся к этому вопросу в гл. 6 при рассмотрении гетерофазных радикальных полимеризаций, в которых уловленные твердой фазой радикалы проявляют все особенности живых цепей.

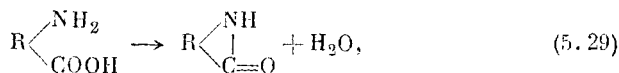
Какова бы, однако, ни была форма распределения $q_2(M)$, дисперсия его останется постоянной, а $M_n \equiv M_n^{(2)}$ будет расти по закону $M_n \propto \Delta M$ (5.4). При достаточной длительности ненарушенного роста живых цепей $M_n^{(2)}$ найдется по аналогии с (5.26):

$$M_n^{(2)} = \frac{\Delta [m] m_0 - [y]_0 M_n^{(1)}}{[P_0^*]} + M_n^*, \quad (5.28)$$

где M_n^* — среднечисленный молекулярный вес живых цепей в момент исчерпания модификатора.

§ 5. Особенности полимеризации некоторых циклических соединений

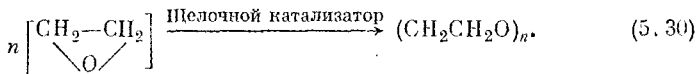
Многие гетероцепные полимеры конденсационного типа могут быть также получены при полимеризации циклических мономеров, например, ангидридов, лактамов или лактонов. Такие мономеры можно рассматривать как продукты внутренней конденсации, которую, например для лактамов, можно представить в виде



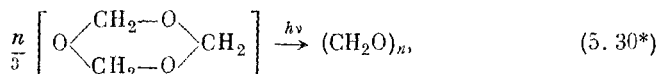
где R — какой-нибудь алифатический радикал.

Существенно, что «критическая» связь в цикле (в данном конкретном случае — амидная) предопределяет тип полимера, который можно из циклического мономера получить при раскрытии цикла под влиянием возбуждителя ионного типа.

В определенных случаях полимеризация подобного рода может протекать без обрыва цепи. Типичный пример — получение полиоксиэтилена из окиси этилена:



В этом случае процесс эквивалентен росту живых цепей. В других случаях, например при получении полиоксиметилена (полиформальдегида) из кристаллического триоксана под действием ионизирующей радиации



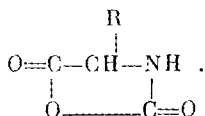
процесс при внешнем сходстве с предыдущим характеризуется совершенно иными статистическими и кинетическими закономерностями (см. гл. 7).

При полимеризации лактамов или лактонов, приводящей к образованию полиамидов или полиэфиров, процесс также, казалось бы, должен развиваться по схеме (5. 30). Однако в этом случае в силу довольно разнообразных причин могут получаться цепочки, способные к дальнейшим взаимодействиям конденсационного характера. При этом процесс, начинающийся как полимеризация, постепенно переходит в поликонденсационное равновесие [15, 145]. Характер МВР при этом претерпевает сильные изменения как со степенью конверсии ψ , так и во времени, независимо от ψ . К подобной системе, как мы увидим, лемма приложима непосредственно.

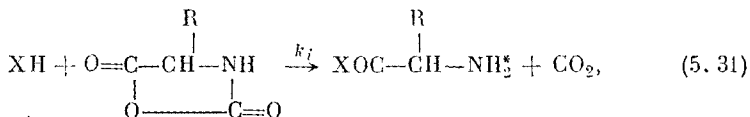
Рассмотрим кратко оба варианта полимеризации — с ненарушенным ростом живых цепей и с переходом к равновесию.

5.1. Получение α -полипептидов из ангидридов Лейкса. Поли- α -аминокислоты (α -полипептиды) пользуются в последние годы очень большой популярностью у биофизиков и биохимиков как простые синтетические модели, на которых можно имитировать элементы структуры белков и некоторые структурные процессы, происходящие в нативных белковых системах. Кроме того, поли- α -аминокислоты могут в принципе использоваться для получения синтетических волокон типа «найлон 2», имеющих ту же структуру главной цепи, что природные шелк или шерсть [24].

Источником α -полипептидов являются типичные циклические мономеры, так называемые ангидриды Лейкса, представляющие собой N-карбоксиянгидриды α -аминокислот:

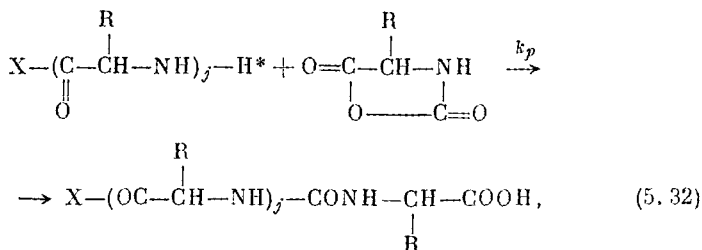


Под действием целого ряда инициаторов ([24], гл. II, III), чаще всего щелочей или аминов, цикл раскрывается с выделением CO_2 . Следовательно, элементарная реакция иницирования может быть записана в виде

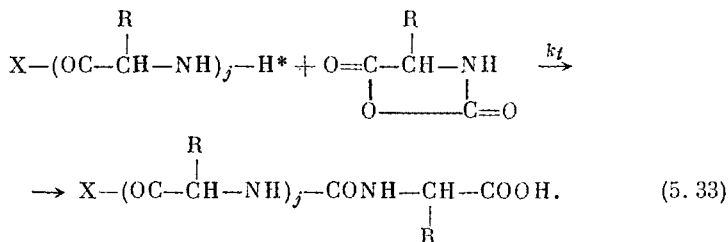


где $\text{X}=\text{R}'\text{NH}$ или $\text{R}'\text{R}''\text{N}$, или $\text{R}'''\text{O}$ и т. п. Аминогруппу «активированного мономера» мы поместили звездочкой в знак того, что она в точности по такому же механизму способна взаимодействовать с новой циклической молекулой. Следовательно,

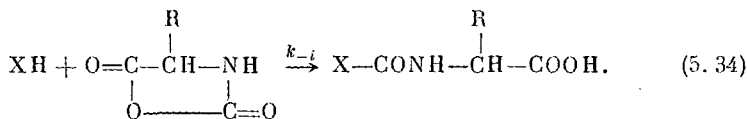
ступенчатая реакция роста цепи складывается из элементарных реакций вида



и цепочка по-прежнему способна к дальнейшему росту. Как видим, хотя по существу рассматриваемый процесс представляет собой иницированную поликонденсацию (выделяется CO_2), он кинетически подобен росту живых цепей типа (5.30). Этот рост, однако, может быть нарушен в результате «неправильного» присоединения мономера [150]:



Эта реакция равноценна обрыву цепи. При $k_i = k_t$ полимеризация может приобрести равновесный характер. До сих пор мы в соответствии с отправными положениями статистического метода деталями инициирования не интересовались, а в настоящей главе полагаем его мгновенным. Поскольку, однако, мы теперь хотим привести кинетический вывод МВР, надо принять во внимание конечную скорость инициирования и для расчета концентрации живых цепей в системе учесть возможность постепенной потери части инициатора и мономера в результате реакции, аналогичной (5.33) и обратной (5.31):



Таким образом, весь процесс можно характеризовать четырьмя константами, k_i , k_p , k_t и k_{-i} , которые входят в основные уравнения кинетики. Далее вывод МВР дается почти без

изменений по работе Э. Качальского и др. [151] (заменена лишь часть обозначений, и опущены некоторые подробности), где подобное рассмотрение было проведено впервые. Как уже упоминалось, совершенно аналогичным образом выводится в общем виде МВР и для обычных полимеризационных процессов с живыми цепями.

Скорость расхода инициатора (катализатора) равна

$$-\frac{d[\text{XH}]}{dt} = (k_i + k_{-i}) [m] [\text{XH}], \quad (5.35)$$

где $[m]$ — концентрация мономера, а скорость образования «активного» мономера

$$\frac{d[P_1^*]}{dt} = k_i [m] [\text{XH}] - (k_p + k_t) [m] [P_1^*], \quad (5.36)$$

где $P_1^* \equiv \text{XOC} - \overset{\text{R}}{\underset{|}{\text{C}}}\text{H} - \text{NH}_2^*$.

Скорость образования живых j -меров равна

$$\frac{d[P_j^*]}{dt} = k_p [m] [P_{j-1}^*] - (k_p + k_t) [m] [P_j^*] \quad (5.37)$$

с $j = 2, 3, 4, \dots, \infty$. Теперь вводим новую переменную — упоминавшееся уже условное время —

$$v = \int_0^t [m] dt; \quad dv = [m] dt. \quad (5.38)$$

Уравнения (5.35)–(5.37) заменяются теперь на

$$-\frac{d[\text{XH}]}{dv} = (k_i + k_{-i}) [\text{XH}], \quad (5.35^*)$$

$$\frac{d[P_1^*]}{dv} = k_i [\text{XH}] - (k_p + k_t) [P_1^*], \quad (5.36^*)$$

$$\frac{d[P_j^*]}{dv} = k_p [P_{j-1}^*] - (k_p + k_t) [P_j^*]. \quad (5.37^*)$$

Интегрирование первого из этих уравнений дает

$$[\text{XH}] = [\text{XH}]_0 e^{-(k_i + k_{-i})v}, \quad (5.39)$$

¹ Впервые этот прием, позволяющий понизить порядок уравнений кинетики, был предложен еще в 1944 г. Р. Симха [190].

где индекс «0», как обычно, соответствует начальной концентрации. Подстановка $[XН]$ в (5.36*) и решение этого уравнения дает

$$[P_j^*] = \frac{k_i}{a} [XН]_0 e^{-(k_p+k_i)v} (1 - e^{-av}), \quad (5.40)$$

где $a = (k_i + k_{-i}) - (k_p + k_i)$. Решение системы уравнений (5.37*) ($j = 2, 3, 4, \dots$) дает

$$[P_j^*] = \frac{k_i}{k_p} [XН]_0 e^{-(k_p+k_i)v} \left(\frac{k_p}{a}\right)^j \sum_{n=j}^{\infty} (-1)^{j+n} \frac{(av)^n}{n!}. \quad (5.41)$$

Полная концентрация живых цепей равна

$$[P^*] = \sum_{j=1}^{\infty} [P_j^*] = \frac{k_i}{a + k_p} [XН] e^{-k_p v} [1 - e^{-(a+k_p)v}], \quad (5.42)$$

откуда видно, что при больших v или t уменьшение числа живых цепей определяется главным образом константой обрыва k_i (ср. это с примитивным выражением (5.12) для B_2). $[P_j^*]$ представляет собой ненормированную прерывную численную функцию распределения по степеням полимеризации j . Полное число мономерных звеньев в живых цепях равно

$$\sum_{j=1}^{\infty} j [P_j^*] = \frac{k_i}{(a + k_p)} [XН]_0 e^{-k_p v} \{(a + k_p) k_p v + a [1 - e^{-(a+k_p)v}]\}, \quad (5.43)$$

и соответственно среднечисленная степень полимеризации живых цепей

$$\bar{P}_n^* = \sum_{j=1}^{\infty} j [P_j^*] / [P^*] = \frac{1}{(a + k_p)} \left[a + \frac{(a + k_p) k_p v}{1 - e^{-(a+k_p)v}} \right]. \quad (5.44)$$

При больших v это сводится к

$$\bar{P}_n^* \approx k_2 v.$$

Для нахождения прочих q -средних степеней полимеризации необходимо произвести суммирование $\sum_{j=1}^{\infty} j^q [P_j^*]$. Можно показать, что эта сумма равна

$$\frac{k_i}{k_p} [XН]_0 e^{-(k_p+k_i)v} \left(b \frac{\partial}{\partial b}\right)^q \left[\frac{b}{1-b} (e^{-av} - e^{-abv}) \right], \quad (5.45)$$

где $b = -k_p/a$; дифференциальный оператор $(b \frac{\partial}{\partial b})$ означает дифференцирование выражения в квадратных скобках по b с последующим умножением на b ; показатель степени q указывает, что этот процесс должен быть повторен q раз. Производя эту операцию для $q=2$, найдем средневесовую степень полимеризации живых цепей:

$$\bar{p}_w^* = \frac{k_p \nu [(1 + k_p \nu)(a + k_p) + 2a] + \frac{a(a - k_p)}{(a + k_p)} \cdot [1 - e^{-(a+k_p)\nu}]}{(a + k_p)k_p \nu + a[1 - e^{-(a+k_p)\nu}]}, \quad (5.46)$$

или, при больших ν ,

$$\bar{p}_w^* \approx k_p \nu + \frac{a(a - k_p)}{(a + k_p)^2 k_p \nu}. \quad (5.46^*)$$

Поскольку первый член этого выражения заведомо велик по сравнению со вторым, то при $\nu \rightarrow \infty \bar{p}_w^*/\bar{p}_n^* \rightarrow 1$, что является уточнением примитивного результата (5.8), полученного из самых общих соображений. То обстоятельство, что МВР живых цепей при малых степенях конверсии, или ν , может быть относительно широким, отражает попросту факт иницирования с конечной скоростью и потери части инициатора и мономера в результате реакции (5.34).

Скорость образования мертвых цепей описывается уравнениями

$$\frac{d[P_1]}{d\nu} = k_{-1}[XN] \quad (5.47)$$

и

$$\frac{d[P_j]}{d\nu} = k_i[P_{j-1}^*]; \quad i=2, 3, 4, \dots, \infty. \quad (5.48)$$

Подстановка $[XN]$ в (5.47) дает

$$[P_1] = \frac{k_{-1}}{k_i + k_{-1}} [XN]_0 [1 - e^{-(k_i + k_{-1})\nu}]; \quad (5.49)$$

ненормированная функция распределения мертвых цепей находится при решении уравнений (5.48):

$$[P_j] = \frac{k_i k_i}{k_p} \left(\frac{k_p}{a}\right)^{j-1} [XN]_0 \sum_{n=j-1}^{\infty} (-1)^{n+j-1} \frac{a^n}{n!} \int_0^\nu n e^{-(k_p + k_i)\nu} d\nu. \quad (5.50)$$

Для расчета отношений \bar{p}_w/\bar{p}_n может быть использована операция, аналогичная приведенной выше, но связанная теперь с суммированием вида

$$\sum_{j=2}^{\infty} j^q N_j = \frac{k_t k_i}{k_p} [XN]_0 \left(\frac{\partial}{\partial b} b \right)^q \times \\ \times \left[\frac{b}{1-b} \left(\frac{1 - e^{-(k_i+k_{-i})v}}{k_i+k_{-i}} - \frac{1 - e^{-(k_p+k_i+ab)v}}{k_p+k_i+ab} \right) \right], \quad (5.51)$$

где дифференциальный оператор предписывает умножение члена в квадратных скобках на b с последующим дифференцированием по b и повторение этой операции q раз.

Теперь мы можем получить МВР для ненарушенного роста живых цепей как частный случай рассмотренного, когда $k_i = k_{-i} = 0$. Поскольку иницирование протекает с конечной скоростью, можно в силу аналогии реакций (5.31) и (5.32) положить $k_i = k_p$. Легко убедиться, что при этом

$$[XN] = [XN]_0 e^{-k_p v} \quad (5.52)$$

(уравнения (5.52) и (5.53) учитывают конечность скорости иницирования)

$$[P_1^*] = k_p [XN]_0 e^{-k_p v} \lim_{a \rightarrow 0} \frac{1 - e^{-av}}{a} = [XN]_0 k_p v e^{-k_p v} \quad (5.53)$$

и

$$[P_j^*] = [XN]_0 e^{-k_p v} \lim_{a \rightarrow 0} \left[\left(\frac{k_p}{a} \right)^j \sum_{n=j}^{\infty} (-1)^{j+n} \frac{(av)^n}{n!} \right] = \\ = [XN]_0 \frac{(k_p v)^j}{j!} e^{-k_p v}, \quad (5.54)$$

но это и есть пуассоновое распределение. Тождественность формул (5.54) и (5.2) сразу становится ясна после расчета $[P^*]$ и \bar{p}_n^* .

$$[P^*] = \sum_{j=1}^{\infty} [P_j^*] = [XN]_0 - [XN] = [XN]_0 (1 - e^{-k_p v}), \quad (5.55)$$

$$\sum_{j=1}^{\infty} j [P_j^*] = [XN]_0 k_p v \quad (5.56)$$

и

$$\bar{p}_n^* = \frac{k_p v}{1 - e^{-k_p v}} \approx k_p v \quad (5.57)$$

при достаточно большом ν . Так как при этом уже не остается свободного инициатора, т. е. $[P^*] = [XII]_0$, нормированная функция

$$\frac{[P_j^*]}{[P^*]} = q_n(p) = \frac{(\bar{p}_n^*)^p}{p!} e^{-\bar{p}_n^*}. \quad (5.2^*)$$

Для такого распределения

$$\frac{\bar{p}_w^*}{\bar{p}_n^*} = 1 + \frac{1}{\bar{p}_n^*} \approx 1, \quad (5.58)$$

в чем можно убедиться прямым расчетом. При $k_i \neq k_p$ также получается узкое МВР, тем скорее переходящее в пуассоново, чем больше отношение k_i/k_p . Случай $k_i \gg k_p$ соответствует «почти мгновенному» иницированию, когда сразу получается пуассоново МВР. Напротив, при $k_i \ll k_p$ «история» иницирования достаточно долго отражается на МВР и его статистическая ширина лишь постепенно убывает с ν в соответствии с (5.8).

Общий случай можно упростить, приняв $k_i = k_p$, $k_t = k_{-i}$, $k_p \gg k_t$. Петрудно убедиться, что в этом случае для мертвых цепей удовлетворяются соотношения

$$\bar{p}_n = \frac{k_p}{k_t} + 1 - \frac{k_p \nu}{e^{k_t \nu} - 1} \quad (5.59)$$

и

$$\bar{p}_w = \frac{k_t^2 + 3k_p k_t + 2k_p^2 - \frac{k_t \nu e^{-k_t \nu} (2k_p^2 + 3k_p k_t + k_p^2 k_t \nu)}{(1 - e^{-k_t \nu})}}{k_t \left[(k_p + k_t) - \frac{k_p k_t \nu e^{-k_t \nu}}{(1 - e^{-k_t \nu})} \right]}. \quad (5.60)$$

В конце полимеризации, т. е. при больших ν , когда практически все цепи прекратили рост, это сводится к

$$\left. \begin{aligned} \bar{p}_n &= \frac{k_p}{k_t} + 1, \\ \bar{p}_w &= \frac{k_t^2 + 3k_p k_t + 2k_p^2}{k_t (k_p + k_t)} = 1 + 2(k_p/k_t), \end{aligned} \right\} \quad (5.61)$$

т. е. $\frac{\bar{p}_w}{\bar{p}_n} = 2$, так как $k_p \gg k_t$ и $k_p/k_t \gg 1$.

Таким образом, для предельных случаев ненарушенного или прекратившегося роста детальное рассмотрение приводит к тем же в точности результатам, которые мы получили выше, применяя лемму для предельного случая $k_p/k_t \rightarrow 0$.

Для промежуточных ν авторы работы [151] рассчитали МВР при различных предположениях о $k_p (=k_i)$ и $k_t (=k_{-i})$. На рис. 45 приведены соответствующие парциальные весовые распределения (в наших обозначениях q_1 и q_2) и полные численные и весовые распределения для $k_p=0.1$ лмоль⁻¹ сек.⁻¹ и $k_t=0.03$ лмоль⁻¹сек.⁻¹ при степенях конверсии, соответствующих $(k_p+k_t)\nu=10, 20, 30$ и 40 . Эти кривые по существу аналогичны выведенным выше

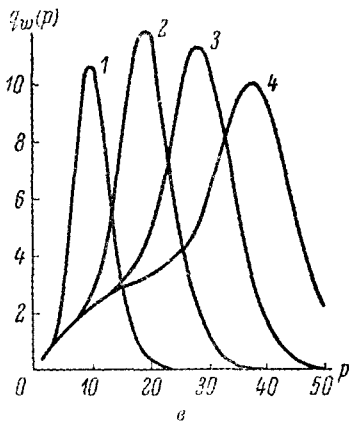
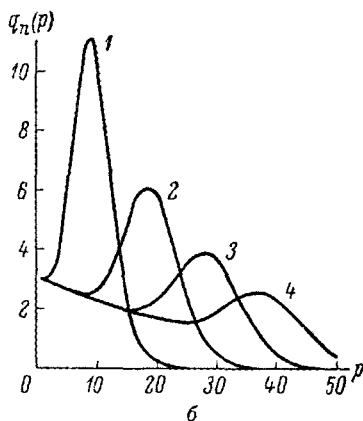
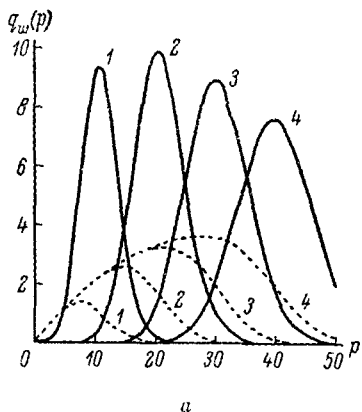


Рис. 45. Изменение МВР с ν (условным временем) при полимеризации ангидридов Лейкса.

a — парциальные весовые распределения живых (сплошные линии) и прекративших рост (пунктир) цепей; b — полные численные распределения; c — полные весовые распределения. Во всех случаях цифры соответствуют значениям $(k_p+k_t)\nu$: 1 — 10, 2 — 20, 3 — 30 и 4 — 40.

(рис. 41) на основании качественного рассмотрения и в предположении о мгновенном инициировании. Переход к распределению типа «носорога» очевиден, хотя и не так резок. Это обусловлено, во-первых, конечной скоростью инициирования и, во-вторых, сравнительно небольшими степенями конверсии (рис. 45), когда доля живых цепей еще велика.

Следовательно, и для промежуточных распределений детальное кинетическое рассмотрение лишь уточняет картину, наметившуюся выше при качественном статистическом рассмотрении. Заметим, что для получения строгих результатов возможен и количественный статистический подход. Разумеется, он требует более детальных выкладок, чем в §§ 2, 3 пп 4, но приводит к результатам, совпадающим с полученными в настоящем параграфе [152].

Таким образом, в дополнение к лемме о равновесном распределении растущих цепей мы могли бы сформулировать лемму (которой выше пользовались априори) о неравновесном распределении, согласно которой по достижении некоторой степени конверсии, определяемой соотношением k_i/k_p , $q_n(p)$ неминуемо становится пуассоновой функцией (5. 2). Следует лишь уточнить, о каком классе неравновесных процессов идет речь. Здесь уместно подчеркнуть различие кинетического и статистического определения неравновесной полимеризации. В первом случае существенно, что $r_i \neq r_i$, причем главным образом за счет того, что $k_i \gg k_i$ (очень быстрое иницирование). Во втором случае нас в первую очередь интересует другая пара констант: k_p и k_i ; из условия $k_p/k_i \rightarrow \infty$ (т. е. $k_i \rightarrow 0$) мы уже можем предсказать характер МВР. В отличие от равновесной полимеризации, однако, мы и здесь не можем исключить из рассмотрения механизм иницирования; даже в случае живых цепей ($k_i=0$) МВР явным образом зависит от k_i , будучи тем шире, чем меньше скорость иницирования.

Поэтому под рассматриваемую схему подходят процессы полимеризации, характеризующиеся очень высокой скоростью иницирования по сравнению со скоростями обрыва или передачи цепи [153].

Уместно также отметить, что впервые пуассоново МВР для процесса, протекающего без обрыва цепи типа (5. 30), было выведено Флори в 1940 г. [154].

Обратим теперь внимание на другую интересную особенность полимеризации ангидридов Лейкса. Как видно из рис. 46, процесс характеризуется небольшим периодом индукции, после которого скорость его резко возрастает. Период индукции отсутствует, если заменить мономерный инициатор «затравкой» активных (живых) полипептидных цепочек. Правда, этот эффект имеет место не во всех растворителях, а лишь в таких, где полипептид-

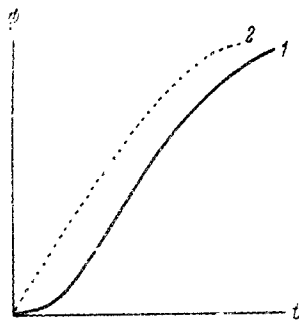


Рис. 46. Ход полимеризации ангидридов Лейкса в отсутствие (1) и при наличии «затравки» (2).

ная цепочка приобретает конформацию α -спирали [24], схематически изображенную на рис. 47.

Расчет показывает [74], что период индукции обусловлен образованием первых двух витков спирали (примерно 6—7 звеньев). Возникновение этих витков как бы катализирует дальнейший процесс, однозначно предопределяя «подход» и характер присоединения последующих звеньев таким образом, чтобы автоматически

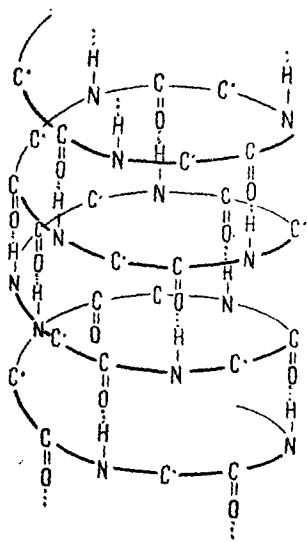


Рис. 47. Схематическое изображение полипептидного хребта α -спирали Полинга--Кори.

замыкались осевые водородные связи (показанные пунктиром на рис. 47) и реализовался спиральный рост цепи. Подобный характер присоединения энергетически выгоден, чем и обусловлено ускорение валовой скорости полимеризации. Разумеется, на характере МВР, при достаточных p_n^0 , это отразиться не может.

α -спираль представляет собой жесткую молекулярную конфигурацию, скрепленную внутрицепными водородными связями. Спираль возникает лишь в случае оптически чистого полипептида: α, L -полипептид образует правую спираль, а α, D -полипептид — левую. Равномерное чередование L и D -звеньев делает образование спирали невозможным. Кроме того, спираль устойчива лишь в неполярных средах, в полярных растворителях каркас водородных связей разрушается, цепочка сольватируется растворителем и приобретает обычную для большинства полимеров конформацию статистического клубка.

Автокаталитический эффект, обусловленный α -спиральной конформацией растущей цепи, исчезает при полимеризации в растворителях, где оптически чистый полипептид имеет конформацию клубка. Еще рельефнее эффект растворителя проявляется при полимеризации N -карбоксамидов D, L -аминокислот. На первый взгляд, казалось бы, при этом исключено образование жестких спиральных макромолекул, для которого необходимо, чтобы все звенья были аминокислотными остатками одного знака (только L или только D ; при этом в инертном растворителе получается соответственно правая или левая α -спираль).

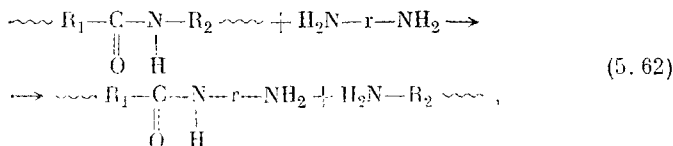
Однако для такого типично рацемического полипептида, как (1 : 1) D, L -полифенилаланин, в зависимости от растворителя, в котором ведется полимеризация, получались два типа полимеров, различавшихся по закону вязкости в инертных растворите-

лях $[\eta] = K_1 M^a$ [156]. В одном случае a было порядка 0.8—0.9, как у обычных клубковых полимеров с высокой скелетной жесткостью. В другом — $a = 1.66$, что почти соответствует теоретическому пределу для вытянутых жестких цилиндрических частей (§ 5 гл. 2), т. е. α -спиралей. Подобный результат может быть объяснен только стереоблочным строением макромолекул, в которых чередуются достаточно протяженные правые и левые спиральные участки. По-видимому, автокаталитический эффект, проявляющийся в растворителях — «промоторах» спиралей, приводит здесь к своеобразному отбору мономеров. Этот отбор оказывается энергетически выгодным, поскольку, как явствует из основной схемы процесса, образование витка спирали способствует последующему присоединению мономеров в положениях, обеспечивающих замыкание водородных связей и образование новых витков.

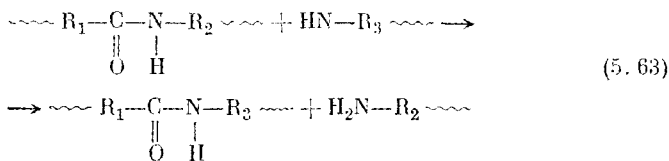
Как видим, эти специфические эффекты типа обратной связи разыгрываются при обязательном условии, что растущая цепь обладает жесткостью формы, т. е. структурной, а не скелетной жесткостью. С примитивным проявлением эффекта такой же природы мы уже сталкивались в гл. 3 при рассмотрении полимеризации пара- и ортокарбэтоксифенилметакриламидов.

5.2. Характер переходных МВР при полимеризации лактамов или лактонов. Мы не будем здесь детализировать механизмы иницирования и роста цепей, отсылая читателя к работам [145] или [15], сосредоточим внимание лишь на упомянутом уже обстоятельстве, что процесс, начинающийся как полимеризация, на некоторой стадии приобретает поликонденсационный характер. Заметим, что для возникновения поликонденсационного равновесия совсем необязательно, чтобы в системе присутствовала вода. Вторичные реакции, которые при радикальной полимеризации разыгрываются лишь в определенных условиях (гл. 3), в конденсационных системах осуществляются практически без ограничений. Это обусловлено тем, что в таких системах нет мертвых цепей: их концы всегда активны в том смысле, что способны к дальнейшей конденсации. При конденсации двух цепей выделяется вода, которая может вызвать гидролиз другой цепи. Наряду с гидролизом в обычной поликонденсирующейся системе возможны и другие реакции деструкции при атаке середины цепи мономером: амнолиз, ацидолиз, в случае полиэфиров — алкоголиз и т. д. [145] (см. также [140], гл. VIII).

Например, при аминолизе полиамидов реакция протекает по схеме



где R_i — макрорадикал; r — микрорадикал. Но с тем же успехом r мог быть и макрорадикалом, поэтому в поликонденсационных системах реакции межцепного обмена (ср. § 3, гл. 3) в отличие от радикальных полимеризующихся систем протекают совершенно беспрепятственно. Реакции (5.62) соответствовала бы при этом обменная реакция вида



Разумеется, сказанное относится не только к аминолизу, но к реакциям деструкции и обмена любого типа.

Переход к равновесию в случае полимеризации лактамов совершенно очевиден, если процесс катализируется водой. Акт инициирования при этом представляет собой обращение реакции (5.29). При конденсации открывшихся циклов, с образованием уже линейной цепочки, вновь выделяется вода, которая атакует новый цикл и т. д. (Повторяем, что нас не интересуют детали этого процесса, в частности атака циклов свободными кислотными концами линейных цепочек и т. п.; важно, что в системе все время содержится вода). Наряду с циклами, особенно на поздней стадии процесса, вода начинает атаковать и линейные цепочки, расщепляя их на две части, и постепенно устанавливается обычное равновесие, характерное для линейной поликонденсации (гл. 7).

При полимеризации лактамов и лактонов, например, щелочными катализаторами, свободной воды в системе уже нет. Однако активные концы растущих цепочек могут участвовать в обменных реакциях типа (5.63). Сказанное верно и для любого каталитического процесса, при котором цепочка полиамида или полиэфира прорастает, при полимеризации циклического мономера, аминным, карбоксильным или гидроксильным концом. Даже после прекращения роста такие цепи, мертвые для полимеризации, остаются живыми для поликонденсации и, что еще существеннее, для межцепного обмена. Поэтому при любой полимеризации лактонов и лактамов основной процесс сопровождается вторичными реакциями, приводящими к равновесию.

Это верно, в частности, для полимеризации типа живых цепей, при которой, разумеется, о низкомолекулярных продуктах конденсации не может быть и речи.

Дальнейшее определится скоростями основного и вторичных процессов. Поскольку, как правило, полимеризация протекает быстрее, чем поликонденсация, вначале МВР будет носить характер, присущий соответствующему полимеризационному процессу. Если этот процесс протекает без обрыва кинетических

цепей, должны получаться очень узкие МВР типа рассмотренных в § 2 этой главы. Последующие изменения МВР во времени могут происходить независимо от изменения степени конверсии (т. е. они не будут определяться ею, а кажущийся эффект конверсии будет обусловлен просто тем, что ψ — тоже функция времени).

На какой-то стадии (это может быть при $\psi \ll 1$ и при $\psi \rightarrow 1$ в зависимости от валовой скорости полимеризационного процесса) начнут сказываться медленно протекающие реакции межцепного обмена типа (5. 63). Их вклад в МВР будет нарастать по мере того, как замирает полимеризация. Что в результате произойдет, становится понятно при рассмотрении ситуации, возникающей после завершения полимеризации ($\psi=1$). $[m_0]$ мономерных звеньев распределены теперь по неизменному числу $[P^*]$ цепочек (при конденсации цепей выделяется вода, немедленно приводящая к гидролизу других цепей, поэтому ограниченная конденсация не отражается на концентрации $[P^*]$). Межцепной обмен означает просто перераспределение этих звеньев по тем же $[P^*]$ цепочкам. Но это процесс, сводимый к задаче о статистическом распаде квазибесконечной цепи со степенью полимеризации $[m_0]$ в результате распада $[P^*] - 1 \ll [m_0]$ связей. Следовательно, лемма в простейшем варианте здесь автоматически удовлетворяется, и, каково бы ни было МВР в начале полимеризации, при достаточно больших t оно стремится к наиболее вероятному, виду $q_w(M) = ae^{-\lambda M}$.

Однако переходные МВР не будут уже иметь вида «носорога», как при нарушенном росте живых цепей, рассмотренном в §§ 3 и 4 этой главы. Разница заключается в том, что конденсационные процессы протекают независимо от полимеризационных, и поэтому МВР не распадается на парциальные распределения живых и мертвых цепей. Цепи все время остаются живыми, но распределение монотонно расширяется в ходе полимеризации, продолжая расширяться и по завершении собственно полимеризации, если этот процесс протекал очень быстро. На рис. 48 приведены экспериментальные переходное и равновесное МВР при каталитиче-

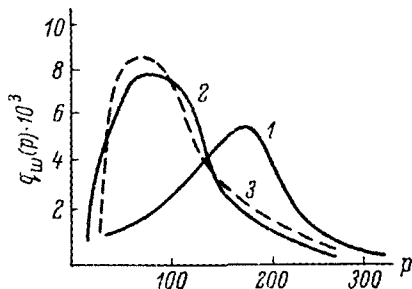


Рис. 48. Распределения поли-ε-капронамида, полученного щелочной полимеризацией капролактама. Приближение к равновесию в данном случае [157] (прогрев в запаянных ампулах 150 час. при 225°) складывалось из реакций межцепного обмена и деструкции под воздействием следов кислорода и воды.

1 — переходное распределение; 2 — равновесное распределение; 3 — теоретическая кривая (Флори).

ской полимеризации капролактама [157]; видно, что оба унимодальны, но равновесное значительно шире переходного.

К вопросу о поликонденсационном равновесии мы еще раз вернемся в гл. 7.

§ 6. Заключение к главе 5

Вопросы, рассмотренные в этой главе, не требуют, на наш взгляд, дополнительных комментариев, и мы ограничимся кратким ее резюме.

Ненарушенный рост живых цепей приводит к очень узким МВР, которые можно описывать гауссовой или пуассоновой функцией с максимумом, смещающимся вдоль оси M со степенью конверсии ψ при приблизительном постоянстве геометрической ширины. Детальная форма кривой МВР определяется только «историей» инициирования и не имеет значения для дальнейшей характеристики процесса.

При наличии в системе гасителей или переносчиков квантовых цепей условия роста живых цепей нарушаются; в соответствии с леммой и принципом инверсии МВР должно свестись теперь к равновесной функции вида $q_n(M) = ae^{-aM}$ при моно- и $a^2 M e^{-aM}$ при бифункциональном инициировании. Если, однако, концентрация модифицирующих примесей очень мала или константа скорости роста k_p настолько превосходит константу скорости обрыва k_t или передачи k_{tr} , цепи, что время жизни отдельных растущих цепочек становится соизмеримо с временем проведения процесса, полимеризация приобретает неустановившийся характер. Результирующие (переходные) МВР имеют форму «носорога» и непрерывно изменяются со степенью конверсии, отражая переход от живых цепей к равновесной полимеризации или от квазиравновесной полимеризации к ненарушенному росту живых цепей. В первом случае ($k_p \gg k_{tr}$; § 3) процесс моделирует в сущности предстационарный период обычной равновесной полимеризации.

Переходные распределения при монофункциональном инициировании распадаются на незавершенное равновесное, обрывающееся с увеличением ψ при все больших и больших M , и узкое неравновесное (образующее «рог») с максимумом, соответствующим значению M , при котором обрывается равновесное МВР. Анализ таких МВР удобно проводить, руководствуясь принципом, отличным от применявшихся в предыдущих главах. Этот принцип основан на том, что площади, соответствующие равновесной и неравновесной части весового переходного распределения w_1 и w_2 , пропорциональны числу мономерных звеньев, израсходованных на образование мертвых (или мертвых и вторичных живых, если равновесие устанавливается из-за передачи цепи) и первичных живых цепей. Соответственно

$$\frac{w_1}{w_2} = \frac{\Delta [m]}{\bar{P} [P_0^*]} e^{f/\tau} - 1.$$

В эту формулу входят только экспериментальные параметры w_1 , w_2 , $\Delta[m]$, \bar{p} и $[P_0^*]$; из них первые четыре суть функции времени t , при котором берется проба; единственный внутренний параметр системы τ поэтому находится непосредственным анализом МВР.

Важная особенность переходных распределений, характеризующих медленное установление равновесия, заключается в том, что M_w (и M_v) в ходе установления равновесия проходит через максимум. Это позволяет посредством простых измерений $[\eta]$ «диагностировать» подобные процессы.

Особый случай переходной полимеризации, имеющий аналогии в гомо- и гетерофазной радикальной полимеризации, представляет системы, где происходит превращение квазиравновесного процесса в ненарушенный рост живых цепей из-за исчерпания примесей (секции 2 и 3 § 4). При этом «рог» в переходном распределении увеличивается с ψ . Интегрирование по концентрации примесей позволяет получить формулу для МВР к моменту их исчерпания; этот процесс интересен как простая модель перехода к росту живых цепей при гетерофазной полимеризации с уловленными свободными радикалами (гл. 6).

Мы рассмотрели также особенности полимеризации некоторых циклических мономеров. На примере полимеризации поли- α -аминокислот из ангидридов Лейкса был продемонстрирован типичный кинетический расчет МВР для нарушенного и ненарушенного роста живых цепей. Кроме того, эта система интересна эффектами «обратной связи» (влияние конформации растущей цепи на дальнейший ход полимеризации), обусловленными структурной жесткостью оптически чистых α, L -полипептидов и влиянием растворителя на конформацию цепи. Особенно избирательно обратная связь действует при полимеризации в инертных растворителях рацемической смеси ангидридов Лейкса, приводя к образованию стереоблочных полимеров. (Заметим, что к анализу этого полимеризационного процесса приложимы методы изучения молекулярного полиморфизма, рассмотренные в гл. 2).

Наконец, на примере полимеризации лактамов и лактонов был рассмотрен очень специфический процесс установления поликонденсационного равновесия при полимеризации. При этом переходные МВР унимодальны, но расширяются с течением времени с ψ , смещаясь вдоль оси M . После исчерпания мономера приближение к равновесию в результате реакций межцепного обмена может еще некоторое время продолжаться, пока не установится наиболее вероятное МВР $q_n(M) = ae^{-\alpha M}$ с $M_w : M_n = 2$. Заметим, что, поскольку на этой заключительной стадии ($\psi = 1$) число цепей $[P^*]$ неизменно, $M_n = \frac{1}{2}$ не претерпевает изменений, тогда как M_w монотонно стремится к равновесному значению $\frac{2}{3}$.

Глава 6

МВР ПРИ РАДИКАЛЬНОЙ ГЕТЕРОФАЗНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ

§ 1. Общие закономерности

Мы уже отмечали во введении, что при гетерофазной полимеризации неизбежно должны получаться мультимодальные МВР. Как правило, мультимодальность возникает в результате сосуществования или последовательности нескольких механизмов полимеризации, каждому из которых соответствует свое парциальное МВР. При гетерогенной полимеризации, понимаемой в широком смысле слова, подобное сосуществование может быть обусловлено наличием различных активных центров (§ 3 гл. 4), однако далеко не всякая гетерогенная полимеризация является гетерофазной. Так, в классическом варианте эмульсионная полимеризация полностью нерастворимого в воде мономера является гетерогенной, но в то же время она гомофазна, ибо рост цепей происходит только в капельках эмульсии.

Поэтому мы условимся понимать под гетерофазной полимеризацией такой процесс, который возбужден одним и тем же инициатором, но протекает в нескольких фазах сложной системы. Не специализируя пока эти фазы, можно утверждать, что каждая из них характеризуется своей концентрацией мономера, инициатора, живых цепей и т. д., причем реакция может идти либо на поверхности, либо в объеме каждой фазы. Иными словами, каждая фаза характеризуется своей скоростью роста и обрыва цепи. Коль скоро речь идет о радикальной полимеризации и эти скорости от молекулярного веса не зависят, каждая фаза в соответствии с леммой может быть охарактеризована своим параметром α_i . Если бы инициирование происходило независимо в каждой фазе, МВР сложилось бы из n ($i=1, 2, \dots$) независимых распределений. Однако ситуация осложняется наличием целой серии межфазных реакций. Чаще всего инициирование происходит лишь в одной фазе или на вполне определенной границе двух фаз. Поскольку мономер каким-то образом распределен между всеми фазами, цепочка может начать рост в фазе i , продолжить его в фазе j и закончить в фазе k . При подобной последовательности событий в фазу j попадают живые цепи, распределенные по

некоторому закону $q_i^*(M) = \alpha_i e^{-\alpha_i M}$. В фазе j они дорастают с другой скоростью. Как будет показано в § 2, распределение живых цепей в этой фазе найдется с помощью принципа инверсии: распределение «довесков» $q_j^* = \alpha_j e^{-\alpha_j M}$ может считаться возникшим независимо, а реальное распределение найдется так, как если бы исходные живые цепи рекомбинировали с «довесками»

$$q_{jt}^*(M) = \int_0^M q_i^*(\xi) q_j^*(M - \xi) d\xi. \quad (6.1)$$

Аналогично при переходе в третью фазу, где на цепочки нарастает новая порция «довесков», распределенная согласно лемме по закону $q_k^*(M) = \alpha_k e^{-\alpha_k M}$, МВР станет уже

$$q_{ijk}^* = \int_0^M q_{ij}^*(\xi) q_k^*(M - \xi) d\xi. \quad (6.2)$$

Но межфазные реакции не ограничиваются захватом живых цепей: реакции обрыва цепи тоже могут носить межфазный характер. Если обрыв происходит путем диспропорционирования, это не вносит дополнительных осложнений. Но при рекомбинации уже в нашем трехфазном примере может возникнуть шесть распределений — три внутрифазных и три межфазных. Внутрифазные распределения мертвых цепей будут иметь вид

$$\left. \begin{aligned} q_{2,i}(M) &= \alpha_i^2 M e^{-\alpha_i M}, \\ q_{2,j}(M) &\equiv q_{2,ij}(M) = \int_0^M q_{ij}^*(\xi) q_{ij}^*(M - \xi) d\xi, \\ q_{2,k}(M) &\equiv q_{2,ijk}(M) = \int_0^M q_{ijk}^*(\xi) q_{ijk}^*(M - \xi) d\xi, \end{aligned} \right\} \quad (6.3)$$

а межфазные —

$$\left. \begin{aligned} q_{ij}(M) &= \int_0^M q_i^*(\xi) q_{ij}^*(M - \xi) d\xi, \\ q_{ik}(M) &= \int_0^M q_i^*(\xi) q_{ijk}^*(M - \xi) d\xi, \\ q_{jk}(M) &= \int_0^M q_{ij}^*(\xi) q_{ijk}^*(M - \xi) d\xi. \end{aligned} \right\} \quad (6.4)$$

При бифазной полимеризации и рекомбинации количество независимых распределений сведется к трем. Напротив, уже при тетрафазной полимеризации с рекомбинацией их станет 10, и вообще, как легко убедиться, при рекомбинации в n -фазной полимеризации число независимых распределений (каждое из которых в принципе может дать свой собственный максимум) равно

$$\tau_n = \sum_{i=1}^n i = \frac{n(n+1)}{2}, \quad (6.5)$$

тогда как при диспропорционировании число максимумов должно соответствовать числу фаз. Учитывая все, что говорилось выше о реальной точности измерений, мы легко можем прийти к заключению, что уже при $n > 3$ количественный анализ такого рода МВР становится крайне трудным. К счастью, однако, в большинстве практически важных случаев $n=2$, а для бифазной полимеризации многие соотношения могут быть выведены в конечном виде и даже, по крайней мере качественно, могут быть предсказаны изменения МВР со степенью конверсии.

Ниже будут рассмотрены упрощенные модели бифазных систем, максимально приближающиеся к некоторым часто практикуемым процессам. Исследование этих моделей позволит проиллюстрировать общий принцип вывода и анализа МВР при любой бифазной полимеризации. Как будет показано, интересной особенностью бифазной полимеризации, в которой одна из фаз представляет собою гомогенный раствор мономера, является зависимость кинетических констант от размеров частиц «твердой» фазы, т. е. в конечном счете от степени конверсии ψ уже при малых ψ . Кроме того, подобные системы чувствительны к внешним полям, например гидродинамическому или центробежному [158]. Это неудивительно, так как любое воздействие, направленное на разделение сосуществующих фаз, будет влиять на ход межфазных реакций. Эта особенность в принципе может быть использована для детального исследования кинетики.

Заметим в заключение, что учет гетерофазного характера некоторых часто используемых систем приводит ко многим недоразумениям как практического, так и «теоретического» характера. К числу первых относятся многие безуспешные попытки исправить МВР полиакрилонитрила или поливинилацетата, полученных полимеризацией в водной дисперсии. Примером вторых является длительная дискуссия о порядке реакции инициирования при подобной полимеризации акрилонитрила. По-видимому, первое правильное объяснение этих кажущихся противоречий принадлежит Дэйнтону [159], хотя некоторые качественные принципы гетерофазной полимеризации были ранее сформулированы Бамфордом ([23], гл. IV).

§ 2. МВР при суспензионной полимеризации водорастворимого мономера

Развиваемые ниже представления были впервые сформулированы нами в работах [38, 39, 160—162] и моделируют процессы полимеризации акрилонитрила и винилацетата в водной дисперсии. Напомним, что при комнатной температуре растворимость первого в воде составляет около 7, а второго — около 2%.

2. 1. **Модель.** Мы будем рассматривать идеализированную систему со следующими свойствами [159].

1. Мономер растворим в воде.
2. Полимер не растворим в воде, но образует в ней устойчивую суспензию.
3. Частицы суспензии набухают в мономере или по крайней мере смачиваются им.
4. После установления стационарного состояния число частиц суспензии (глобул) не изменяется, а рост их происходит как в результате захвата макромолекул из раствора (включая живые цепочки, т. е. макрорадикалы), так и в результате полимеризации мономера на поверхности или в объеме частиц. Размеры всех глобул одинаковы и во много раз превосходят размеры отдельных макромолекул.

5. Истинное иницирование происходит только в растворе, а иницирование в глобулах является результатом захвата ими олиго- или полимерных свободных радикалов из раствора. (Это допущение основано на следующем простом физическом факте. На стационарной стадии концентрация мономера в растворе все время достаточно велика, и его взаимодействие с инициатором не является диффузионно управляемым. Иными словами, вероятность зарождения кинетической цепи в растворе намного превосходит вероятность столкновения радикала инициатора с глобулой до взаимодействия с мономером).

При этих условиях валовой процесс полимеризации складывается из следующих элементарных реакций.

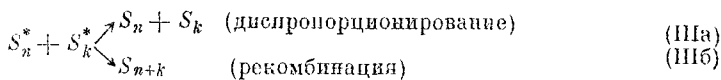
I. Иницирование в водном растворе. Механизм этой реакции нас в дальнейшем интересовать не будет. Будем лишь считать, что скорость ее r_i в пределах полимеризационного инкремента остается постоянной.

II. Рост цепей в растворе



Здесь S^* — макрорадикал; m — мономер; n — степень полимеризации. Скорость этой реакции обозначим p_n . Мгновенную численную функцию распределения по молекулярным весам обозначим $s^*(M)$.

III. Обрыв цепей в растворе (первый внутрифазный механизм обрыва):



(S без звездочки обозначает мертвую цепь). В дальнейшем будем для простоты считать, что происходит либо диспропорционирование, либо рекомбинация. Скорость реакций (IIIa) или (IIIб) t_{sg} .

IV. Межфазная реакция захвата инертными глобулами свободных радикалов S^* из раствора, имеющая смысл второй реакции обрыва цепи в растворе или инициирования в глобулах:



Здесь G и G^* соответственно — инертная и активная глобулы. Скорость этой реакции r_{sg} .

V. Рост цепей в глобулах со скоростью p_g :



Мгновенную функцию распределения радикальных цепей в глобулах обозначим $g^*(M)$.

VI. Обрыв цепей в глобулах в результате соударения коллоидных радикалов G^* с единичными радикалами S^* (межфазный обрыв цепей):



Разумеется, эта реакция аналогична (IV), но скорость ее уже не равна r_{sg} , так как $r_{sg} = k_{sg}[S^*][G]$, а здесь $t_{sg} = k_{sg}[S^*][G^*]$, где $[G^*]$ и $[G]$ — концентрации активных и инертных глобул, которые не равны. Но константы скорости обеих реакций k_{sg} мы можем считать одинаковыми. (Это обстоятельство нуждается в дополнительном пояснении. Поскольку мы приняли, что полимер в воде не растворим, столкновение радикала S^* с глобулой G или G^* неминуемо ведет к их слипанию. А следовательно, если глобула была активна, такое столкновение обязательно приводит к быстрому гашению активности). Реакции (III), (IV) и (VI) определяют полную скорость обрыва цепей в растворе $t_s = t_{ss} + t_{sg} + r_{sg}$.

VII. Вторая (внутрифазная) реакция обрыва цепей в глобулах в результате соударения двух глобул со скоростью t_{gg} :



но не G_2 , т. е. мы принимаем, что коалесценция не происходит. Это следует из исходного утверждения об устойчивости суспензии и постоянстве числа глобул.

Условия стационарности имеют для инкремента $\Delta\phi$ вид

$$\left. \begin{aligned} [m] &= \text{const}, \\ r_i &= t_{ss} + t_{sg} + t_{gg}, \\ r_{sg} &= t_{sg} + t_{gg}. \end{aligned} \right\} \quad (6.6)$$

Последнее из этих уравнений определяет концентрацию активных глобул.

2.2. Вывод МВР. Этот вывод основан на своего рода сортировке макромолекул, определяемой историей их роста. Априори очевидно, что полное распределение мертвых цепей будет складываться из мгновенных распределений живых цепей $s^*(M)$ и $g^*(M)$. Однако, как мы видели, далеко небезразлично, каким способом кончают жизнь свободные радикалы — рекомбинацией или диспропорционированием. Мы начнем с более простого случая.

Д и с п р о п о р ц и о н и р о в а н и е. Здесь мгновенные распределения мертвых молекул, образовавшихся в растворе и глобулах, совпадают с соответствующими распределениями живых цепей:

$$s(M) = s^*(M), \quad g(M) = g^*(M). \quad (6.7)$$

Полная численная функция распределения равна

$$q_n(M) = As(M) + Bg(M) \quad (A + B = 1), \quad (6.8)$$

причем множители A и B должны быть простым образом связаны со скоростями обрыва (см. ниже). Иными словами, в этом случае распределение распадается на два независимых и соответствующая ему весовая функция распределения (обычно измеряемая на опыте) $q_w(M) = \frac{M}{M_n} q_n(M)$ может иметь два максимума.

Проанализируем теперь взаимосвязь функций $s(M)$ и $g(M)$. Перейдя из раствора на поверхность глобулы, радикалы S^* начинают прорастать за счет сорбированного мономера со скоростью p_g . Среднее время жизни этих радикалов в глобулах обратно пропорционально полной скорости обрыва $t_g = t_{sg} + t_{gg}$. Поэтому средняя (среднечисленная) степень полимеризации живых цепей, прорастающих в глобулах, равна $p_g/t_g + p_g/(t_{ss} + t_{sg} + r_{sg})$, где второе слагаемое — средняя степень полимеризации, которую они имели при захвате. Аналогичным образом и функция распределения живых цепей в глобулах $g^*(M)$ сложится из $s^*(M)$ и независимого распределения «довесков», нарастающих на этих цепях после их захвата. Обозначим это распределение $f^*(M)$; соответствующая ему среднечисленная степень полимеризации равна, очевидно, p_g/t_g .

Результирующее распределение $g^*(M)$ найдется по аналогии с обычным рекомбинационным распределением, поскольку из принципа инверсии следует, что совершенно безразлично,

паросло ли новое распределение $f^*(M)$ на $s^*(M)$ ступенчатым образом (как это происходит в действительности) или образовалось независимо, а затем цепочки, распределенные по закону $f^*(M)$, рекомбинировали с цепочками $s^*(M)$. Поэтому в соответствии с (6.1)

$$g^*(M) = \int_0^M s^*(\xi) f^*(M - \xi) d\xi, \quad (6.1^*)$$

причем в нашем случае $g^*(M) = g(M)$. Все функции распределения $s^*(M)$, $f^*(M)$ и $g^*(M)$ нормированы к единице.

Таким образом, при диспропорционировании должно получиться бимодальное весовое распределение, причем среднечисленный молекулярный вес, связанный с $s(M)$, равен

$$M_n^{(s)} = m_0 p_s / (t_{ss} + t_{sg} + r_{sg}) \equiv \frac{1}{\alpha}, \quad (6.9)$$

а с $g(M)$

$$M_n^{(g)} = m_0 \left(\frac{p_g}{t_{sg} + t_{gg}} + \frac{p_s}{t_{ss} + t_{sg} + r_{sg}} \right) \equiv \frac{1}{\beta} + \frac{1}{\alpha}, \quad (6.10)$$

где m_0 — молекулярный вес мономера. Эта формула непосредственно следует из теоремы сложения средних значений при комбинации двух независимых распределений. Полный среднечисленный вес

$$M_n = \frac{A + B}{\alpha} + \frac{B}{\beta}. \quad (6.10^*)$$

Конкретизируем теперь общие формулы (6.8) и (6.1*) на случай классического радикального процесса, к которому приложима лемма. Используя обозначения из формул (6.9) и (6.10), получим

$$s^*(M) = \alpha e^{-\alpha M} [=s(M)] \quad (6.11)$$

и

$$f^*(M) = \beta e^{-\beta M} \quad (6.12)$$

и, подставляя это в (6.1*), найдем

$$g^*(M) = \frac{\alpha\beta}{\alpha - \beta} \{e^{-\beta M} - e^{-\alpha M}\} = g(M) \quad (6.13)$$

или

$$g(M) = \frac{1}{\alpha - \beta} [\alpha f(M) - \beta s(M)]. \quad (6.13^*)$$

Это положительная, монотонно убывающая функция M , а следовательно, весовая функция распределения, соответствующая

щая (6.13), будет иметь один максимум. Значит, полная весовая функция распределения при диспропорционировании в самом деле имеет два максимума — один за счет $s(M)$, другой — за счет $g(M)$. Вряд ли нужно доказывать, что максимум, обусловленный $g(M)$, сдвинут в сторону больших M (ср. формулы (6.9) и (6.10)). Прямой подстановкой $g(M)$ в

$$M_n^{(g)} = \int_0^{\infty} M g(M) dM$$

убедимся, что в самом деле $M_n^{(g)} = \frac{1}{\alpha} + \frac{1}{\beta}$.

Рекомбинация. В соответствии с (6.4) в результате реакции (IIIб) получим рекомбинационное распределение

$$s_2(M) = \int_0^M s^*(\xi) s^*(M - \xi) d\xi = \alpha^2 M e^{-\alpha M} \quad (6.14)$$

с $M_n^{ss} = \frac{2}{\alpha}$.

Реакция (VI) приведет ко второму составляющему распределению

$$s_{sg}(M) = \int_0^M g^*(\xi) s^*(M - \xi) d\xi = \frac{\beta}{\alpha - \beta} g(M) - \frac{\beta}{\alpha - \beta} s(M) \quad (6.15^*)$$

со среднечисленным молекулярным весом

$$M_n^{(sg)} = \frac{2}{\alpha} + \frac{1}{\beta}, \quad (6.15^*)$$

и, наконец, реакция $G^* + G^*$ (VII) приведет к распределению

$$\begin{aligned} g_{gg}(M) &= \int_0^M g^*(\xi) g^*(M - \xi) d\xi = \\ &= \frac{1}{(\alpha - \beta)^2} [\alpha^2 f_2(M) - 2\alpha\beta g(M) + \beta^2 s_2(M)], \end{aligned} \quad (6.16)$$

где

$$f_2(M) = \beta^2 M e^{-\beta M} \quad (6.16^*)$$

по аналогии с $s_2(M)$. Среднечисленный вес этого третьего распределения равен

$$M_n^{gg} = \frac{2}{\alpha} + \frac{2}{\beta}. \quad (6.17)$$

Полная функция распределения будет

$$q_n(M) = A's_2(M) + B'g_{sg}(M) + C'g_{gg}(M), \quad (6.18)$$

где

$$A' + B' + C' = 1,$$

$$M_n = \frac{2A'}{\alpha} + B' \left(\frac{2}{\alpha} + \frac{1}{\beta} \right) + 2C' \left(\frac{1}{\alpha} + \frac{1}{\beta} \right). \quad (6.18^*)$$

В соответствии с правилом (6.5) функция (6.18) и соответствующее ей весовое распределение должны иметь уже три максимума.

Разумеется, этот вывод не следует понимать буквально. Степень разрешения максимумов на экспериментальной кривой МВР может сильно зависеть от условий полимеризации и от отношения скоростей внутри- и межфазных элементарных реакций. Поэтому практически вполне возможны случаи неполного разделения максимумов. Однако всегда при гетерофазной полимеризации рассматриваемого типа с рекомбинационным обрывом результирующее МВР должно быть суперпозицией трех частных МВР, соответствующих различным реакциям обрыва цепи.

2.3. Некоторые свойства МВР при бифазной суспензионной полимеризации. Анализ нормирующих множителей. Мгновенная функция распределения живых цепей должна иметь вид

$$q_n^*(M) = as^*(M) + bg^*(M), \quad (6.19)$$

где

$$a = [S^*]/[S^*] + [G^*], \quad b = [G^*]/[S^*] + [G^*],$$

где $[S^*]$ и $[G^*]$ — концентрации свободных (в коллоидном смысле) и захваченных глобулами макрорадикалов. Поскольку полное число растущих макрорадикалов пропорционально скорости иницирования r_i , можно записать a и b также в форме

$$a = \frac{r_i - r_{sg}}{r_i}; \quad b = \frac{r_{sg}}{r_i}.$$

Выразим теперь нормирующие множители в формулах (6.8), (6.18) и (6.19*) через a и b . Рассмотрим сначала рекомбинацию. В системе сосуществуют три реакции, характеризующиеся скоростями t_{ss} , t_{sg} и t_{gg} . В формуле (6.18) множитель A' должен быть пропорционален количеству молекул, возникших в результате реакции $S^* + S^*$, однако надо при этом учесть, что часть радикалов S^* , характеризующихся первым членом формулы (6.19), занята во второй реакции $S^* + G^*$. Это количество равно той доле цепей, растущих в глобулах, которая прекращает рост в результате этой же реакции $S^* + G^*$. Однако лишь часть глобул, представляемых множителем b , инактивируется в результате этой реакции, а другая часть — в результате реакции $G^* + G^*$. В силу очевидных

соотношений между скоростями парциальных реакций и концентрациями участвующих в них глобул мы найдем

$$B' = b(t_{sg}/t_g), \quad C' = \frac{b}{2}(t_{sg}/t_g). \quad (6. 20^*)$$

Множитель $1/2$ во второй из этих формул означает, что при рекомбинации $G^* + G^*$ количество макромолекул уменьшилось вдвое против числа столкнувшихся глобул. Напротив, при реакции $G^* + S^*$ полное количество образовавшихся молекул осталось равно числу глобул, принимавших участие в этой реакции. Значит, такое же (относительное) количество радикалов S^* надо вычесть из a и разность снова поделить на 2. Следовательно,

$$A' = \frac{1}{2}[a - b(t_{sg}/t_g)], \quad (6. 20^{**})$$

откуда

$$A' + B' + C' = \frac{1}{2}(a + b) = \frac{1}{2}, \quad (6. 20^{***})$$

что неверно, ибо если функция (6. 18) нормирована, то $A' + B' + C'$ должно равняться 1. На самом деле мы не сделали никакой ошибки, и формула (6. 20^{***}) попросту отражает тот факт, что число макромолекул уменьшилось вдвое по сравнению с формулой (6. 19) (ср. § 1 гл. 3). Условие нормировки (напомним, что функции s_2 , g_{sg} и g_{gg} сами по себе нормированы) сведется к умножению (6. 18) и (6. 18*) на 2, т. е. окончательно

$$A' = \frac{r_i - r_{sg}}{r_i} - \frac{r_{sg}t_{sg}}{r_i t_g},$$

$$B' = 2r_{sg}/r_i - \frac{t_{sg}}{t_g}, \quad C' = r_{sg}t_{gg}/r_i t_g. \quad (6. 20)$$

Можно преобразовать эти формулы, пользуясь условиями стационарности $r_i = t_g + t_s$ и $r_{sg} = t_{sg} + t_{gg}$. Можно далее рассчитать полный среднечисленный вес по формуле (6. 18*), подставляя вместо α и β их выражения через скорости роста и обрыва. И, наконец, подставляя M_n в аналитическое выражение для $q_w(M) = \frac{M}{M_n} q_n(M)$, можно рассчитать площади разделенных пиков на весовой кривой распределения. Так как эти операции заняли бы много места и не внесли бы новых деталей в исследуемый механизм полимеризации, предоставляем для упражнения выполнить их читателям.

Что касается диспропорционирования, то оно, разумеется, ничего не может изменить в распределении (6. 18), т. е. в (6. 8) надо подставить $A = a$ и $B = b$.

Изменение МВР со степенью конверсии. Выясним теперь, как зависят основные параметры реакции r_{sg} , t_{sg} , t_{gg} и p_g от размеров глобул. В отношении первых трех скоростей все решается просто на основе известной теории Смолуховского. Константа скорости столкновений сферических частиц разных размеров, согласно этой теории, равна

$$k_{ij} = 4\pi (R_i + R_j) (D_i + D_j), \quad (6.21)$$

где R_i и R_j — радиусы; D_i и D_j — коэффициенты диффузии частиц сорта i и j . Так как для шариков $D = kT/6\pi\eta_0 R$, где η_0 — вязкость дисперсионной среды, для случая $R_j \gg R_i$, это сведется к

$$k_{ij} = \frac{2kT}{3\tau_0} \cdot \frac{(R_i + R_j)^2}{R_i R_j} \approx \frac{2kT}{3\tau_0} \frac{R_j}{R_i} \quad (6.21^*)$$

при условии, что распределение размеров R_i нешироко.

Но поскольку мы приняли с самого начала, что размеры глобул намного превосходят размеры радикалов S^* , это как раз относится к реакции $S^* + G$. Следовательно, k_{sg} (или r_{sg} и t_{sg}) растет с течением времени пропорционально линейным размерам глобул, поскольку средние размеры частиц S^* , \bar{R}_s все время остаются одними и теми же. Напротив, константа скорости реакции $G^* + G^*$ от размеров глобул не зависит, будучи равна просто $\frac{8}{3} \frac{kT}{\tau_0}$, как непосредственно следует из формулы (6.21) при $R_i = R_j$.

Мы можем, таким образом, записать

$$k_{sg} = k_{sg}^{(0)} (R/R_0), \quad (6.22)$$

где R_0 и $k_{sg}^{(0)}$ относятся к моменту возникновения устойчивой суспензии, тогда как $k_{gg} = \text{const}$. Однако скорость реакции $G^* + G^*$ также должна возрастать в силу условия $r_{sg} = t_{sg} + t_{gg}$. Иными словами, хотя полная «молярная» концентрация глобул $[G] = \text{const}$, концентрация активных глобул возрастает за счет убывания «свободных» макрорадикалов S^* .

Так как

$$R/R_0 = (\psi/\psi_0)^{1/3}, \quad (6.23)$$

где ψ и ψ_0 — степени конверсии в некоторый произвольный момент времени и в момент рождения глобул, мы видим, что с ростом ψ МВР последовательных полимеризационных инкрементов должно претерпевать следующие изменения.

1. Доля макромолекул, образовавшихся в растворе, убывает за счет роста количества молекул, образовавшихся в дисперсионной фазе.

2. Максимум распределения, связанный с $s(M)$ или $s_2(M)$ (нормирующие множители при нем A или A'), смещается в сто-

рону меньших молекулярных весов, поскольку числитель выражения $\alpha = (r_{sg} + t_{sg} + t_{ss})/m_0 p_s$ растет с ψ за счет k_{sg} при постоянном знаменателе.

3. Сложнее обстоит дело с положением максимумов B или B' и C' , так как в отличие от p_g мы не можем утверждать, что скорость роста цепей в глобулах не зависит от их размеров, т. е. от ψ . Увеличение α будет создавать тенденцию к уменьшению $M_n^{(gs)}$ и $M_w^{(gs)}$, но ей в принципе может противостоят тенденция к уменьшению $\beta = t_g/p_g m_0$, если эффективная концентрация мономера $[m']$ на или в глобулах зависит от их размеров (ибо $p_g = k_{pg} [m'] [G^*]$, где константа скорости k_{pg} зависит лишь от структуры, но не от размеров глобул).

Если реакция происходит в объеме набухающих глобул, p_g будет скорее всего пропорционально R_g^3 (и, соответственно, $\beta \sim R^{-2}$, т. е. $\psi^{-1/3}$), а если на поверхности, то может оказаться $\beta \sim \psi^{-1/2}$. Наконец, если $[m']$ от размеров глобул не зависит, то β будет $\sim \psi^{1/2}$ и максимумы B или B' и C' тоже сместятся в сторону меньших M (рис. 49).

Количественный расчет изменений полного МВР в рассматриваемой системе на основе принципов, изложенных в § 2 гл. 3, очень сложен, тем более что при наших выводах мы не учитывали явным образом изменение скоростей реакций вследствие «перекачки» радикалов из раствора на глобулы, но общее направление изменений полного МВР с ψ будет таким же, как на рис. 49.

Поэтому прерывая полимеризацию при разных ψ , можно по смещению максимумов сделать качественные заключения о характере взаимодействия мономера с глобулами, т. е. о механизме роста цепей в глобулах.

Уместно напомнить, что мы наложили на нашу идеализированную систему ряд дополнительных условий стационарности и в настоящей секции полагали, что все эти условия удовлетворяются. В более близкой к реальной системе, где удовлетворялись бы только два условия: $[m] = \text{const}$ (непрерывная подача мономера) и $r_i = \text{const}$, стационарность могла бы нарушиться просто в результате роста константы скорости k_{sg} с ψ и усиленной «перекачки». Впрочем, на наших рассуждениях об изменениях максимумов это существенным образом не отразилось бы.

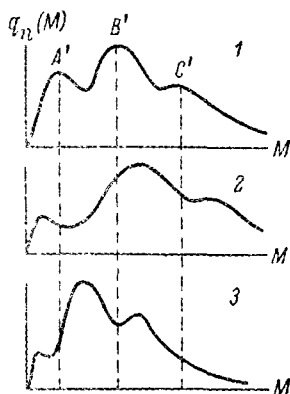


Рис. 49. Изменение рекомбинационного распределения (6.18) при различных предположениях о скорости роста цепей в глобулах.

1 — исходное распределение векоре после установления стационарного состояния; 2 — p_g возрастает с ψ ; 3 — p_g не меняется или убывает с ψ .

Влияние гидродинамического поля на МВР. Другая экспериментальная возможность детального изучения элементарных реакций в гетерофазной полимеризации основана на следующем. При наложении на систему постоянного градиента скорости q константа скорости дополнительных соударений (сверх тепловых) сферических частиц радиуса R , как нетрудно убедиться, равна

$$k_q = \frac{32}{3} R^3 q, \text{ т. е. } \frac{\partial k_q}{\partial \psi} \sim q. \quad (6.24)$$

Сравнивая k_{sg} и k_q , легко произвести численные оценки. При этом мы убедимся, что радикалы S^* в любом случае слишком малы, чтобы заметным образом реагировать на градиент, и глобулы при малых ψ также не будут чувствительны к нему. Однако, когда они дорастут до субмикронных размеров, то при достаточно больших q (например, порядка 10^4 или 10^5 сек.⁻¹, что реализуемо в приборе типа куэттовского вискозиметра) градиентная добавка к t_{gg} сможет не только сравняться, но и значительно превысить скорость тепловых соударений t_{gg} и даже t_{sg} . В пределе это приведет к нарушению стационарности и быстрому прекращению полимеризации. При более умеренных градиентах произойдут характерные смещения максимумов и изменения связанных с ними участков площадей. Поэтому, варьируя q и ψ , можно «извлечь» в чистом виде связанные с глобулами константы скорости из системы уравнений, описывающих МВР.

На деталях соответствующих расчетов мы здесь останавливаться не будем; все они основаны на подстановке в уравнения для нормирующих множителей и «шарциальных» M_n (т. е. α и β) величины

$$t_{gg} + \Delta t_{gg} = (k_{gg} + k_q) [G^*]^2. \quad (6.25)$$

2.4. Сравнение с экспериментом [39]. Поскольку предложенная теория носит скорее качественный, чем количественный характер, и строгая ее проверка может оказаться особенно затруднительной в возможном случае неполного разделения максимумов (что не учитывалось в предшествующих выводах), мы ограничимся в основном сопоставлением распределений седиментационных коэффициентов однопипных полимеров, полученных в гомо- и гетерофазных условиях.

Использование ультрацентрифуги для исследования поливинилацетата (ПВА) не сопряжено с какими-либо трудностями. Все опыты проводились при 40 000 об./мин. в этилацетате. В этом растворителе концентрационные эффекты ничтожны и распределение $q_w(s)$, полученное при исходной концентрации 3 мг/мл, практически совпадает с истинным распределением $q_w(s_0)$, соответствующим бесконечному разбавлению. Поэтому все опыты с ПВА проводились при указанной концентрации. Значительно

хуже обстоит дело с полиакрилонитрилом (ПАН). В силу своего существенно полярного характера этот полимер растворяется лишь в очень небольшом количестве растворителей. Наиболее распространенным растворителем для ПАН является диметилформамид (ДМФ), но это термодинамически очень хороший растворитель, и даже при бесконечном разбавлении параметр b в формуле $s = K_0 M^{1-b}$ оказывается в системе ПАН—ДМФ порядка 0.61 [42]. В соответствии с теорией концентрационной зависимости седиментационных коэффициентов [42] это заставляет ожидать, что концентрационные эффекты будут еще сказываться при очень сильных разбавлениях и малых абсолютных значениях s ; данные Кригбаума и Котляра [163] и наши собственные подтверждают это. Кроме того, для обсуждаемой системы довольно неблагоприятно соотношение показателей преломления, что снижает точность анализа седиментационных диаграмм при малых концентрациях. Наконец, вследствие малых абсолютных значений s сильны диффузионные эффекты (рис. 10). Поэтому, если сопоставление $q_w(s)$ ПВА имеет абсолютное значение, сравнение аналогичных распределений для ПАН во всяком случае не лучше, чем сопоставление МВР, полученных методом фракционирования или турбидиметрического титрования.

В отдельных случаях вместо ПВА исследовались образцы поливинилового спирта (ПВС), полученные из соответствующих образцов ПВА щелочным омылением. Эти опыты проводились в водных растворах при концентрации 1 мг/мл, когда можно пренебречь концентрационными эффектами, а расчет $q_w(s)$ производился при достаточно большом времени седиментации, чтобы диффузионными эффектами также можно было пренебречь.

На рис. 32, *a* и *в* были проведены кривые $q_w(s)$ для типичных промышленных образцов ПВС, полученных из ПВА, полимеризованного в растворе. При одноактной полимеризации (рис. 32, *б*) получается нормальная унимодальная кривая, которая асимметризовалась бы при пересчете на $q_w(M)$. На рис. 50, *б* изображена кривая $q_w(s)$ для ПВА, полученного фотоиницированной полимеризацией в блоке при температуре -30° . На рис. 50, *а* (*1*) приводится еще одно распределение блочного ПВА, полученного при температуре ниже 0° на радикальной системе, содержащей металлоорганические соединения. Интересной представляется се-

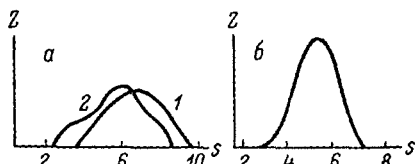


Рис. 50. Ненормированные распределения седиментационных коэффициентов $Z(s)$ для образцов поливинилацетата.

a — радикальной полимеризации в блоке при -25° (*1*) и в гептановом растворе при комнатной температуре (*2*); *б* — фотоиницированной полимеризации в блоке при -35° .

рия, изображенная на рис. 51, соответствующая процессам эмульсионной полимеризации ПВА при нуле и -25° . В последнем случае (51, а) система содержала до 33% глицерина в качестве антифриза. Мульти-modalность последнего распределения выражена сильнее, нежели первого (51, б). Возможно, это объясняется тем обстоятельством, что здесь относительно́ый объем гомогенной фазы

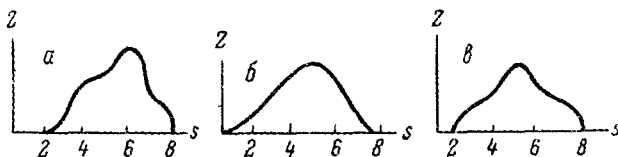


Рис. 51. $Z(s)$ образцов ПВА эмульсионной полимеризации (окислительно-восстановительная система, мономер растворен в смеси воды с глицерином 1 : 1, содержание мономера $[m]=20\%$, эмульгатор ОП-10).

а — минус 25° ; б — 0° ; в — без глицерина, 0° , $[m]=33\%$.

несколько повышен и соответственно увеличилось количество межфазных реакций и число цепочек, закончивших свой рост в гомогенной фазе. В целом мульти-modalность в гетерофазных образцах ПВА или ПВС бесспорна, хотя и не слишком сильно выражена вследствие малой растворимости винилацетата и малой концентрации мономера в гомогенной фазе.

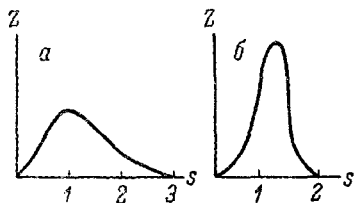


Рис. 52. $Z(s)$ образцов полиакрилонитрила гомофазной радикальной полимеризации в ДМФ при 20° (а) и -35° (б).

Значительно сильнее мульти-modalность проявляется в случае ПАН, поскольку здесь растворимость мономера по меньшей мере в три с половиной раза превышает растворимость винилацетата. На рис. 52, а и б изображены $g_w(s)$ двух гомофазных образцов ПАН, полученных радикальной полимеризацией в ДМФ соответственно при комнатной и пониженной (-35°) температуре. Мы снова видим типичные унимодальные распределения, вполне

согласующиеся с теорией гомофазной радикальной полимеризации (гл. 3). На рис. 53 приведена ненормированная седиментационная диаграмма образца ПАН, полученного при полимеризации в водной дисперсии в отсутствие перемешивания [164]. Мы сознательно приводим диаграмму «в чистом виде», представляющую собой непосредственный результат эксперимента, не подвергнутый никакой графоаналитической обработке. На диаграмме отчетливо видны три не вполне разделившиеся максимума, из чего следует заключить, что рекомбинация является домини-

рующим процессом обрыва цепей в этой полимеризации — в согласии с результатами Дэйтона [159] и Бамфорда [23].

На рис. 54 приведена кривая турбидиметрического титрования аналогичного образца. Здесь один из максимумов оказался потерянным; скорее всего потерялся низкомолекулярный максимум, так как в области низких молекулярных весов чувствительность этого метода очень мала. На рис. 55, а изображены результаты фракционирования промышленного эмульсионного образца ПАН марки БУНА. Увеличение «гетерофазного» максимума, очевидно, обусловлено повышением концентрации мономера в гетерогенной фазе (эмульсии). Общий характер МВР, однако, подтверждает высказанное нами ранее [38] предположение, что переход к эмульсионной полимеризации не может существенным образом улучшить МВР, ибо расходование мономера в водной фазе будет непрерывно компенсироваться переходом туда новых порций мономера из каечек.

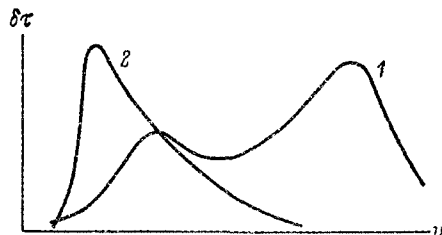


Рис. 54. Кривые турбидиметрического титрования двух образцов ПАН.

1 — гетерофазная полимеризация; 2 — гомофазная полимеризация; v — объем добавленного осадителя (система ДМФ — *n*-гептан, 60°). $\delta\tau$ — относительное увеличение мутности.

На рис. 55, б приведена кривая $q_v(s)$ этого же образца, а на рис. 55, в — $q_w(s)$ еще одного гетерофазного образца ПАН. В обоих случаях получают типичные мультимодальные распределения, хотя и с неполным разрешением максимумов.

Переходя к общей оценке результатов, отметим прежде всего, что ни в одном случае число регистрируемых максимумов не превышает 3, что строго согласуется с общими представлениями. С другой стороны, практически ни разу для гетерофазных ПАН, ПВА и ПВС не получены унимодальные распределения, тогда как для гомофазных образцов МВР всегда унимодальны. Отметим еще следующее.

1. Эффекты гетерофазности тем сильнее, чем выше растворимость мономера в воде или водной смеси, поэтому в целом поли-

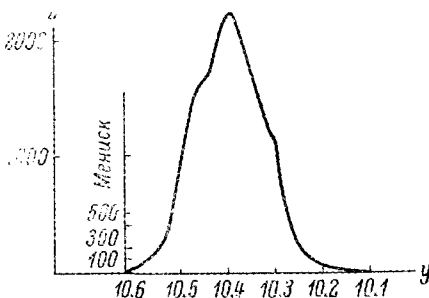


Рис. 53. Ненормированная седиментационная диаграмма образца ПАН, полученного окислительно-восстановительной полимеризацией в водной дисперсии.

меризации не может существенным образом улучшить МВР, ибо расходование мономера в водной фазе будет непрерывно компенсироваться переходом туда новых порций мономера из каечек.

На рис. 55, б приведена кривая $q_v(s)$ этого же образца, а на рис. 55, в — $q_w(s)$ еще одного гетерофазного образца ПАН. В обоих случаях получают типичные мультимодальные распределения, хотя и с неполным разрешением максимумов.

Переходя к общей оценке результатов, отметим прежде всего, что ни в одном случае число регистрируемых максимумов не превышает 3, что строго согласуется с общими представлениями. С другой стороны, практически ни разу для гетерофазных ПАН, ПВА и ПВС не получены унимодальные распределения, тогда как для гомофазных образцов МВР всегда унимодальны. Отметим еще следующее.

1. Эффекты гетерофазности тем сильнее, чем выше растворимость мономера в воде или водной смеси, поэтому в целом поли-

дисперсность гетерофазных ПАН значительно выше, нежели ПВА.

2. Переход от полимеризации в водной дисперсии к собственно эмульсионной или суспензионной полимеризации меняет соотношения площадей под максимумами, но не может устранить мультимодальности. Существенно гетерофазный характер полимеризации при этом не устраняется, так как по мере расхода мономера в растворе он непрерывно перекачивается туда из дисперсной фазы.

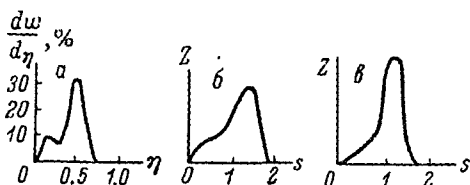


Рис. 55. Дифференциальные кривые распределения.

a — промышленного образца ПАН эмульсионной полимеризации (марки БУНА); распределение удельных вязкостей: *б* — $Z(s)$ образца *a*; *в* — $Z(s)$ полупромышленного образца ПАН эмульсионной полимеризации.

3. В ряде случаев на кривых для гетерофазного ПВА наблюдаются три максимума, в то время как обрыв цепей ПВА осуществляется диспропорционированием [23]. Это кажущееся несоответствие становится понятным, если мы вспомним, что ПВА хорошо растворим в своем мономере, в то время как ПАН лишь смачивается им. Поэтому, хотя формально полимеризация

ПВА в эмульсии или суспензии и является бифазной, она не вполне соответствует модели. Дело в том, что здесь отдельные цепочки могут инициироваться и прорасти внутри капелек. Они не будут подвержены межфазному механизму обрыва. В результате полное МВР сложится из двух внутрифазных и одного межфазного механизма; в терминах нашей теории здесь наряду с $s(M)$ и $g(M)$ может самостоятельно существовать распределение $f(M)$, эквивалентное распределению «довесков». Этому вопросу посвящен следующий параграф.

В целом же приведенные анализы полидисперсности подтверждают теорию.

§ 3. Другой вариант гетерофазной полимеризации — образующийся полимер выпадает в осадок

[в виде геля или «сплошной» твердой фазы [39, 165]

Если частицы образующегося полимера неустойчивы и коалесцируют, произойдет макроскопическое разделение системы на две фазы и характер полимеризационного процесса изменится. Основное отличие этого процесса от рассмотренного в § 2 заключается в том, что невозможным становится взаимодействие захваченных твердой фазой частиц, т. е. исчезнет реакция обрыва цепи, которая при наличии рекомбинации приводила к парциальному распределению $g_{ss}(M)$. Строго говоря, некоторая вероятность

прорастания уловленных цепочек навстречу друг другу сохранится, но она будет ничтожно мала по сравнению с вероятностью встречи активного конца с новой цепочкой из раствора. О малой вероятности взаимной инактивации в твердой или гель-фазе свидетельствуют высокие концентрации уловленных радикалов в подобного рода системах — ср., например, работы [166], а также нашу работу [167], которая будет подробно рассмотрена позже.

Итак, примем, что в полимеризующейся системе имеется некоторая твердая поверхность, доступная площадь которой равна F . Эта поверхность улавливает свободные радикалы из раствора, которые затем растут за счет сорбированного мономера на поверхности или в объеме твердой фазы, если она представляет собой набухший в мономере гель.

Такая система будет характеризоваться скоростями роста p_s и p_g , скоростью межфазной реакции захвата r_{sg} , скоростью гомофазного обрыва цепей t_{sg} и скоростью межфазного обрыва t_{sg} , где обозначения имеют прежний смысл.

Примем далее, что с каждым захваченным макрорадикалом связан некий участок поверхности твердой фазы ΔF , так что попадание сюда нового макрорадикала из раствора неминуемо приводит к обрыву цепи. Если константу скорости столкновения свободного радикала S^* с единичной поверхностью обозначить k_{sg}^0 , а поверхностную концентрацию уловленных радикалов — $[P^*]$, то, очевидно,

$$t_{sg} = k_{sg}^0 \Delta F [P^*] [S^*], \quad (6.26)$$

в то время как полная скорость захвата радикалов поверхностью равна

$$\tau_{sg} = k_{sg}^0 F [S^*] \quad (6.27)$$

и скорость «активирования» поверхности

$$r_{sg} = k_{sg}^0 (F - \Delta F [P^*]) [S^*]. \quad (6.28)$$

Анализ этих уравнений немедленно выявляет тенденцию к перекачке радикалов S^* из раствора на поверхность, т. е. при постоянной скорости иницирования в растворе поверхностная концентрация должна непрерывно расти за счет $[S^*]$. Этот процесс, однако, не может продолжаться бесконечно. На некоторой стадии вероятности активации и дезактивации должны выровняться, чему будет соответствовать условие

$$\Delta F [P^*] = F/2, \quad (6.29)$$

означающее вакантность половины «ячеек» на поверхности. Это условие может быть переписано в форме

$$t_{sg} = r_{sg} = \tau_{sg}/2. \quad (6.30)$$

К нему должно быть присоединено второе, стереохитное, условие стационарности

$$r_i = t_{ss} + t_{sg} \quad (6.31)$$

Условия (6.30) и (6.31) относятся к полимеризационному инкременту, возникшему в условиях постоянства концентраций основных ингредиентов системы и постоянства доступной площади F . Если эта площадь непрерывно увеличивается, перекатка радикалов из раствора будет продолжаться непрерывно. Мы рассмотрим сначала квазистационарный вариант при допустимом условии $[S^*] \gg [P^*]$.

Легко убедиться, что в этом случае, как и раньше, полное МВР живых цепей сложится из

$$s^*(M) = \alpha e^{-\alpha M} \quad \text{и} \quad f^*(M) = \beta e^{-\beta M}, \quad (6.32)$$

где

$$\alpha = (t_{ss} + t_{sg} + r_{sg})/p_s m_0, \quad \beta = t_{sg}/p_g m_0.$$

В отличие от глобулярного варианта бифазной полимеризации весовое распределение мертвых цепей будет бимодальным как при диспропорционировании, так и при рекомбинации, поскольку здесь отсутствует один из внутрифазных механизмов обрыва цепи. Для глобулярного варианта МВР будет иметь вид

$$q_x(M) = A s^*(M) + B g^*(M),$$

а в рассматриваемом случае

$$q_n(M) = A' s_2(M) + B' g_{sg}(M), \quad (6.33)$$

где $g^*(M)$, $s_2(M)$ и $g_{sg}(M)$ выражаются через $s^*(M)$ и распределение довесков $f^*(M)$, как и выше, а нормирующие множители могут быть выражены через соответствующие скорости.

На рис. 56, *a* и *б* приведены распределения $q_x(s)$ для двух ПВА, полученных радикальной полимеризацией в гептане. Мономер здесь хорошо растворим, а полимер образует сплошной осадок, набухающий в своем мономере. Видно, что такая полимеризация приводит к мультимодальным МВР. На рис. 56, *в* и *г* изображены $q_x(s)$ для ПВС, полученных из этих образцов ПВА. Мы обращаем внимание на весьма удовлетворительную корреляцию соответствующих кривых распределения. Это дополнительно подтверждает надежность принятого метода исследования.

С другой стороны, распределения явно получают тримодальными. Кажущееся противоречие с формулами (6.33) легко разрешается, если принять во внимание, что набухший гель может содержать, помимо мономера, и инициатор. Подобное бифазное иницирование неминуемо должно приводить к появлению самостоятельного распределения цепочек, начавших и кончивших рост в гель-фазе. Это распределение должно быть таким же, как

распределение «довесков». По-прежнему полагая, что рекомбинация их маловероятна, получим для полного распределения

$$q_n(M) = A s^*(M) + B g^*(M) + C f^*(M) \quad (6.34)$$

при диспропорционировании и

$$q_n(M) = A' s_2(M) + B' g_{ss}(M) + C' p(M), \quad (6.34')$$

где распределение $p(M)$ соответствует макромолекулам, образовавшимся в результате рекомбинации цепочек из раствора с цепочками, начавшими свой рост в геле.

Рассмотренный вариант гетерофазной полимеризации можно назвать «статическим», поскольку мы приняли $[S^*] \gg [P^*]$ и $F = \text{const}$. Однако при непрерывном увеличении активной поверхности весь процесс пойдет существенно иным путем. Условие (6.29) можно рассматривать как дополнительное условие стационарности для твердой фазы. Если оно выполнено, то каждая пара столкновений с поверхностью в среднем сводится к обрыву кинетической цепи с последующей реактивацией (захвату нового свободного радикала) или наоборот. Иными словами, такую последовательность событий можно рассматривать как двухактную реакцию передачи цепи на твердую фазу.

После образования активной поверхности и установления квазистационарного состояния начинается постепенное изменение относительных концентраций свободных (в коллоидном смысле) радикалов и захваченных радикалов P^* на поверхности. Если при малой степени конверсии полная концентрация свободных радикалов постоянна (этот случай легко обобщить, приняв во внимание уменьшение этой концентрации во времени), то вследствие одного лишь изменения относительных концентраций полная скорость обрыва должна проходить через максимум при $[P^*] = [S^*]$ и потом постепенно падать. Тот факт, что теперь $[S^*]$ становится меньше $[P^*]$, показывает, что с этого момента некоторая часть захваченных цепей может расти без обрыва. При более высокой степени конверсии из-за дальнейшего изменения относительных концентраций свободных радикалов и исчерпания инициатора доля растущих без ограничения цепей возрастает, и, наконец, весь процесс переходит в стадию ненарушенного роста живых цепей. В работах [168 и 165] были приведены достаточные доказательства такого хода событий.

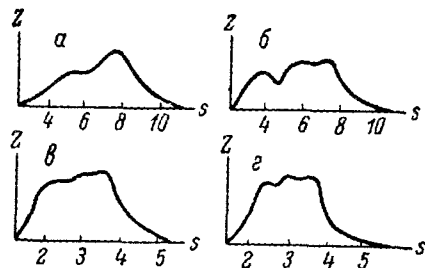


Рис. 56. $Z(s)$ двух образцов ПВА, полученных полимеризацией в гексане (а и б); $Z(s)$ ПВС, полученных из этих образцов ПВА (в и з).

Подчеркнем, что в зависимости от топологии такой полимеризации (форма сосуда и т. п.) эта стадия может наступить раньше или позже, но характер процесса в целом всегда будет одинаков. А именно, при $[P^*] \approx [S^*]$ оно приобретает в точности тот же характер, что и рассмотренный уже в § 4 гл. 5 процесс роста живых цепей при ограниченной концентрации модификатора — переносчика цепи. Только роль модификатора теперь играет каждая пара радикалов S^* , потому что при занятости в среднем половины «ячеек» радикалами $[P^*]$ на каждое гашение в среднем приходится одна активация. Попытаемся, хотя бы качественно, предсказать характер изменений МВР в ходе полимеризации.

Во избежание дополнительных осложнений ограничимся рассмотрением системы с монофазным иницированием, где образуется твердый кристаллический осадок.

Если в начале переходного периода концентрация свободных (в коллоидном смысле) радикалов была $[S^*]_0$ и если пренебречь реакциями обрыва цепи в гомогенной фазе (§§ 4 и 5), то МВР полимеризационного инкремента, возникшего в переходный период на твердой фазе, запишется в форме (ср. (5.24))

$$f(M) = \frac{1}{\beta_0 M^2} [\beta_0 [S^*]_0 M e^{-\beta_0 [S^*]_0 M} + (e^{-\beta_0 [S^*]_0 M} - 1)], \quad (6.35)$$

где $\beta_0 = \frac{\text{Скорость передачи цепи}}{\text{Скорость роста в твердой фазе} \times m_0}$.

Поскольку передача цепи представляет собой здесь двухактный процесс (один захват с гашением и один — с активацией), то скорость этой передачи должна равняться τ_{sg} , т. е. полной скорости удаления радикалов $[S^*]$ из гомогенной фазы. Следовательно,

$$\beta_0 = \frac{k_{sg}^0 [S^*]_0 F}{k_{sg} [P^*] m_0}, \quad (6.36)$$

причем формула (6.35) верна при условии, что изменением F за время переходного периода можно пренебречь; в противном случае следовало бы дополнительно проинтегрировать (6.35) по ψ , чтобы учесть изменение F .

Напомним, что в случае квазисуспензионной полимеризации «гомогенный» максимум $s(M)$ смещался в сторону меньших M из-за роста глобул и связанного с ним увеличения τ_{sg} . То же самое будет и здесь: если F растет со степенью конверсии, то $s(M)$ будет смещаться к нулю, и относительный вес этого парциального распределения будет уменьшаться. Впрочем, еще раньше оно может сделаться неразличимым из-за изменений распределения «довесков» (6.35). Строго говоря, его следовало бы скомбинировать с $s^*(M)$, однако по мере увеличения F скорость τ_{sg} в такой степени возрастет, что $f(M)$ практически начнет совпадать с $g^*(M)$ или

даже с $g_{sg}(M)$ (при рекомбинации). Размазывание распределения $f(M)$ вдоль оси M и тенденция к исчезновению максимума даже у соответствующего весового распределения могут сделать и вовсе неразличимым максимум парциального распределения $s(M)$ или $s_2(M)$, образовавшегося на более ранней стадии. После того как образовалось распределение переходного периода, свободные радикалы в растворе исчерпываются и далее должен идти только ненарушенный рост живых цепей на поверхности твердой фазы. Ничего нельзя сказать заранее о форме соответствующего парциального распределения, хотя, конечно, весовое распределение, связанное с живыми цепями, будет увеличиваться и смещаться в область все больших молекулярных весов. При отсутствии реакций передачи цепи геометрическая ширина численного распределения (дисперсия) должна оставаться постоянной и соответствующей той ширине, которая была в момент исчерпания свободных радикалов в жидкой фазе.

Таким образом, полное распределение на стадии ненарушенного роста живых цепей должно быть суперпозицией трех парциальных распределений вида $s(M)$ или $s_2(M)$, вида $g^*(M)$ или $g_{sg}(M)$ ¹ и сравнительно далеко отстоящего от них по оси M распределения живых цепей $q^*(M)$. Это распределение живых цепей должно отстоять по оси M тем дальше от начала координат, чем выше степень конверсии.

§ 4. Сравнение с опытом. Полимеризация этилена ниже температуры плавления полимера

Удобной системой для исследования «динамического» распределения, резко изменяющегося со степенью конверсии из-за быстрого роста активной поверхности и исчерпывания инициатора, является полимеризация этилена в критических условиях. Система представляет собой гетерогенную смесь мономер—полимер—растворитель (бензол). В работах [165 и 168] было показано, что при критических температурах и давлениях наблюдается увеличение молекулярного веса со степенью конверсии при постоянстве скорости полимеризации даже после практически полного исчерпания инициатора (степень конверсии при этом пропорциональна времени полимеризации t). Подобный ход процесса возможен лишь в условиях ненарушенного роста живых цепей.

Очевидно, мы имеем здесь дело с типичной гетерофазной полимеризацией, отличающейся от только что рассмотренной лишь особым состоянием гомогенной фазы. В критических условиях это не обычная жидкость, а нечто родственное аэрозолю (впрочем, с плотностью порядка 0.4 г/см³), образованному расту-

¹ Причем распределения s и g фактически сольются из-за изменений, претерпеваемых ими в переходный период.

щими цепочками полиэтилена, взвешенными в смеси этилена и бензола. В данном случае, однако, истинный характер гомогенной фазы большой роли не играет; существенно, что температура полимеризации (70°C) значительно ниже температуры плавления полиэтилена. Поэтому образующийся полимер выпадает в виде кристаллического осадка.

Последовательность элементарных процессов может быть визуализована следующим образом. В начальный период полимеризации реакции в «аэрозольной» фазе, приводящие к парциальному распределению $s(M)$ или $s_2(M)$, протекают беспрепятственно. Однако после того как возникла достаточно развитая активная поверхность, вероятность взаимных столкновений свободных радикалов в аэрозоле станет значительно меньше вероятности их столкновений с активной поверхностью, и в первом приближении ее можно положить равной нулю (§ 5). Тогда парциальное распределение $s(M)$ или $s_2(M)$, коль скоро оно уже возникло, останется практически неизменным на протяжении всего процесса полимеризации.

После того как активная поверхность образовалась, весь процесс изменится следующим образом: растущие цепи, все еще начинающие свой рост в газовой фазе, распределены до их захвата по закону $s^*(M)$, но с другим значением параметра α (ибо теперь нужно включить в полную скорость обрыва скорость столкновений с поверхностью или скорость захвата, так как каждое столкновение эффективно). Более того, согласно сделанному предположению о вероятностях взаимных столкновений или захвата, общая скорость обрыва для газовой фазы оказывается равной скорости захвата. Это очевидным образом можно учесть при составлении распределения $g(M)$.

В принципе в такой системе мог бы возникнуть четвертый максимум при диспропорционировании цепей, начавших рост в газовой фазе, с цепями, растущими на поверхности. Однако при доминировании рекомбинации такого дополнительного максимума быть не должно. Следовательно, в этом случае анализ экспериментально полученной кривой распределения может дать непосредственно информацию о механизме обрыва цепи.

Для того чтобы проверить эти соображения, было проведено тщательное фракционирование пяти образцов полиэтилена, полимеризованных в абсолютно идентичных условиях.

Давление, атм	$500 \pm (2-5)$
Концентрация инициатора (диэтиламмонийной азоизомасляной кислоты), моль/л	$1 \cdot 10^{-3}$
Концентрация бензола, моль/л	0.14
Температура, $^{\circ}\text{C}$	70 ± 0.3

Полимеризация прекращалась после 2, 4, 7, 10 и 20 час. Все образцы были расфракционированы в одинаковых условиях

дробным осаждением из 0.5%-х растворов в 2 : 3 смеси бензилового спирта с тетралином в присутствии неозона D (антиоксидант) последовательным понижением температуры от 135 до 95° С. В каждом случае было получено от 12 до 18 фракций, для каждой из них определялась характеристическая вязкость в тетралине при 135° С. Далее со всеми предосторожностями были построены весовые дифференциальные кривые распределения по характеристическим вязкостям.

Точность построения кривых составляет $\pm 10\%$ в сравнительно низкомолекулярной области (до $[\eta]=1.2$) и $\pm 20\%$ для высокомолекулярной. Мы выбрали этот способ представления результатов, так как данные по характеристической вязкости представляют собой непосредственную информацию, получаемую из опыта, и не подвержены неточностям, возникающим при применении эмпирических уравнений МКХ для среднего молекулярного веса в слишком широком интервале молекулярных весов.

Для того чтобы было удобнее проследить за изменениями парциальных распределений со степенью конверсии, мы поступили следующим образом. Первая кривая, соответствующая 2 час. полимеризации, была нормирована к единице. Все остальные кривые были нормированы к $\frac{t}{2}$, где t — время полимеризации.

Таким путем принимается во внимание то обстоятельство, что степень конверсии при этой полимеризации пропорциональна t [165]. Соответственно можно будет (рис. 57), исключая из суммарной кривой $q_w([\eta], \psi)$ предшествующую кривую, проследить за изменениями МВР на определенной стадии процесса.

Для начала рассмотрим кривые, соответствующие $t=2$ и 4. Как легко убедиться, первичный максимум, в соответствии с предсказаниями, остается неизменным, хотя второй максимум, примерно такой же величины, появляется после 4 час. ведения процесса. Из этого сравнения нужно сделать два вывода. Первый — в действительности, если активная поверхность образовалась,

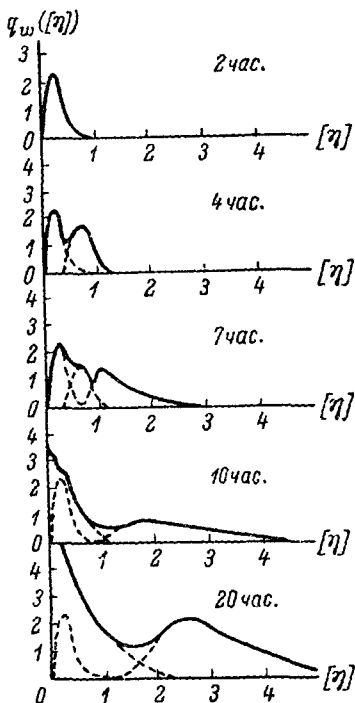


Рис. 57. Изменения во времени МВР полиэтилена, полимеризованного в критических условиях.

она уже адсорбирует практически все цепи, начинающие рост в газовой фазе; в соответствии с этим площадь, занимаемая первым максимумом, равна относительноному весу полимера, ушедшего на образование первичной твердой фазы. Второй — рекombинация должна доминировать над диспропорционированием при обрыве цепи, так как в последнем случае вырос бы низкомолекулярный максимум, возникший из-за накопления мертвых цепей, образовавшихся только в газовой фазе. Это полностью согласуется с данными по содержанию двойных связей в полимере [165].

Дифференциальная кривая для 7 час. после графического разрешения максимумов обнаруживает существование уже трех парциальных распределений, причем первое остается без изменений, тогда как второе распадается на два. Одно из них соответствует распределению живых цепей, а другое мы приписываем мертвым цепям, образовавшимся на активной поверхности.

Общая форма МВР резко изменяется, когда мы переходим к диаграмме, соответствующей 10 час. В согласии с предсказанным первый максимум смазывается и количество низкомолекулярных фракций возрастает. Это означает, что начинается переход от стационарного состояния к практически неограниченному росту живых цепей. Первый максимум смазывается из-за вышеупомянутого изменения второго парциального распределения в процессе исчерпания свободных радикалов в газовой фазе.

Подобная же картина получена для 20 час. полимеризации. Здесь совершенно отчетливо виден широкий максимум для распределения живых цепей. Накопление относительно низкомолекулярных фракций стало еще значительнее, что может быть частично обусловлено реакциями передачи цепи в твердой фазе [168]. Конечно, точность воспроизведения дифференциальной кривой на этой поздней стадии полимеризации недостаточна для того, чтобы сделать выводы о численном значении константы переноса.

§ 5. Детализация некоторых элементарных реакций при суспензионной гетерофазной полимеризации [161]

При выводе общих соотношений в § 2 мы допустили целый ряд упрощений. Однако отдельные частные аспекты гетерофазной полимеризации «акрилонитрильного типа» могут быть рассмотрены и без этих упрощений. Это относится в первую очередь к реакциям обрыва цепи в «гомогенной» фазе, а также к захвату свободных радикалов глобулами и к балансу между реакциями в растворе и на поверхности глобул.

Поскольку речь идет о полимеризации «акрилонитрильного типа», мы должны принять, что полимер не только не растворим в воде, но и не набухает в своем мономере.

5.1. Уточнение распределения $S^*(M)$. При выводе всех уравнений в § 2 мы считали, что для распределения живых цепей в рас-

творе безоговорочно удовлетворяется лемма в своем простейшем варианте. Однако — и это еще один случай, когда мы сталкиваемся с влиянием среды и формы молекул на ход полимеризации — уже отдельные макрорадикалы в водной фазе неминуемо должны приобретать характер квазиколлоидных частиц [159]. Иными словами, каждый макрорадикал S^* уже по достижении сравнительно небольшой степени полимеризации «выпадает на себя» (глобулизуется), образуя практически сплошной шарик радиуса

$$r = \left(\frac{3M}{4N_A \rho} \right)^{1/3}, \quad (6.37)$$

где ρ — плотность полимера. При $M \approx 10^4$ и $\rho \approx 1$, $r \approx 15 - 20 \text{ \AA}$. Вследствие малых размеров такие шарики должны обладать высокоразвитой поверхностью с огромной удельной поверхностной энергией. Столкновение двух таких шариков неминуемо должно приводить к их слипанию. Поэтому эффективность этих столкновений в отличие от обычных реакций обрыва цепи, когда столкнувшиеся макрорадикалы могут разойтись, не прореагировав, исключительно высока. Со значительной меньшей натяжкой, чем для реакции $S^* + G^*$, мы можем положить, что каждое столкновение $S^* + S^*$ неминуемо приводит к обрыву цепи, будь то диспропорционированием или рекомбинацией. Поэтому скорость парциальной реакции обрыва цепи $S^* + S^*$ (стр. 206) в соответствии с уже применявшейся нами формулой Смолуховского (6.24) равна

$$t_{ss}(i, j) = \frac{2kT}{3\eta_0} \frac{(R_i + R_j)^2}{R_i R_j} [S_i^*] [S_j^*], \quad (6.38)$$

где $[S_i^*]$ и $[S_j^*]$ — концентрации; R_i и R_j — радиусы макрорадикалов степеней полимеризации i и j . Заменяя R_i и R_j на $i^{1/3}$ и $j^{1/3}$ и обозначая $2kT/3\eta_0$ через $k_{ss}^{(0)}$, получим

$$t_{ss}(i, j) = k_{ss}^{(0)} \frac{(i^{1/3} + j^{1/3})^2}{(ij)^{1/3}} [S_i^*] [S_j^*]. \quad (6.39)$$

Порядок постоянного множителя $k_{ss}^{(0)}$ должен быть 10^9 л/сек. · моль. Осложнение по сравнению со случаями, к которым непосредственно применима лемма, заключается в том, что в уравнении (6.39) функция распределения, выражаемая концентрациями $[S_i^*] = [S^*] q_n^*(i)$ и $[S_j^*] = [S^*] q_n^*(j)$, где $[S^*]$ — полная концентрация радикалов, входит дважды. Мы можем тем не менее поступить так же, как при доказательстве леммы на стр. 34.

Заменим прежде всего прерывную функцию распределения по степеням полимеризации на непрерывную $q_n^*(p)$. Полная

скорость исчезновения радикалов степени полимеризации p в результате бимолекулярного обрыва цепи равна

$$\frac{d([S^*] q_n^*(p))}{dt} = -k_{ss}^{(0)} [S^*]^2 q_n^*(p) \int_1^{\infty} \frac{(p^{1/3} + \xi^{1/3})^2}{(p\xi)^{1/3}} q_n^*(\xi) d\xi. \quad (6.40)$$

С другой стороны, при любой степени конверсии ψ скорость роста индивидуальных цепочек равна

$$dp = (1 - \psi) [m]_0 k_p dt, \quad (6.41)$$

где $[m]_0$ — исходная концентрация мономера. Комбинируя эти два уравнения, получаем

$$d \ln q_n^*(p) = -k_{ss}^{(0)} [S^*] \int_1^{\infty} \frac{(p^{1/3} + \xi^{1/3})^2}{(p\xi)^{1/3}} q_n^*(\xi) dp / (1 - \psi) [m]_0 k_p. \quad (6.42)$$

Таким образом, так как функция $q_n^*(\xi)$ нормирована,

$$\ln q_n^*(p) = - \frac{k_{ss}^{(0)} [S^*]}{(1 - \psi) [m]_0 k_p} \int_1^{\infty} [(\overline{p^{-1/3}}) p^{1/3} + 2 + (\overline{p^{1/3}}) p^{-1/3}] dp,$$

потому что $\int_1^{\infty} \xi^{\alpha} q_n^*(\xi) d\xi = \overline{\xi^{\alpha}}$, согласно определению моментов, а $\overline{\xi^{\alpha}} \equiv \overline{p^{\alpha}}$. Обозначая

$$\frac{k_{ss}^{(0)} [S^*]}{(1 - \psi) [m]_0 k_p} = \frac{\alpha_0}{1 - \psi}, \quad (6.43)$$

окончательно получим

$$\ln q_n^*(p) = - \frac{\alpha_0}{1 - \psi} \left\{ \left[\frac{3}{4} (\overline{p^{-1/3}}) p^{4/3} + 2p + \frac{3}{2} (\overline{p^{1/3}}) p^{2/3} \right] - \left[\frac{3}{4} (\overline{p^{-1/3}}) + 2 + \frac{3}{2} (\overline{p^{1/3}}) \right] \right\},$$

т. е.

$$q_n^*(p) = \exp \left\{ - \frac{\alpha_0}{1 - \psi} \left[\frac{3}{4} (\overline{p^{-1/3}}) (p^{4/3} - 1) + 2(p - 1) + \frac{3}{2} (\overline{p^{1/3}}) (p^{2/3} - 1) \right] \right\}. \quad (6.44)$$

Разумеется, это уравнение еще следует решить относительно $q_n^*(p)$, так как эта функция неявным образом входит в величины $(\overline{p^{-1/3}})$ и $(\overline{p^{1/3}})$. В принципе это можно сделать при использовании экспериментальных значений моментов $\overline{M^q}$ или

методом последовательных приближений. Характер распределения, однако, останется таким же. Если записать его экспонент в форме

$$\beta p \equiv \frac{\alpha_0 p}{1 - \psi} \left[\frac{3}{4} (p^{-1/3}) p^{1/3} + 2 + \frac{3}{2} (p^{1/3}) p^{-1/3} \right], \quad (6.45)$$

то без труда можно убедиться, что эффективный параметр β имеет минимум при

$$p_m = \left[2 \frac{(p^{1/3})}{(p^{-1/3})} \right]^{3/2}. \quad (6.46)$$

Сложный характер функции распределения и немонотонное изменение ее эффективного параметра с p обусловлено тем обстоятельством, что здесь зависит от p скорость бимолекулярного обрыва цепи. В рассмотренных ранее случаях, где параметр α зависел от M , ситуация была проще, так как либо от M зависела скорость мономолекулярного обрыва (полимеризация на циглер-наттовских катализаторах), либо скорость бимолекулярного обрыва удавалось исключить из рассмотрения, введя вместо нее эффективную скорость роста цепи (полиэтилен высокого давления).

Что касается ширины распределения (6.44) или соответствующего ему весового распределения, то, не производя никаких вычислений, можно сразу сказать, что оно будет «сжато» по сравнению с $q_n^*(p) = \alpha e^{-\alpha p}$ в области $p < p_m$ и растянуто (появится высокомолекулярный хвост) в области $p > p_m$. В целом это приведет к увеличению асимметрии и увеличению $M_q : M_{q-1}$ (в особенности для высших M_q) по сравнению с $(q+k)/(q+k-1)$.

Распределение такого же типа должно получиться в жидкой фазе и при гетерофазной полимеризации с образованием сплошного осадка.

Уравнение (6.44) выведено в пренебрежении реакцией захвата отдельных макрорадикалов глобулами или осадком. Его следует, таким образом, относить к начальной стадии полимеризации до образования развитой твердой фазы. Чтобы учесть захват, мы должны были бы ввести в уравнение (6.39) скорость захвата t_{sq} . Это привело бы нас к соотношению вида

$$\ln q_n^*(p) \equiv \ln s^*(p) \equiv \frac{k_{ss}^{(0)} [S^*] \int_1^p [(p^{-1/3}) p^{1/3} + 2 + (p^{1/3}) p^{-1/3}] dp + k_{sq} [S^*] [G]}{(1 - \psi) [m]_0 k_p} \quad (6.47)$$

и дальнейшие осложнения возникли бы, если бы мы захотели учесть распределение размеров макрорадикалов и глобул в члене

$k_{sg}[S^*][G]$ подобно тому, как это было сделано для соударений между реакциями обрыва. Мы видим, таким образом, что детализация реакции обрыва, хотя и позволяет сделать некоторые обобщения, касающиеся влияния размеров макрорадикалов на скорость обрыва цепи и МВР, отнюдь не вносит дополнительную ясность в описание процесса в целом. Это, как нам кажется, вполне оправдывает приближения, сделанные в §§ 2 и 3 и позволившие описать гетерофазную полимеризацию в целом.

5. 2. «Критическая» степень конверсии. В предыдущих параграфах мы неоднократно говорили о «перекачке» макрорадикалов из раствора на поверхность твердой фазы. Если в варианте с образованием сплошного осадка это могло привести к росту живых цепей без обрыва, то в суспензионном варианте это может привести к тому, что практически все макрорадикалы будут захватываться глобулами и обрыв цепей будет происходить уже на их поверхности.

Степень конверсии ψ_k , при которой выравниваются скорости t_{ss} и $\tau_{sg} = t_{sg} + r_{sg}$ (ср. § 2), т. е. обрыв в растворе и захват становятся равновероятны, приблизительно можно оценить следующим образом.

В предположении, что полная концентрация глобул $[G]$ неизменна, средняя масса глобулы при степени конверсии ψ равна

$$g = [m]_0 (1 - \psi) m_0 / N_A [G],$$

где m_0 — молекулярный вес мономера; $[m]_0$ — его исходная концентрация; N_A — число Авогадро. Строго говоря, количество мономерных звеньев в глобулах несколько меньше, чем $(1 - \psi)[m]_0$, так как часть заподимеризовавшегося мономера содержится в растущих цепочках. Но мы полагаем, что эта часть весьма мала по сравнению с

$$(1 - \psi) [m]_0.$$

Мы пренебрегаем также распределением размеров макрорадикалов S^* . Тогда равенство

$$t_{ss} = \tau_{sg}$$

сведется к

$$k_{ss}^0 [S^*]^2 = k_{sg}^0 \frac{R_g}{R_s} [S^*][G],$$

где R_g и R_s — радиусы глобул и макрорадикалов, т. е.

$$R_s [S^*] = R_g [G]; \quad (6.48)$$

возводя в куб обе части этого равенства и умножая их на $\frac{4}{3} \pi \rho$ (ρ — плотность полимера), получим

$$\frac{\bar{M}_s}{N_A} [S^*]^3 = \frac{[m]_0 (1 - \psi) m_0}{N_A} [G]^3, \quad (6.49)$$

где \bar{M}_s — средний молекулярный вес макрорадикалов. Следовательно, «критическая» степень конверсии ψ_k , по достижении которой макрорадикалы преимущественно дорастают на глобулах, равна

$$\psi_k = 1 - \frac{\bar{p}_s [S^*]^3}{[G]^2 [m_0]}, \quad (6.50)$$

где

$$\bar{p}_s = \bar{M}_s / m_0.$$

Если ψ_k достаточно малая величина (а оценки показывают [161], что, например, для полимеризации акрилонитрила в водной дисперсии она не превышает нескольких процентов), то при $\psi \gg \psi_k$ мы можем полностью пренебречь реакциями типа $S^* + S^*$. Прямым доказательством этого служит неизменность первого максимума распределения q_n ($[\eta]$) для полиэтилена (рис. 57). ψ_k зависит от скорости иницирования r_i , определяющей стационарную концентрацию свободных радикалов $[S^*] + [G^*]$. В примитивном выводе (6.50) мы не учитывали не только распределение размеров макрорадикалов, но и самый факт «перекачки», т. е. уменьшение $[S^*]$ с ψ . Можно показать, что при детальном выводе, учитывающем все эти факторы, мы получили бы

$$\psi_k = \frac{2 \frac{r_i k_p}{k_{ss}^0 [G]^2}}{1 + 2 \frac{r_i k_p}{k_{ss}^0 [G]^2}}. \quad (6.51)$$

С увеличением $k_p r_i / k_{ss}^0 [G]^2$ от 0 до ∞ ψ_k меняется от 0 до 1. Это означает, что при большой скорости иницирования и роста цепей образуется большое число глобул (меньших размеров) и они позже начинают конкурировать с реакциями в растворе. Аналогичным образом может быть истолкована и более примитивная формула (6.50). Заметим, что и здесь детализация не улучшает понимания процесса в целом.

5.3. Распределение свободных радикалов в глобулах. Еще одно допущение, сделанное в § 2, сводилось к тому, что мы считали любое столкновение $S^* + G^*$ приводящим к обрыву цепи. На самом деле мы и на поверхности глобул могли ввести эффективные «сечения гашения» ΔF (§ 3); если поверхность глобулы больше ΔF , на ней могут оказаться два и более свободных радикала. Заметим, что на наших общих выкладках и это не отразилось бы, так как формально отличную от единицы вероятность обрыва цепи при соударении $S^* + G^*$ мы можем учесть, введя дополнительный множитель в стерический фактор соответствующей константы скорости. Тем не менее для полноты картины полезно оценить

распределение активных центров по глобулам. Это можно сделать по полной аналогии с расчетом Смита и Эварта для эмульсионной полимеризации [169]. Полная концентрация глобул $[G]$ складывается из концентраций ν_i ($i=0, 1, 2, \dots$), где i — количество захваченных радикалов. Частицы ν_i могут превращаться в частицы ν_{i+1} в результате захвата радикала из раствора, не сопровождающегося немедленной рекомбинацией. Скорость этого процесса

$$r_{sg} = k_{ss}^0 [S^*] \nu_i \frac{R_g}{R_s}, \quad (6.52)$$

где обозначения те же, что и в предыдущих секциях. Обрыв цепи мы будем теперь рассматривать как двухактный процесс: сначала частица ν_{i+1} в результате захвата превращается в ν_{i+2} , затем на ее поверхности происходит бимолекулярный обрыв, и она из ν_{i+2} становится ν_i . Если поверхность глобул равна F и соответственно поверхностная концентрация радикалов равна i/F , то скорость такого обрыва будет равна

$$t_{(g)} = k_{t(g)} \nu_{i+2} \frac{(i+2)(i+1)}{F}. \quad (6.53)$$

В условиях стационарности концентрации ν_i должны быть постоянны. Это очевидным образом приводит нас к равенству

$$\begin{aligned} k_{ss}^0 [S^*] \nu_i \frac{R_g}{R_s} + k_{t(g)} \nu_i \frac{i(i-1)}{F} = \\ = k_{ss}^0 [S^*] \nu_{i-1} \frac{R_g}{R_s} + k_{t(g)} \nu_{i+2} \frac{(i+2)(i+1)}{F}, \end{aligned} \quad (6.54)$$

представляющему собой попросту рекуррентную формулу, связывающую концентрации $\nu_0, \nu_1, \nu_2, \dots$ между собой. Обозначая

$$\gamma = \frac{k_{t(g)} R_s}{k_{ss}^0 [S^*] R_g F}, \quad (6.55)$$

можем привести (6.54) к той же форме, что у Смита и Эварта, хотя и с другим значением параметра γ :

$$\nu_i [t + \gamma i(i-1)] = \nu_{i-1} + \nu_{i+2} \gamma (i+2)(i+1). \quad (6.56)$$

Легко видеть (это доказывается и в работе Смита и Эварта [169]), что ν_i — очень быстро спадающая функция i ; это лишний раз оправдывает допущения, сделанные в § 2.

В заключение этого параграфа нам еще раз хотелось бы отметить то обстоятельство, что практическая ценность чрезмерной детализации сомнительна. Это следует не только из нарастающей диспропорции (о которой говорилось во введении) между величиной достигаемых при такой детализации теоретических уточнений

и реальной точностью экспериментальных методов, но и из увеличивающейся трудности дальнейшей даже качественной интерпретации получающихся выражений для МВР.

Мы видели, что даже на простейшей — «гомогенной» — стадии процесса они весьма громоздки и в сущности требуют применения численных методов для решения интегральных уравнений типа (6.44). Еще значительно сложнее получились бы «точные» выражения для функции $g(M)$. Напротив, приближенный статистический метод, использованный в §§ 2 и 3, позволяет получить весьма полную качественную информацию о механизме гетерофазной полимеризации, основанную на анализе числа максимумов МВР и изменения их положений со степенью конверсии или при наличии гидродинамического поля.

§ 6. Замечание о совместной полимеризации двух и более мономеров

Если до сих пор мы занимались детализацией некоторых частных аспектов гетерофазной полимеризации, то теперь нам хотелось бы указать на одно общее следствие механизмов, рассмотренных в §§ 2 и 3 этой главы.

Будем рассматривать бинарную сополимеризацию, которая в гомофазных условиях протекала бы по азеотропному механизму. При бифазной сополимеризации типа рассмотренной в § 2, если только растворимости мономеров в воде не будут тождественны, неминуемо возникнет композиционная неоднородность.

В самом деле, согласно уравнению Лэнгмюра, поверхностные концентрации мономеров сорта 1 и 2 на глобулах $[m_i]_a$ связаны с их объемными концентрациями в водной фазе $[m_i]$ соотношением

$$[m_i]_a = \frac{K_{a,i} [m_i]}{1 + K_{a,i} [m_i]}, \quad i = 1, 2, \quad (6.57)$$

где K_a — константа изотермы адсорбции мономера на глобулах (или сплошном осадке). Но отсюда сразу следует, что если только K_{a1} не равно K_{a2} , цепочки, соответствующие распределениям $s^*(M)$ или $s_2(M)$, будут характеризоваться составом $[m_1]/[m_2]$, тогда как на поверхности глобул (или осадка) на них будут до-

растать блоки нового состава $\frac{[m_1]_a}{[m_2]_a} \neq \frac{[m_1]}{[m_2]}$ (соответствующие распределению $f^*(M)$). Чем сильнее отличаются константы $K_{a,i}$, тем сильнее будет выражена неоднородность состава. Подчеркнем, что эта неоднородность должна возникнуть исключительно вследствие гетерофазного характера полимеризации. Этот вывод легко обобщается на гетерофазную полимеризацию любого типа и с любым количеством сомономеров.

Если еще может дискутироваться вопрос о влиянии полидисперсности на эксплуатационные свойства полимеров, то нежелательность композиционной неоднородности уже бесспорна. Это возвращает нас к выводам, сделанным во введении и в § 2, о том, что при планировании технологических процессов необходимо считаться с некоторыми тонкими деталями полимеризации и не ограничиваться одними соображениями технологического и экономического удобства.

§ 7. Гель-эффект как специальный случай гетерофазной полимеризации

Гель-эффектом, или автокаталитическим эффектом, принято называть группу явлений, характеризуемых аномальным ростом скорости радикальной полимеризации со степенью конверсии, обычно сопровождаемым нарушением стационарности; при этом полимеризация нередко приобретает взрывной характер: именно так развиваются события при полимеризации в массе акрилонитрила [23].

Как известно, первоначальное объяснение гель-эффекта сводилось к тому, что загустевание полимеризующейся системы отражается в первую очередь на подвижности макрорадикалов, поэтому скорость обрыва цепи резко понижается (значит, увеличивается полная скорость полимеризации) и возрастает молекулярный вес. В свою очередь это приводит к дальнейшему возрастанию вязкости — и так до тех пор, пока обрыв цепи вовсе не прекращается из-за полной иммобилизации системы.

Однако мы могли уже убедиться в гл. 3 в том, что одним лишь возрастанием вязкости нельзя объяснить понижение скорости обрыва цепей. Последующие наблюдения (см. [14, 23]) показали, что автокаталитический эффект, как правило, наблюдается в системах, где мономер является плохим растворителем для собственного полимера. Предельным случаем является здесь полимеризация акрилонитрила, совершенно не растворимый в своем мономере.

Однако данная интерпретация — малая доступность активного конца цепи, «затерявшегося» в недрах сильно свернутого клубка, может объяснить лишь увеличение стационарной скорости полимеризации (что достаточно убедительно иллюстрируется сравнением поведения орто- и пара-КЭФМА; § 4 гл. 3), но никак не самый «автокаталитический» эффект, т. е. увеличение скорости полимеризации с ψ .

Это вынуждает нас вернуться к концепции иммобилизации макрорадикалов, но утрата ими подвижности должна быть полной. Это может произойти лишь в том случае, если образуется сплошной осадок или спитый гель (система застудневает). Мы видели, что в нормальных условиях такая иммобилизация, со-

провождается захватом все новых радикалов из жидкой фазы, приводит на некоторой стадии к росту живых цепей.

Нам представляется, что системы, в которых проявляется геле-эффект, принципиально не отличаются от полимеризующихся систем с образованием сплошного осадка, рассмотренных в §§ 3 и 4, однако переход к стадии живых цепей происходит в них более резко и в условиях, когда подавлены реакции типа $S^* + P^*$. Но для этого действительно требуется, чтобы реакция обрыва цепи была затруднена вследствие неблагоприятной конфигурации макрорадикалов (активный конец экранируется внешними звеньями клубка и поэтому доступен лишь для мономера).

Тогда легко понять, что на некоторой стадии процесса возникновения макромолекулы вследствие ограниченной растворимости в мономере начинают выпадать в осадок, образуя достаточно жесткий гель или студень (в зависимости от природы мономера). Система, таким образом, становится гетерофазной. В условиях, когда «эффективное сечение гашения» ΔF очень мало, это приведет к тому, что «специальные» условия стационарности (6.29) и (6.30) практически не будут достигнуты, что в свою очередь приведет к нарушению основного условия стационарности (6.31). Иными словами, с момента образования второй фазы процесс будет идти в условиях

$$r_{sg} > t_{sg} \quad (6.58)$$

и

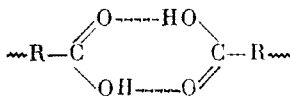
$$r_t > t_{ss} + t_{sg}, \quad (6.59)$$

т. е. будет происходить непрерывное генерирование свободных радикалов, улавливаемых твердой фазой и прекращающих на ней рост в основном не в результате нормального обрыва цепи, а вследствие «погребения» (окклюдирования) в массе образовавшегося полимера. Такое окклюдирование радикалов полиакрилонитрила еще в начале 50-х годов наблюдалось Бамфордом и др. [23]; с развитием техники электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) подобным образом «захваченные» свободные радикалы были описаны для многих полимеризующихся систем (см., например, [166—167]). Если бы можно было сравнительно простыми средствами предотвратить появление второй фазы, исчез бы геле-эффект. Нам удалось показать это на системе мономеров метил-метакрилат—метакриловая кислота, описанной в § 8.

§ 8. Влияние флуктуационных аморфных сеток на сополимеризацию метилметакрилата и метакриловой кислоты и регулирование механизма полимеризации

Особенностью рассматриваемой системы является возникновение уже при небольших ψ сшитого геля вследствие образования межцепных карбоксил-карбоксильных водородных связей. По-

сколько полиметилметакрилат уже сам по себе плохо растворим в своем мономере, гель должен представлять собой сетку сравнительно плотно свернутых клубков, сочлененных циклическими мостичными связями вида



Кроме того, сетка должна быть сольватирована смесью мономеров. В присутствии умеренно полярного растворителя сочле-

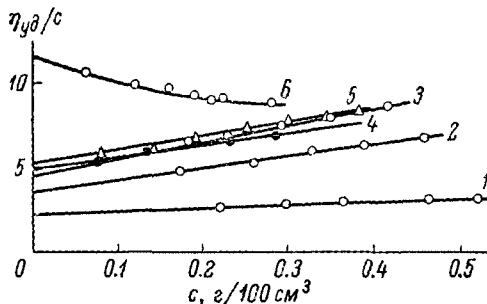


Рис. 58. Концентрационные кривые приведенной вязкости 9:1 сополимера метилметакрилата и метакриловой кислоты с $M_w \cong 10^6$ в смесях дихлорэтана и диметилформамида.

Содержание ДМФ: 1 — 10, 2 — 40, 3 — 70
4 — 80, 5 — 90, 6 — 100%.

нения приобретают сначала флуктуационный характер, а по мере разбавления системы этим растворителем исчезают. О разрушении реальных или флуктуационных сеток можно судить по резким изменениям реологических свойств растворов сополимеров метилметакрилата (ММА) и метакриловой кислоты (МК) в этилацетате или дихлорэтано при добавлении к нему диметилформамида (ДМФ) [104].

Будучи слабым основанием, ДМФ ионизует карбоксилы и в больших концентрациях превращает макромолекулы сополимера в набухшие полиэлектролитные клубки. Это превращение осуществляется уже после разрушения сетки и носит весьма резкий характер, как это видно из рис. 58 и 59, позаимствованных из работы [170].

Таким образом, система мономеров ММА—МК весьма удобна для проверки высказанных в конце предыдущего параграфа соображений о природе геля-эффекта и возможности его регулирования. Кроме того, эта система интересна тем, что избирательные

взаимодействия, развивающиеся между карбоксильными группами растущих цепей, по механизму обратной связи (ср. § 4 гл. 3 и § 5 гл. 5) оказывают влияние на дальнейший ход полимеризации. Соответственно эта система чувствительна к среде, что, как мы видели, вообще характерно для гетерофазной полимеризации. На этой чувствительности к среде и основана возможность регулирования механизма полимеризации и соответственно МВР. С другим примером принципиальной возможности регулирования МВР вариацией растворителя мы встретились в гл. 4 при рассмотрении циглер-наттовской полимеризации.

Приводимое ниже исследование механизма сополимеризации ММА и МК было предпринято нами совместно с П. Смейтеком [167] специально для проверки изложенных предположений.

Исследовалась инициированная перекисью бензоила фотополимеризация 10 : 1 смеси ММА и МК. Полимеризация проводилась в блоке и бензольном растворе при разных концентрациях смеси мономеров. Каждый опыт проводился дважды: в чистых условиях и с добавлением 5—20% (от веса смеси мономеров) ДМФ. Бензол и ДМФ мы влияли на взаимодействия звеньев МК. В то время как ДМФ ликвидирует межцепные контакты, бензол должен усиливать их, одновременно повышая подвижность ПММА-последовательностей звеньев (напоминаем, что ММА — плохой растворитель своего полимера).

Полимеризация проводилась в охлаждаемых кварцевых ампулах в свете ртутной лампы СВДШ-250. За ходом полимеризации следили, измеряя диэлектрические потери методом, описанным в работе [171]; одновременно на электронном парамагнитном спектрометре измерялась концентрация свободных радикалов.

Результаты опытов представлены на рис. 60—65. При полимеризации в блоке (рис. 60) в системе с добавкой ДМФ наблюдается запаздывание гель-эффекта, а уловленные свободные радикалы удается зарегистрировать лишь в самом конце процесса. Без ДМФ процесс идет с быстрым ростом вязкости и выпадением образующегося полимера в осадок. При полимеризации 33- и 50%-х растворов смеси мономеров в бензоле (рис. 61) автокаталитический эффект не наступает и свободные радикалы не улавливаются. Вязкость полимеризующейся системы все время достаточно низка, и осадок не образуется. При добавлении 10% ДМФ скорость полимеризации снижается в среднем в 1.5 раза, а к-

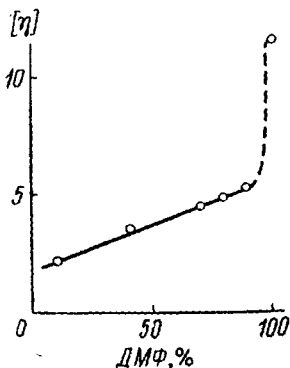


Рис. 59. Зависимость характеристической вязкости сополимера ММА и МК от состава растворителя. (По данным, приведенным на рис. 58).

нетика становится более равномерной, как и при блочной полимеризации.

Совершенно иная картина получается при дальнейшем разбавлении исходной смеси мономеров бензолом. Вязкость 20%-го раствора смеси мономеров в бензоле (рис. 62) снова быстро возрастает, образующийся полимер выпадает в осадок, и начиная с 10%-й конверсии наблюдаются уловленные радикалы, концен-

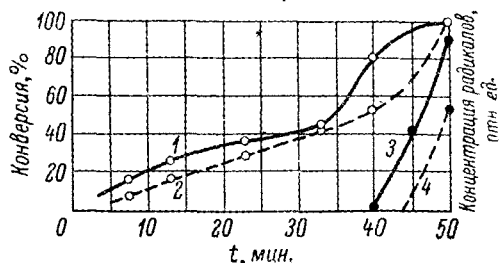


Рис. 60. Полимеризация в массе 10 : 1 смеси ММА и МС.

1 — чистые мономеры; 2 — то же, при добавлении 6% ДМФ; 3 — улавливание свободных радикалов в растущем сополимере в отсутствие ДМФ; 4 — то же, в присутствии 6% ДМФ.

трация которых в ходе полимеризации нарастает приблизительно линейно (рис. 63; точность абсолютных измерений концентрации радикалов не превышает $\pm 40\%$). Добавление ДМФ (20%) ликвидирует все эти эффекты, но резко затормаживает скорость полимеризации (рис. 62).

Чтобы убедиться, что ДМФ не проявляет себя в этих реакциях как агент обрыва кинетических цепей, был сделан контрольный опыт, в котором чистый ММА полимеризовался в бензоле (50%) в присутствии (10%) и отсутствии ДМФ. Из рис. 64 видно, что на эту реакцию ДМФ не оказывает никакого влияния. Следовательно, влияние ДМФ на механизм совместной полимеризации целиком и полностью обусловлено его избирательным взаимодействием с карбоксилсодержащими звеньями прорастающих цепей. Поскольку это взаимодействие сводится к превращению сил притяжения (H-связей) в электростатические силы отталкивания (в результате ионизации карбоксилатов) (рис. 65), правдоподобной представляется следующая интерпретация этих измерений. ММА уже сам по себе является довольно плохим растворителем собственного полимера (что и служит причиной гель-эффекта и улавливания радикалов при блочной полимеризации ММА; ср. § 7). При сополимеризации положение дополнительно осложняется образованием межцепных водородных связей, приводящих к вы-

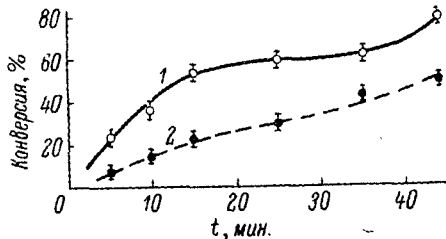
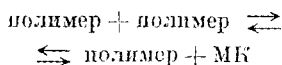


Рис. 61. Полимеризация в бензольном растворе. (Содержание бензола 50%).

1 — без ДМФ; 2 — с 10% ДМФ.

падению полимера в осадок. Строго говоря, можно было бы ожидать, что свободная МК будет сольватировать связанные карбоксилы и препятствовать возникновению полимерной сетки. Однако количество ее, видимо, оказывается недостаточным, и она не может сдвинуть равновесие конкурирующих реакций образования водородных связей



достаточно далеко вправо (для того чтобы сополимер был полностью растворим в собственной смеси мономеров, это равновесие должно быть практически полностью сдвинуто вправо). Некоторая часть межцепных Н-связей всегда сохраняется, чего вполне достаточно для образования геля.

При добавлении ДМФ уже образовавшийся гель немедленно растворился бы. В нашем случае, потому что ДМФ присутствует в системе с самого начала, гель просто не может образоваться, так как вплоть до очень больших степеней конверсии добавленного ДМФ хватает для понижения связанных карбоксилатов. По этой же причине падает скорость полимеризации: полимеризующаяся система достаточно долго остается жидкой, и диффузионно контролируемая скорость реакции обрыва кинетических цепей резко возрастает просто в результате увеличения подвижности макрорадикалов.

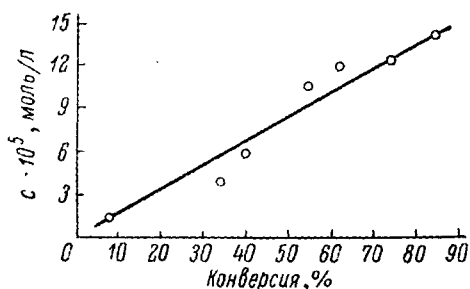


Рис. 63. Улавливание свободных радикалов при полимеризации 20%-й смеси мономеров в бензоле.

возросшей растворимости полимера в целом. Вероятно поэтому в этих «промежуточных» системах свободной МК хватает для предотвращения образования межцепных Н-связей. Можно сказать, что здесь полимер находится в смешанном растворителе, состоящем из бензола и ММА, с одной стороны, и МК — с другой. Бензол

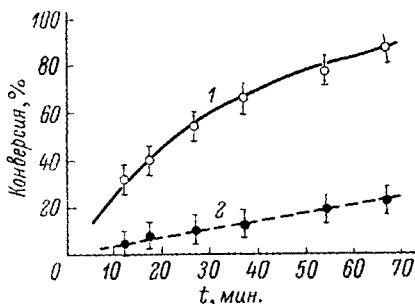


Рис. 62. Полимеризация в бензольном растворе. (Содержание бензола 80%).

1 — без ДМФ; 2 — при добавлении 20% (от веса мономеров) ДМФ.

В 50- и 33%-х бензольных растворах гель-эффект, обусловленный ММА-последовательностями звеньев, исчезает благодаря

увеличению подвижности макрорадикалов.

В 50- и 33%-х бензольных растворах гель-эффект, обусловленный ММА-последовательностями звеньев, исчезает благодаря

и ММА способствуют усилению меж- и внутрицепных Н-связей, но свободная МК компенсирует этот эффект. Добавление ДМФ приводит уже к своего рода перекомпенсации: присутствие его затрудняет образование флукуационных сеток. Когда содержа-

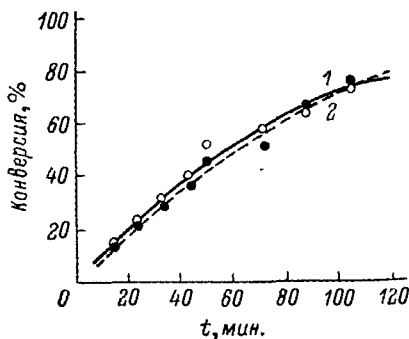


Рис. 64. Контрольный опыт. Полимеризация 50%-го раствора метилметакрилата в бензоле.

1 — без ДМФ; 2 — с добавкой 10 % ДМФ.

радикалов, и полимеризация протекает по гетерофазному механизму, тогда как добавка ДМФ превращает реакцию в гомофазную. Замедление полимеризации обусловлено теми же причинами, что и выше. (Заметим, что здесь концентрация ДМФ была несколько завышена и он мог в какой-то мере проявить себя и как модификатор-гаситель цепей).

Таким образом, водородные связи в растущих цепочках 10 : 1 сополимера ММА и МК придают блочной полимеризации гетерофазный характер и ответственны за выпадение полимера в осадок и улавливание свободных радикалов. ЭПР-спектр этих радикалов не отличается от уже описанных в литературе [166].

В цитированной работе [170] отмечалась некоторая неоднородность состава сополимера, проявлявшаяся в росте содержания МК с увеличением молекулярного веса. Эту композиционную неоднородность, характерную для гетерофазной сополимеризации

бензола повышается до 80 %, его становится уже слишком много. Он попросту начинает действовать как осадитель образующегося сополимера (готовый сополимер в бензоле нерастворим, как и в дихлорэтане), селективным образом «осаждающий» карбоксилсодержащие звенья. И несмотря на то что растворимость ММА-участков цепей должна была еще повыситься, МК уже недостаточно, чтобы компенсировать осаждающее действие бензола.

Поэтому без ДМФ в этой системе снова начинается образование сеток и улавливание

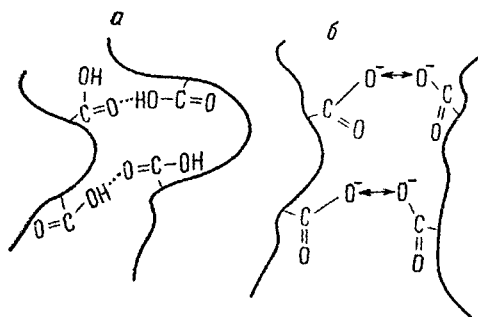


Рис. 65. Схематическое изображение разрушения молекулярной сетки под воздействием ДМФ.

а — ненарушенная сетка; б — разрушение сетки из-за ионизации карбоксильных.

(ср. § 6), удается в данном случае просто объяснить избирательной сольватацией МК-звеньев выпавшего в ходе полимеризации геля МК. Благодаря этому обстоятельству локальная концентрация свободной и связанной МК оказывается в геле выше ее средней (расчетной) концентрации в системе. Но именно в геле скорость полимеризации возрастает из-за ограничения реакции обрыва цепи, т. е. в геле возникают более длинные цепочки. А следовательно, в более длинных цепочках содержание МК должно быть повышено. Не следует смешивать этот эффект с обычной неоднородностью состава, возникающей при любой неазеотропной сополимеризации. В рассматриваемой системе этот стандартный кинетический эффект привел бы при гомофазной полимеризации к преимущественному образованию звеньев МК на ранней стадии полимеризации [172]. Но этой стадии должен соответствовать как раз низкомолекулярный максимум (рис. 66). Следовательно, инверсия распределения МК между легкими и тяжелыми фракциями сополимера должна быть результатом гетерофазного характера полимеризации.

Возвращаясь теперь к общей интерпретации гель-эффекта, мы можем заключить, что он действительно должен наблюдаться в системах, где полимер плохо растворим в своем мономере. Объяснительные условия, при которых на некоторой стадии начинается аномальный рост скорости полимеризации с ψ , заключаются в том, что 1) образуется сплошной осадок или жесткий гель; 2) реакция обрыва цепи $S^* + P^*$ маловероятна вследствие значительной свернутости клубков; формально это сводится к условию $\Delta F \rightarrow 0$, что означает непрерывную перекачку генерируемых радикалов на поверхность твердой фазы и их ненарушенный дальнейший рост.

Таким образом, гель-эффект объединяет в себе черты гетерофазной полимеризации и полимеризации, характеризуемой скачкообразным изменением режима. Поэтому МВР в полимеризациях, сопровождающихся гель-эффектом, должно быть по меньшей мере бимодальным. Специально этот вопрос никем не изучался, однако имеющиеся у нас ограниченные данные по седиментации в ультрацентрифуге ряда сополимеров ММА и МК, полученных полимеризацией в массе, дают основание полагать, что соответствующие МВР действительно носят типичный для гетерофазной полимеризации мультимодальный характер (рис. 66). Поскольку сополимеризация этих мономеров проходит через стадию гель-эффекта, данный результат может рассматриваться как дополнительное доказательство предложенной интерпретации гель-эффекта.

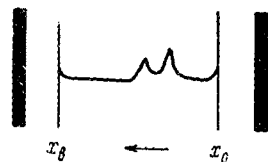


Рис. 66. Копия фотодиаграммы седиментации образца 9 : 1 сополимера ММА и МК, заполнированного в массе.

Стрелкой указано направление седиментации. Растворитель — этилацетат с 5%-й добавкой ДМФ.

§ 9. Заключение к главе 6

В настоящей главе были сформулированы некоторые общие закономерности бифазной полимеризации и рассчитаны для нее МВР, получающиеся при обрыве цепи диспропорционированием и рекомбинацией. Приложение этих расчетов к исследованию полимеризации акрилонитрила и винилацетата в водной дисперсии позволяет сразу объяснить ряд кажущихся аномалий, обнаруживаемых при изучении этих процессов обычными кинетическими методами. Все они оказываются обусловлены тем, что полимеризация в водной дисперсии (как бы она ни планировалась — в виде полимеризации в растворе, бисерной или эмульсионной) неминуемо вырывается в суспензионную полимеризацию частично водорастворимого мономера, т. е. типично бифазный процесс. Этот процесс характеризуется гомофазным иницированием, в результате которого цепочки начинают рост в воде, но затем большая часть их захватывается частицами образовавшейся на ранней стадии суспензии и заканчивает рост уже в существенно иных условиях. Так как акрилонитрил лучше растворим, чем винилацетат, влияние гетерофазности сказывается на его результирующем МВР в большей степени, чем на МВР поливинилацетата. Однако в обоих случаях получаются широкие распределения с двумя или тремя максимумами; это проиллюстрировано на целом ряде экспериментальных МВР. Прямым доказательством гетерофазного характера полимеризации этих мономеров в водной дисперсии служит сравнение соответствующих МВР с распределениями для тех же полимеров, полученных в существенно гомофазных условиях, т. е. полимеризацией в блоке или истинном растворе.

Эти результаты могут представлять интерес для технологов, работающих в области производства синтетических волокон, поскольку, как уже отмечалось во введении, МВР исходного полимера во всяком случае влияет на реологические свойства растворов или расплавов, проявляющиеся при прядении.

Другой класс процессов гетерофазной полимеризации связан с выпадением образующегося полимера в сплошной осадок, захватывающий в дальнейшем свободные радикалы из раствора; здесь также удастся теоретически предсказать характер получающихся МВР. В простейшем, «статическом», варианте доступная поверхность осадка в течение длительного времени остается постоянной; при этом получаются би- или тримодальные МВР того же типа, что при полимеризации в водной дисперсии, но с более четким разделением максимумов. Подобные процессы изучались на примере полимеризации винилацетата в предельных углеводородах, где мономер хорошо растворим, а полимер полностью не растворим, но осадок набухает в мономере; отличительной особенностью этих систем является бифазное иницирование, приводящее к возникновению дополнительного максимума (3 вместо 2).

Интересны «динамические» системы, в которых вследствие непрерывного возрастания поверхности выпадающего полимера происходит постепенная перекачка макрорадикалов из «гомогенной» фазы (раствора или аэрозоля) на эту поверхность. Благодаря такой перекачке при некоторой степени конверсии поверхностная концентрация свободных радикалов оказывается выше объемной концентрации в гомогенной фазе. Иными словами, в системе создаются условия, сходные с теми, которые были рассмотрены в § 4 гл. V для систем с ограниченной концентрацией гасящих примесей. Продолжающаяся перекачка макрорадикалов, разумеется при сохранении достаточно высокой концентрации мономера или при его непрерывной подаче, приводит к постепенному превращению процесса в ненарушенный рост живых цепей на «активной» поверхности осадка.

МВР на переходной и заключительной стадии можно вычислить при этом таким же образом, как для систем с нарушенным ростом живых цепей. При расчете полного МВР следует считаться с топологическими особенностями системы; по количеству максимумов весовой кривой распределения на начальной стадии полимеризации можно установить, доминирует ли рекомбинационный или квазимономолекулярный обрыв цепи. С увеличением степени конверсии дискретные максимумы должны смазываться (так как равновесная часть МВР в переходный период неограниченно расширяется и наползает на ось ординат), и при очень больших ψ снова возникает МВР типа «носорога», состоящее из неподвижной равновесной части и подвижного распределения живых цепей, ширина которого не может быть предсказана априори. Последнее обстоятельство связано с тем, что здесь в отличие от анионной полимеризации инициирование сильно растянуто во времени.

Справедливость подобного подхода была подтверждена при анализе МВР полиэтилена, синтезированного в критических условиях при температуре значительно ниже температуры плавления. Гомогенная фаза представляет собой в этом процессе подобие аэрозоля высокой плотности, а выпадающий полимер образует твердый кристаллический осадок. Теория правильно предсказывает как количество максимумов, так и общий характер их изменений со степенью конверсии. Анализ некоторых следствий, вытекающих из рассмотренного механизма, позволяет прийти к заключению, что так называемый гель-эффект принципиально не отличается от полимеризации в системах, где образование осадка приводит к росту живых цепей. Единственное отличие от такой полимеризации носит количественный характер и связано с очень резким возрастанием валовой скорости полимеризации при гель-эффекте.

Оно объясняется дополнительными затруднениями обрыва цепи вследствие малой доступности активных концов макрорадикалов, приписываемой плохой растворимости полимера в своем

мономере. Поэтому вероятность обрыва цепи при захвате новых макрорадикалов образующимся гелем или осадком очень мала и рассмотренный выше процесс «перекачки» приобретает взрывной характер. Резкий переход к почти ненарушенному росту живых цепей, продолжающемуся до тех пор, пока реакция роста не становится диффузионно контролируемой во всем объеме системы, по-видимому, и составляет существо гель-эффекта.

Эти общие соображения о природе гель-эффекта подтверждаются, вероятно, при более детальном исследовании механизма сополимеризации конкретной системы — ММА с МК (10 : 1). В этой системе осуществляется принцип обратной связи, с которым мы уже сталкивались в гл. 3 и 5. В данном случае на дальнейший ход полимеризации влияет образование сначала флуктуационной, а затем и реальной аморфной сетки. В результате на некоторой стадии полимеризация приобретает автокаталитический характер, ибо сетка выпадает из «гомогенной» фазы в виде набухшего геля, улавливающего свободные макрорадикалы. Добавление диметилформамида, устраняющего карбоксил-карбоксильные водородные связи, устраняет и гель-эффект.

Некоторая композиционная гетерогенность, независимо наблюдавшаяся при блочной сополимеризации этих мономеров, также оказывается легко объяснимой на основе общей теории гетерофазной полимеризации. Эта гетерогенность возникает вследствие того, что отношение концентраций мономеров в растворе может отличаться от отношения поверхностных или объемных концентраций на частицах суспензии или в геле, где захваченные цепочки продолжают свой рост.

Можно ожидать, например, что при квазисуспензионной сополимеризации акрилонитрила с другими водорастворимыми мономерами (чтобы в последующем придать волокнам окрашиваемость) будет получаться своего рода блок-сополимер, так как состав участков цепи, выросших в водной фазе и на поверхности частиц или в объеме геля, будет различен.

Мы рассмотрели также некоторые более тонкие детали полимеризации частично водорастворимых мономеров в водной дисперсии (§ 5). Однако наиболее поучительный результат этой детализации, с нашей точки зрения, состоит в том, что она не проясняет, а, напротив, затрудняет качественное истолкование основных закономерностей бифазной полимеризации.

Г л а в а 7

ПРОЦЕССЫ, СВОДИМЫЕ К РАССМОТРЕННЫМ, И РЕГУЛИРОВАНИЕ МВР

§ 1. Классификация полимеризационных процессов по статистическим признакам

Принцип статистической эквивалентности, которым мы пользовались в первой главе при формулировке и доказательствах леммы о равновесном распределении растущих цепей, может быть положен в основу классификации различных процессов полимеризации по нехимическим признакам. Действительно, сведение одних процессов к другим допустимо лишь тогда, когда они статистически эквивалентны, т. е. приводят к однотипным МВР. Поэтому целесообразно определить основные классы процессов полимеризации по признаку получающихся МВР. Не претендуя на то, что в предыдущих главах были рассмотрены все возможности подобного рода, мы предложили бы следующую классификацию, представляющуюся нам наиболее рациональной.

1. Процессы, к которым лемма приложима непосредственно в своем простейшем варианте. Типичным процессом является рассмотренная в главе 3 гомофазная радикальная полимеризация на квазистационарной стадии.

Анализ всех процессов этого класса может быть сведен к задаче об абсолютно беспорядочном распаде квазибесконечной цепи. Во всех случаях должны получаться унимодальные распределения с $3/2 \leq M_w/M_n \leq 2$ (в зависимости от способа прекращения процесса, или реакции обрыва кинетической цепи, и способа иницирования — монофункционального или бифункционального). Эти распределения не меняются со степенью конверсии и всегда могут быть представлены линейными комбинациями функций $\alpha e^{-\alpha M}$ и $\alpha^2 M e^{-\alpha M}$.

2. Стационарные или квазистационарные процессы, в которых эффективные скорости роста или обрыва цепей или их отношение зависят от молекулярного веса растущей цепи. В качестве примеров таких процессов мы рассмотрели в гл. 4 полимеризацию этилена «высокого давления», протекающую с нарастанием разветвленности цепей, и два варианта полимеризации на катализаторах Циглера—Натта в плохом и хорошем растворителе.

Формально анализ этих процессов также может быть сведен к задаче о распаде квазибесконечной цепи. Однако в отличие от чисто вероятностной (статистической) задачи, решенной В. Куном [45], здесь приходится сделать дополнительное допущение о неравноправности фрагментов большой и малой длины. Подобная неравноправность может возникнуть лишь в силу каких-то структурных или энергетических факторов. Если, например, образование очень коротких отрезков затруднено или невыгодно, то результирующее распределение будет шире, чем $ae^{-\alpha M}$, и соответственно $M_w : M_n > 2$. В противоположном случае (длинные цепи почему-либо неустойчивы) распределение уже наиболее вероятного, $M_w : M_n < 2$, и сама функция $q_n(M)$ не будет сводиться к линейным комбинациям распределений Шульца нулевого и первого порядков.

При переходе от квазибесконечной цепи к реальной полимеризующейся системе нарушение чистой статистики означает нарушение чистой кинетики. Мы предпочитали говорить в этих случаях о влиянии топологических и энергетических факторов на нормальную кинетику. В работе Лундберга [173] делаются те же в принципе заключения.

3. Следующий класс представлен живыми цепями. Это неравновесные процессы, не осложненные переходными явлениями. Ненарушенный рост живых цепей приводит к очень узким, приблизительно пуассоновым МВР, смещающимся с ψ вдоль оси M ; положение максимума (\bar{M}) этих МВР пропорционально ψ . При бифункциональном иницировании могут получаться бимодальные МВР, если часть активных центров почему-либо выходит из строя в период иницирования (рис. 43). В этом случае обязательно $\bar{M}_2 : \bar{M}_1 = 2$, а отношение площадей соответствующих парциальных распределений равно отношению концентраций би- или монофункциональных активных центров в конце периода иницирования (напомним, что при анионной полимеризации он обычно весьма непродолжителен по сравнению с временем роста живых цепей).

4. Равновесные гетерофазные процессы, приводящие к «статическим» мультимодальным МВР (§ 2 гл. 6). Наиболее типичным процессом такого рода является квазисуспензионная полимеризация частично водорастворимого мономера. МВР в этом случае умеренно изменяется с ψ из-за зависимости констант скорости захвата и межфазного обрыва от размеров частиц суспензии. Характерной особенностью этих процессов является их чувствительность к внешним полям — гидродинамическому, центробежному и т. д.

5. Нестационарные процессы переходного типа, характеризуемые би- или мультимодальными МВР. Переход может осуществляться от живых цепей к равновесию (§ 3 гл. 5) или от квазиравновесия к неограниченному росту живых цепей (§ 4

гл. 5 и §§ 3 и 4 гл. 6). Под этот класс уже подводятся процессы совершенно различной химической природы, но с однотипной зависимостью МВР от степени конверсии: с увеличением ψ монотонно меняются модальность и положение максимума неравновесной части. M_w , M_n и их отношение могут меняться с ψ монотонно или проходить через максимум в зависимости от направления перехода. К этому же классу следует отнести и процессы полимеризации, заканчивающиеся гель-эффектом.

По поводу этого класса процессов уместно сделать две оговорки. Во-первых, если переход совершается от живых цепей к стационарному состоянию (равновесной полимеризации), то установившееся МВР относится уже к первому классу. Практически процесс установления равновесия может протекать настолько медленно, что все порции полимера отбираются для исследования или технологических целей на переходной стадии.

Во-вторых, в гл. 3 (§ 3) мы обратили внимание на известную аналогию между гетерофазной полимеризацией и «ступенчатой» гомофазной полимеризацией, при которой несколько раз резко меняются условия процесса. Поскольку, однако, в этом случае мультимодальность обусловлена чисто внешними причинами, а не «внутренними» особенностями системы, наличие такой аналогии не дает оснований для причисления подобных «ступенчатых» процессов к рассматриваемому классу.

6. Переходные процессы, при которых МВР монотонно изменяется с ψ , оставаясь унимодальным (во всяком случае весовая функция $q_w(M)$). Мы рассмотрели два таких процесса: изменение равновесного МВР с ψ вследствие монотонного изменения параметра α распределения растущих цепей $q_n^*(M) = \alpha e^{-\alpha M}$ (§ 2 гл. 3) и положение поликонденсационного равновесия (межцепного обмена) на каталитическую полимеризацию лактамов или лактонов (§ 5 гл. 5).

Рассмотрим теперь, как распределяются по этим классам некоторые другие достаточно исследованные процессы. Так как наибольшее число хорошо изученных процессов удается свести к первому классу, их мы рассмотрим отдельно.

§ 2. Процессы, сводимые к классу гомофазной равновесной полимеризации с наиболее вероятным МВР (линейная комбинация $\alpha e^{-\alpha M}$ и $\alpha^2 M e^{-\alpha M}$)

2. 1. Деструкция полимеров. Поскольку рассматриваемый класс включает процессы, статистически эквивалентные беспорядочному распаду бесконечной цепи, прежде всего, естественно, к нему относятся реальные процессы деструкции (но не цепной деполимеризации!) макромолекул. Проблема может формулироваться следующим образом: существует некоторый полимер, характеризуемый произвольной функцией распределения $q_n(M)$. Под дей-

ствием каких-то внешних факторов (температуры, кислорода, ионизирующего облучения в условиях, исключающих сливку, и т. п.) происходит совершенно статистический распад цепей этого полимера на меньшие фрагменты. Каким станет МВР при достаточно большом числе актов распада?

Исходное МВР, если оно отличается от $ae^{-\alpha M}$, мы можем рассматривать как «неусталовившееся», возникшее в результате прекращения (по любой причине) распада квазибесконечной цепи степени полимеризации $[m_0]$ (полное число мономерных звеньев в полимере). Следовательно, фактическую деструкцию можно уподобить «продолжению» или «возобновлению» процесса распада,

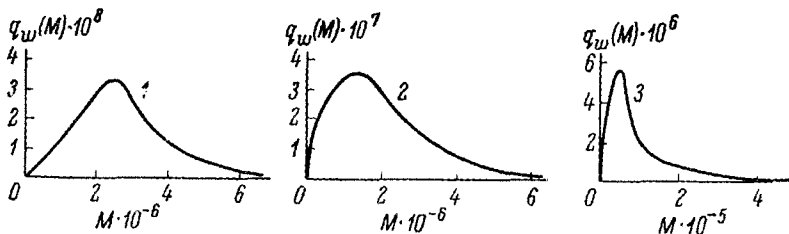


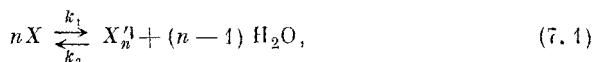
Рис. 67. Изменение МВР полиметилметакрилата в ходе термической деструкции в вакууме.

которое в конечном счете приводит к наиболее вероятному распределению $q_n(M) = ae^{-\alpha M}$. Таким образом, независимо от вида исходного МВР в результате деструкции должно получиться именно такое распределение. Опыты показывают, что это действительно так [174]. Следы исходного распределения утрачиваются, как правило, через 5—10 циклов деструкции, чему соответствует увеличение числа макромолекул в системе в 5—10 раз и такое же уменьшение M_n . На рис. 67 показано изменение МВР технического образца полиметилметакрилата при его термической деструкции [132]. Последней кривой соответствует $M_w : M_n = 3 : 2 : 1$, т. е. наиболее вероятное распределение. Число подобных примеров можно умножить. Существенно, однако, помнить, что при недостаточном числе циклов деструкции равновесное распределение может не быть достигнуто (см., например, [175]). Так было, например, в работе [71], где нами исследовался термоокислительный распад этилцеллюлозы. После 2—3 (в среднем) актов распада на одну цепочку здесь получались МВР с M_w/M_n порядка $3/2$. По-видимому, еще 1—2 цикла деструкции привели бы уже к равновесному МВР.

2.2. Равновесие при линейной поликонденсации. Мы уже рассмотрели в гл. 5 специфический вариант поликонденсационного равновесия, связанный с межцепным обменом при полимеризации лактамов и лактонов. Существование межцепного обмена и при

обычном равновесии доказывається, как известно (см., например, [86]), опытами, в которых механическая смесь двух различных гомополиамидов или полиэфиров подвергается совместному прогреву. При длительном прогреве получается статистический сополиамид (или полиэфир), но порции, отобранные на различных стадиях приближения к равновесию, представляют собой блок-сополимеры.

Такой механизм поликонденсационного равновесия доминирует при непрерывном удалении низкомолекулярных продуктов конденсации. Если же процесс протекает в герметически замкнутой системе, равновесие между полимером и низкомолекулярным продуктом конденсации, чаще всего водой, осуществляется в обычном смысле слова. Схема этого равновесия имеет вид



где X — бифункциональный мономер, X' — повторяющаяся единица цепи ($X-\text{H}_2\text{O}$); k_1 и k_2 — константы скорости прямой и обратной реакции. Константа равновесия $K = k_1/k_2$ представляет собой обычную аррениусовскую функцию температуры. Иными словами, каждой температуре должна соответствовать определенная, «равновесная» среднечисленная степень полимеризации \bar{p}_n , определяющая и форму равновесной кривой распределения:

$$q_n(p) = \beta e^{-\beta p}; \quad \beta = 1/\bar{p}_n. \quad (7.2)$$

В том, что распределение будет действительно таким, нас убеждает немедленное приложение леммы. В самом деле, при равновесии число создаваемых в единицу времени конденсационных связей в точности равно числу гидролизующихся связей. Из этого автоматически следует, что число цепочек в системе постоянно и равно $[m_0]/\bar{p}_n$, где $[m_0]$ — полное число звеньев в системе. Наложение на равновесие (7.1) межцепного обмена ничего не меняет в этом заключении. Мы снова, таким образом, имеем дело с распределением, возникающим при статистическом распаде квази-бесконечной цепи степени полимеризации $[m_0]$ в результате $[(m_0)/\bar{p}_n] - 1$ актов (равновероятного) гидролиза конденсационных скелетных связей. Из условия равновесия непосредственно следует, что число разорванных связей равно равновесному содержанию воды $[\text{H}_2\text{O}]$:

$$\frac{[m_0]}{\bar{p}_n} - 1 = [\text{H}_2\text{O}]. \quad (7.3)$$

Если установившееся равновесие характеризуется наиболее вероятным распределением (7.2), то приближение к равновесию характеризуется переходным распределением того же характера, что и при полимеризации лактонов и лактамов. Иными словами,

при линейной поликонденсации происходит своего рода переход от шестого статистического класса к первому. Это обусловлено тем, что поликонденсация — типичная ступенчатая реакция — протекает без ограничения роста цепей; точнее, отсутствует реакция обрыва цепи, а ограничение роста обусловлено именно достижением равновесной концентрации цепочек, или равновесной среднечисленной степени полимеризации \bar{p}_n . Поэтому при незначительном расходе мономера получают острые МВР, смещающиеся без заметного расширения вдоль оси M . Переход к равновесию начинается вблизи равновесной степени завершенности реакции γ . Этот параметр отличен от степени конверсии и представляет собой относительное число образовавшихся связей. Равенство $\gamma=1$ соответствовало бы превращению всей системы в одну квазibesконечную циклическую цепь. В условиях равновесия для системы из $[m_0]$ звеньев (соответствующая цепь должна содержать $[m_0]-1$ связей)

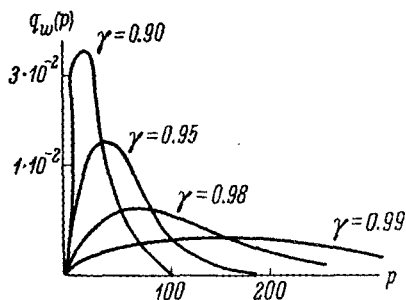


Рис. 68. Изменение МВР при линейной поликонденсации со степенью завершенности γ (по Флори [15]).

$$\gamma = \frac{[m_0] - 1 - \left(\frac{[m_0]}{\bar{p}_n} - 1\right)}{[m_0] - 1} = \frac{[m_0] - \frac{[m_0]}{\bar{p}_n}}{[m_0] - 1} \cong 1 - \frac{1}{\bar{p}_n}. \quad (7.4)$$

Интенсивное развитие процессов, приводящих к равновесию, начинается уже вблизи $\gamma=0.90$. На рис. 68 приведена схема из широко известной работы Флори [15, 16], показывающая изменение распределения $q_w(p)$ с γ . Прерывное равновесное распределение может быть записано при этом в виде формулы (ср. § 4 гл. 1)

$$q_w(p) = p\gamma^{p-1}(1-\gamma)^2, \quad (7.5)$$

легко приводимой, при $\gamma \rightarrow 1$, к

$$q_w(p) = \beta^2 p e^{-\beta p}. \quad (7.6)$$

Некоторая путаница, имевшая место в вопросе о характере равновесного распределения при линейной поликонденсации (см., например, [85, 125] и особенно [88]), была обусловлена в значительной мере чисто экспериментальными причинами, упоминавшимися в § 6 гл. 2. При аккуратном проведенном фракционировании или адекватном выборе растворителя и правильном учете концентрационных эффектов при скоростном ультрацентрифугировании экспериментальные весовые МВР хорошо согласуются с теоретическим (7.6).

2.3. Полимеризационно-деполимеризационное равновесие. Термическая деструкция полимеров складывается из беспорядочной

деградации цепей и цепной реакции деполимеризации [132, 176]. В условиях непрерывного отвода образующегося при цепной деполимеризации мономера исходное МВР не изменяется, так как отдельные материальные цепи исчезают целиком [132]. Если, однако, полимер подвергается прогреву в замкнутом сосуде, то при каждой заданной температуре образуется постоянное равновесное количество мономера и всю систему можно охарактеризовать некоторым псевдоравновесием (по поводу истинной природы этого равновесия см. [46] и литературу к этой статье), аналогичным равновесию при линейной поликонденсации



с константой равновесия

$$K = \frac{k_1}{k_2} = \frac{[X_n]}{[X]^n}. \quad (7.8)$$

Поскольку в этой системе число образующихся в единицу времени связей равно числу распадающихся, полное число связей постоянно и может характеризоваться той же «степенью завершенности» реакции γ , зависящей от K . Поэтому задача автоматически сводится к предыдущей, и мы, не производя дальнейшего анализа, можем утверждать, что МВР в этом случае будет вида

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

2.4. Структура роев в эмульсионных растворах. Как известно, многие растворы полярных жидкостей в неполярных (и наоборот) имеют эмульсионную структуру [177], т. е. молекулы растворенного вещества проявляют тенденцию к образованию ассоциированных роев, размеры которых, однако, весьма малы по сравнению с капельками макроскопической эмульсии. Поэтому степень ассоциации таких роев регулируется не энергетическими факторами (критическая поверхность), а чисто статистическими законами. Следовательно, распределение молекулярных роев по степеням ассоциации должно быть той же формы, что и наиболее вероятное распределение при равновесной полимеризации.

Типичными эмульсионными системами являются растворы воды в жидких углеводородах. Гордон, Рйонг-Жун Ро и др. [178] провели теоретическое и экспериментальное исследование растворов воды в толуоле и показали, что функция распределения по степеням ассоциации (y) действительно имеет вид

$$q_n(y) = \left(\frac{1}{\bar{y}_n}\right) e^{-\frac{y}{\bar{y}_n}},$$

где \bar{y}_n — среднечисленная степень ассоциации.

По-видимому, многие распределения, встречающиеся в коллоидной химии, тоже могут быть сведены к этой форме.

§ 3. О сводимости некоторых других процессов к основным статистическим классам

3.1. Сведение некоторых процессов ко второму статистическому классу. Из процессов, явным образом сводимых ко второму классу (равновесные распределения с $M_w/M_n > 2$ или $< 3/2$), отметим прежде всего разветвленную поликонденсацию [15]. Обычно «мономер» в этом случае три- или тетрафункциональный; рост разветвленной цепи должен протекать при этом по тому же «автокаталитическому» закону, что и при многократной передаче цепи на полимер (§ 2 гл. 4).

Действительно, каждая отдельно взятая макромолекула растет тем быстрее, чем больше у нее активных концов; так как в реакциях поликонденсации все концы активны, эффективная константа скорости роста молекул, как и степень разветвленности, увеличивается пропорционально молекулярному весу.

В гл. 4 мы видели, что параметр длинноцепных ветвлений β не может превосходить $1/2$; в противном случае $M_w/M_n \rightarrow \infty$. В данном случае разветвление (рано или поздно) обязательно должно произойти на каждом звене, т. е. β заведомо больше единицы (напомним, что β — среднее число ветвлений, приходящихся на одну среднечисленную «исходную» цепочку). Превращение M_w/M_n в бесконечность отражает тот простой физический факт, что при неограниченных разветвлениях система стремится превратиться в одну гигантскую сверхмолекулу. Это обстоятельство усугубляется реакциями многократными рекомбинациям при радикальном процессе. В гл. 4 мы отмечали, что рекомбинация при разветвленной полимеризации неминуемо должна приводить к образованию микрогеля.

Таким образом, равновесное молекулярно-весовое распределение в рассматриваемом процессе может быть достигнуто лишь в том случае, если существуют факторы, ограничивающие разветвления. Подобным фактором может быть неравенство активностей конденсирующихся групп. Если отношение активностей двух «основных» групп к активности третьей (ответственной за ветвления) или третьей и четвертой велико (порядка 100 и выше), то МВР поликонденсата должно быть близким к распределению Бизли.

Проблема МВР при мультифункциональной поликонденсации мономеров с различной активностью групп была исследована Кейзом [179], показавшим, в частности, что распределение тем уже, чем сильнее различаются активности. Заметим, что, по-видимому, распределения более узкие, чем с $M_w/M_n = 2$, могут получаться и при линейной сополиконденсации двух мономеров, различающихся по активности [180].

При близких активностях равновесие при разветвленной кон-

денсации завершается в условиях, когда в системе возникла непрерывная пространственная молекулярная сетка. Степень завершенности реакции, соответствующая выпадению геля (гель-точка, γ_g), однозначно определяется числом функциональных групп в мономерной молекуле и отношением их активностей [15, 179].

В точности так же решается и вопрос об МВР при радикальной полимеризации диенов в условиях, когда возможны 1,2- и 3,4-присоединения. Мономер можно рассматривать при этом как «трифункциональный», а отношение вероятностей 1,4- и 1,2- или 3,4-присоединений — как отношение активностей функциональных групп. Аналогичным образом можно описать и сополимеризацию виниловых и диеновых мономеров. По-видимому, по такому же закону протекает поликонденсация природных разветвленных полисахаридов — декстрана, амилопектина (разветвленный компонент крахмала) и гликогена [181], для которых характерны чрезвычайно широкие МВР с $M_w : M_n = 100$ и выше.

На основании аналогии с «автокаталитическим» ростом разветвленных цепей к второму классу могут быть, вероятно, сведены и любые процессы, в которых разветвления и сшивки происходят уже в ансамбле предварительно заподимеризованных цепей. В частности, распределения типа Бизли должны получаться при ограниченной вулканизации линейных полимеров или при достаточно далеко прошедшем статистическом распаде трехмерных полимеров («обращение» процесса вулканизации¹). Соответственно аналогичные МВР должны получаться и в комбинированном процессе, когда сосуществуют реакции сшивки и дегградации. Эти процессы имеют место при облучении полимеров ионизирующей радиацией; всегда существует доза r_g , играющая роль критической степени завершенности реакции γ_g , или гель-точки. Но ниже r_g МВР должно быть типа Бизли.

Заметим, что равновесное распределение Бизли вообще можно было бы вывести по аналогии с распределением Флори, рассматривая вместо одномерной двух- или трехмерную (это безразлично) задачу Куна. Отличие статистического распада сетки от распада цепочки заключается именно в том, что в случае сетки распада двух связей, в среднем, недостаточно для высвобождения линейной или разветвленной молекулы, и вообще для образования линейной цепочки требуется расщепить больше связей, чем для образования разветвленной. Это обуславливает «неравноправность» разветвленных (тяжелых) и неразветвленных (легких) фрагментов, о которых говорилось в § 1 этой главы.

В данном случае неравноправность, приводящая к отклонениям от линейной статистики, обусловлена только структурными

¹ Разумеется, говоря о вулканизации, мы имеем в виду любой процесс, приводящий к образованию поперечных связей.

факторами. В более общем случае, как отмечалось, процессы второго класса могут быть сведены к распаду линейной цепи, осложненному энергетическими или топологическими факторами, нарушающими простую статистику или нормальную кинетику.

Здесь трудно назвать какие-либо конкретные процессы, кроме уже рассмотренных в гл. 4. В работе Лундберга [173] задача также рассматривается лишь в общем виде и отмечается, что отклонения от нормальной кинетики могут быть вызваны существенным изменением свободной энергии системы при полимеризации, связанным, например, с немедленной кристаллизацией образующегося полимера. Мы видели, однако, что в этом случае могут возникнуть и другие осложнения, связанные с гетерофазным характером такого процесса.

По-видимому, МВР, относящиеся ко второму классу, должны получаться во всех процессах, где энергетические или топологические факторы играют доминирующую роль. Сюда относятся, в частности, радиационная полимеризация твердых мономеров [140], быстрая низкотемпературная полимеризация, имеющая черты сходства с фазовым переходом [182, 183], и прививка, осуществляемая на твердый полимер или вообще неполимерную поверхность (например, стеклянную нить) из газовой или жидкой фазы [184, 185]. (В последнем случае, конечно, можно говорить лишь о распределении длин ветвей). Процессы, протекающие на границе раздела фаз [140], также должны относиться к рассматриваемому классу. Однако поскольку в настоящее время отсутствуют надежные экспериментальные сведения о соответствующих МВР, весь этот вопрос в целом нуждается в прямых исследованиях.

Заметим еще, что как по формальному признаку, так и по существу ко второму статистическому классу относятся процессы так называемого матричного синтеза в живых системах, приводящие к образованию абсолютно гомодисперсных (по всем трем признакам) сополимеров — белков и нуклеиновых кислот [74].

3. 2. Другие процессы. Информация о системах, сводимых к прочим статистическим классам, весьма отрывочна, и в этом плане мало что можно добавить к гл. 5 и 6.

Принцип живых цепей (третий класс) удается реализовать в технической биохимии при синтезе с затравкой некоторых полисахаридов, в первую очередь декстрана, используемого в медицине в качестве плазмозаменителя. Обычно при этом в раствор мономера (глюкозы или ее монофосфорного эфира) вносится небольшая затравка живых цепей из бактериальной или растительной системы, представляющая собой активные комплексы олигомерных цепочек с соответствующим биокатализатором (ферментом). Число живых цепей равно числу этих комплексов в затравке; иницирование осуществляется практически мгновенно, и в результате удается получить полимеры с близким

к 1 M_w/M_n [186]. Помимо декстрана, таким путем может быть получена амилоза — линейный компонент крахмала, α -1,4-аналог целлюлозы и, по-видимому, сама целлюлоза [187].

Для лабораторных исследований апалогичным образом получают и гомополинуклеотиды [74].

Можно задаться вопросом, к какому статистическому классу относятся столь хорошо, казалось бы, изученные процессы, как эмульсионная и суспензионная (бисерная) полимеризации. В гл. 6 мы указывали, что в идеальном осуществлении эти процессы, будучи типично гетерогенными, в то же время существенно гомофазны, так как рост цепей осуществляется лишь в одной фазе. К сожалению, однако, систематический анализ МВР, получающихся в подобного рода процессах, никем не проводился, если не считать упоминавшейся уже работы Эрикссона [22], приведшей к парадоксальному результату — тримодальному МВР. Сомневаться в правильности этого результата, полученного с помощью ультрацентрифуги, не приходится. Поэтому причина мульти-modalности должна быть заключена в природе самого процесса. Можно, конечно, приписать этот результат высокой степени конверсии, достигаемой в эмульсионной и суспензионной полимеризации, и соответственно искажающим МВР вторичным реакциям. Однако сам характер полученной Эрикссоном кривой распределения с примерно равновеликими парциальными распределениями делает подобное заключение весьма сомнительным. Скорее причину следует искать в очень ограниченной, но все же конечной растворимости метилметакрилата в воде, что могло привести к развитию типичных для четвертого статистического класса межфазных реакций захвата и обрыва цепей.

Но даже при нулевой растворимости мономера в воде эмульсионная и суспензионная полимеризации могут обладать известными чертами сходства с гетерофазной полимеризацией, будучи чувствительными к внешним полям, изменяющим частоту столкновений капелек или бисерин.

С другой стороны, нормальная кинетика может быть нарушена в этих процессах элементарными реакциями, протекающими на границе раздела фаз (инициирование в поверхностном слое капелек при эмульсионной полимеризации, обрыв цепей при парных столкновениях бисерин и т. п.). Эти нарушения характерны уже для второго статистического класса.

Поэтому вопрос о характере МВР не может быть здесь решен на основе априорных рассуждений и требует специального экспериментального исследования.

Также не представляется возможным априори отнести какой-нибудь полимеризационный процесс сверх уже рассмотренных к пятому и шестому статистическим классам.

§ 4. Реальные пределы регулирования МВР

Как следует из предшествовавшего изложения, существуют вполне реальные, объективные возможности регулирования МВР, с которыми ничего общего не имеют наивные попытки (вроде упоминавшихся уже) получить полиакрилонитрил с «узким распределением» при полимеризации его в водной фазе посредством «правильного» подбора иницирующей системы.

Можно указать три принципа реального регулирования МВР. Первый, и наиболее общий, заключается в выборе адекватного способа полимеризации. Практически возможности такого регулирования почти неограниченны. Действительно, как показывает анализ основных статистических классов МВР, для многих полимеров может быть получено любое МВР — от почти однородного в случае живых цепей, до сколь угодно широкого и мультимодального при статической или динамической гетерофазной полимеризации.

Однако допустимые лабораторные приемы полимеризации не всегда удается реализовать в виде рационального технологического процесса. Кроме того, что более существенно, МВР не единственный параметр, подлежащий регулированию. В случае полимеров технического назначения не меньшую (если не большую) роль могут играть регулярность и стереорегулярность цепей. Здесь уже не может быть осуществлен свободный выбор процесса. Например, изотактический полимер можно получить лишь гомогенной каталитической полимеризацией полярного мономера в инертном растворителе, или гетерогенной полимеризацией на каталитической системе типа Циглера—Натта. Для получения изотактических поли- α -олефинов (неполярные полимеры) последняя система представляется единственно возможной.

Поэтому весьма вероятна ситуация, когда в силу принципиальных (химических) или технологических причин регулирование приходится проводить в пределах одного статистического класса процессов. Именно здесь важно отдавать себе отчет в том, что принадлежность полимеризационного процесса к тому или иному классу уже предопределяет возможные пределы полидисперсности и (хотя это сравнение может показаться далеко идущим) попытки перейти эти пределы столь же бессмысленны, как попытки создать вечный двигатель. (Так, для процессов первого класса минимальная полидисперсность всегда будет определяться отношением $M_w/M_n = 3/2$).

Второй принцип регулирования, осуществляемый уже внутри определенного статистического класса, заключается в воздействии на процесс в целом нехимическими средствами. Наибольшие возможности в этом плане представляют системы, относящиеся ко второму классу, где простая вариация растворителя позволяет в принципе переходить от МВР с $M_w/M_n < 3/2$ к МВР с $M_w/M_n > 10$.

В соответствии с работой Лундберга [473] вариация растворителя и температуры прямым образом влияют не только на реакцию обрыва цепи, как в рассмотренных нами случаях (§ 3 гл. 4), но и на полный энергетический баланс процесса, приводя к контролируемым отступлениям от нормальной кинетики. МВР можно варьировать и воздействием на топологические условия реакции, например, вводя в систему или удаляя из нее постороннюю активную поверхность, на которой могут адсорбироваться растущие или прекратившие рост цепи. Роль такой поверхности — при условии, что процесс не приобретет гетерофазного характера, — будет примерно такова же, как и кристаллического осадка в случае, рассмотренном Лундбергом.

Для переходных процессов довольно примитивный (хотя вряд ли технологически выгодный) способ воздействия на полимеризацию или поликонденсацию заключается просто в прекращении процесса при определенной степени конверсии ψ или завершенности γ , если заранее известно, как изменяется МВР в зависимости от этих параметров. При этом можно зафиксировать переходное МВР желаемой формы.

Более тонкий метод внешнего воздействия, приложимый к квазисуспензионной гетерофазной полимеризации, а возможно, и к «нормальным» эмульсионной и суспензионной полимеризации, заключается в регулировании внешних полей (гидродинамического, центробежного), к которым могут быть чувствительны межфазные и «коллоидные» реакции.

В некоторых специальных случаях удается осуществить особый способ регулирования, заключающийся в воздействии растворителем на молекулярные и межмолекулярные структурные факторы, приводящие к возникновению явлений обратной связи. При этом можно, по-видимому, регулировать не только МВР, но и композиционную неоднородность или молекулярный полиморфизм (ср. § 5 гл. 5 и § 8 гл. 6).

Наконец, третий принцип регулирования МВР, приложимый в основном к радикальным или во всяком случае равновесным системам (например, каталитическая полимеризация с достаточно быстрой передачей цепи) первого класса и системам четвертого класса, заключается в воздействии непосредственно на элементарные реакции инициирования или обрыва цепи. Эти реакции односторонним образом влияют на распределение мертвых цепей. В силу принципа статистической эквивалентности МВР мертвых цепей при радикальной полимеризации с монофункциональным инициатором, но рекомбинационным обрывом будет иметь ту же форму $q_n(M) = a^2 M e^{-aM}$, что и при полимеризации с бифункциональным (бирадикальным) инициатором, но квазимономолекулярным обрывом цепи.

Поэтому, например для полимеров, неспособных к рекомбинационному обрыву, возможен переход от распределения с $M_w : M_n =$

≈ 2 к более узким распределениям с $M_w : M_n \approx 3/2$ при замене монофункционального инициатора на бифункциональный.

Мы хотели бы, однако, предостеречь от увлечения этим методом и попыток дальнейшего сужения МВР при использовании бифункционального инициатора для рекомбинирующего полимера. На первый взгляд это кажется парадоксальным и противоречащим § 5 гл. 1, но МВР в этом случае может оказаться даже шире, чем «наиболее вероятное» ($M_w : M_n = 2$). Дело в том, что в § 5 гл. 1 мы рассмотрели идеальный процесс многократной рекомбинации, при котором все время рекомбинировали пары с одинаковой предысторией. В действительности многократная рекомбинация — чисто статистический процесс, и в силу случайных причин система может содержать набор цепей с широким распределением кратностей рекомбинации. В наихудшем случае МВР может оказаться типа распределения Бизли, хотя более вероятно, в силу определенной аналогии такого процесса с поликонденсационным равновесием (однозначной характеристикой обоих процессов является степень завершенности, а не степень конверсии), что МВР снова выродится в наиболее вероятное. Этот вопрос исследован в монографии Бамфорда [23], и мы не будем поэтому рассматривать его более подробно.

Принцип воздействия на элементарные реакции приложим и к регулированию «статической» гетерофазной полимеризации. Мы видели в гл. 6, что в квазисуспензионном варианте этого процесса переход от рекомбинации к диспропорционированию позволяет превратить тримодальное МВР в бимодальное; к сокращению числа максимумов приводит и переход от гетерофазного иницирования к гомофазному (§ 3 гл. 6). В последнем случае, по-видимому, регулирующим фактором опять должен быть растворитель.

Рациональное использование этих принципов открывает достаточно широкие возможности регулирования МВР для научных и технологических целей.

ЛИТЕРАТУРА

1. В. А. Каргин. Современные проблемы науки о полимерах. Изд. МГУ (1962).
2. С. Я. Френкель. Полимеры. Физич. словарь, т. 4, М. (1964).
3. В. А. Каргин и Г. Л. Слонимский. Краткие очерки по физико-химии полимеров. Изд. МГУ (1960).
4. М. В. Волькенштейн. Конфигурационная статистика полимерных цепей. Изд. АН СССР, М.—Л. (1959).
5. И. Я. Поддубный, Хим. промышл., вып. 2, 1 (65) (1958).
6. И. Я. Поддубный, Каучук и резина, вып. 2 (1958).
7. Н. В. Михайлов, Хим. волокна, вып. 1, 7 (1964).
8. В. R. Roberts. Rheology of spinning. В кн.: Rheology, ed. by F. Eirich, 3, chap. 15, p. 553, Acad. Press, N. Y.—London (1960).
9. F. Bueche. Physical properties of polymers, Acad. Press, N. Y.—London (1962).
10. Л. А. Лайус и Е. В. Кувшинский, Физика твердого тела, 5, 3113 (1963); Высокомолек. соед., 3, 215 (1961); 6, 52 (1964).
11. Б. Э. Геллер. Химия и технология хлоринового волокна. Гизлегпром, М. (1958).
12. А. Г. Яшунская, Хим. наука и промышл., 6, 726 (1959); см. также: М. Такасахи, J. Chem. Soc. Japan, Industr. chem. sec. (яп.), 65, 111, 114 (1962).
13. P. O. Kinell and B. G. Rånby, Adv. in Colloid Sci., 3, 161 (1950).
14. X. C. Багдасарьян. Теория радикальной полимеризации. Изд. АН СССР, М. (1959).
15. P. J. Flory. Principles of Polymer Chemistry. Cornell Univ. Press, Ithaca, N. Y. (1953).
16. P. J. Flory, J. Amer. Chem. Soc., 58, 1877 (1936).
17. G. V. Schulz, Z. phys. Chem., A82, 127 (1938).
18. E. F. G. Herington, A. Robertson, Trans. Faraday Soc., 37, 490 (1942); E. F. G. Herington, Trans. Faraday Soc., 40, 236 (1944).
19. J. Вaxendale, M. Evans, J. Kilham, J. Polymer Sci., 1, 466 (1946).
20. J. Вaxendale, S. Bywater, M. Evans, Trans. Faraday Soc., 42, 675 (1946).
21. G. Gee, H. Melville, Trans. Faraday Soc., 40, 240 (1944).
22. A. F. Eriksson, Acta Chem. Scand., 7, 377, 623 (1953).
23. К. Бемфорд, У. Барб, А. Дженкинс, П. Оньон. Кинетика радикальной полимеризации виниловых соединений. ИЛ, М. (1961).
24. С. Н. Bamford, A. Elliott, W. E. Hanby. Synthetic Polypeptides, preparation, structure and properties. Acad. Press, INC Publ., N. Y. (1956).
25. С. Н. Bamford, H. Tompa, Trans. Faraday Soc., 50, 1087 (1954).

26. W. Watson, *Trans. Faraday Soc.*, 49, 842 (1953).
27. J. K. Beasley, *J. Amer. Chem. Soc.*, 75, 6123 (1953).
28. L. H. Tung, *J. Polymer Sci.*, 20, 495 (1956).
29. H. Weßlau, *Makromol. Chem.*, 20, 111 (1956); 26, 96, 102 (1958).
30. M. Szwarc, *M. Litt. J. Phys. Chem.*, 62, 568 (1958).
31. С. Е. Бреслер, А. А. Коротков, М. И. Мосевичкий и И. Я. Поддубный, *ЖТФ*, 28, 114 (1958).
32. V. S. Nanda, R. K. Pathria, *J. Chem. Phys.*, 35, 630 (1961).
33. С. Е. Бреслер и С. Я. Френкель, *ЖТФ*, 25, 2163 (1955).
34. Л. М. Пырков, С. Е. Бреслер и С. Я. Френкель, *ЖОХ*, 29, 2750 (1959).
35. С. Я. Френкель, А. В. Толчий, Б. А. Кренцель, Ю. Я. Гольдфарб, *ЖФХ*, 34, 327 (1960).
36. С. Е. Бреслер, М. И. Мосевичкий, И. Я. Поддубный и Ши Гуанъ-и, *Высокомолек. соед.*, 3, 820 (1961).
37. M. Gordon, Ryoung-Joon Roe, *Polymer*, 2, 41 (1961); Ryoung-Joon Roe, *Polymer*, 2, 60 (1961).
38. С. Я. Френкель, *Высокомолек. соед.*, 4, 393 (1962).
39. Л. Г. Шалтыко, В. Г. Баранов, Т. И. Волков, В. В. Луценко, С. Я. Френкель, *Высокомолек. соед.*, 5, 1527 (1963).
40. С. Я. Френкель, *ЖВХО им. Д. И. Менделеева*, 6, 435 (1961).
41. С. Е. Weatherburn, *A first course in mathem. statist.*, Cambridge Univ. Press, 1946.
42. В. Н. Цветков, В. Е. Эскин и С. Я. Френкель. Структура макромолекул в растворах. Изд. «Наука», М. (1964).
43. G. V. Schulz, *Z. phys. Chem.*, 43, 25 (1939).
44. R. Cerf, *Fortschr. Hochpolymer-Forsch.*, 1, 382 (1959).
45. W. Kuhn, *Berichte*, 63, 1503 (1930).
46. Л. М. Пырков и С. Я. Френкель, *Успехи химии*, 32, 305 (1963).
47. С. Р. Рафджков, С. А. Павлова, И. И. Твердохлебова. Методы определения молекулярных весов и полидисперсности высокомолекулярных соединений. Изд. АН СССР, М. (1963).
48. M. Szwarc, R. Porter, F. Johnson, *J. Polymer Sci.*, A2, 2547—2554 (1964).
49. S. Yamada, W. Prins, J. J. Hermans, *J. Polymer Sci.*, A1, 2335 (1963).
50. H. Benoit, A. Holtzer, P. Doty, *J. Phys. Chem.*, 58, 635 (1954).
51. В. Н. Зимм, *J. Chem. Phys.*, 16, 1093, 1099 (1948).
52. М. Маршаль и Е. Маршаль, *Высокомолек. соед.*, 6, 561 (1964).
53. С. Я. Френкель, в кн.: Б. В. Иоффе. Рефрактометрические методы в химии. Госхимиздат, Л., гл. XIII (1960).
54. С. Я. Френкель, *ЖТФ*, 24, 2169 (1954).
55. С. Я. Френкель, *Успехи физ. наук*, 53, 164 (1954).
56. С. Е. Бреслер и С. Я. Френкель, *ЖТФ*, 25, 2163 (1955).
57. С. Я. Френкель, А. В. Толчий, Б. А. Кренцель, Ю. Я. Гольдфарб, Л. М. Пырков, *ЖФХ*, 33, 2778 (1959).
58. T. Svedberg, K.-O. Pedersen. *The Ultracentrifuge*. Oxford, Clarendon Press (1940).
59. N. Gralen. Sedimentation and diffusion measurements on cellulose and cellulose derivatives, Uppsala, 1944; см. также: P. Verpott, *C. r. Acad. Sci.*, 240, 2522 (1955); D. Parsons, *J. Lond. Math. Soc.*, 33, 246 (1958).
60. M. Daune, L. Freund, G. Scheibling, *J. Chim. Phys.*, 57, 924 (1957).
61. H. L. Frish, J. L. Lundberg, *J. Polymer Sci.*, 37, 123 (1959).
62. С. Я. Френкель, *Высокомолек. соед.*, 2, 731 (1960).
63. I. Jullander, *Ark. Kemi, Mineral. och Geol.*, 21A, № 8 (1945).

64. G. Meyerhoff, Makromol. Chem., 12, 61 (1954).
65. P. Debye, A. M. Bueche, J. Chem. Phys., 16, 573 (1948).
66. О. Б. Птицын, Успехи физ. наук, 59, 371 (1959).
67. Sz. Frenkel, MTA Kem. Tudományok Osztályának Közleményei (Венгрия), 14, 63 (1960).
68. R. Simha, J. Chem. Phys., 13, 188 (1945).
69. W. Kuhn, P. Büchner, H. Kuhn, Ergebn. Ex. Naturwiss., 25, 1 (1951).
70. Дж. Эдсалл, в кн.: Белки. Под ред. Нейрата и Бейли, 2, ИЛ, М., стр. 180 (1956).
71. Т. И. Самсонова и С. Я. Френкель, Колл. журн., 20, 67 (1958).
72. C. Mussa, J. Polymer Sci., 29, 171 (1958).
73. С. Я. Френкель, Успехи химии и технол. полимеров, 3, 160 (1960).
74. С. Е. Бреслер. Введение в молекулярную биологию. Изд. АН СССР, М.—Л., 1963.
75. J. G. Kirkwood, J. Riseman, J. Chem. Phys., 16, 565 (1948).
76. В. М. Меньшов и С. Я. Френкель, Высокомолек. соед., 6, 206 (1963).
77. V. Schumaker, J. Polymer Sci., 38, 343 (1959).
78. Р. Холл, в кн.: Методы исследования полимеров. Под ред. П. Аллена. ИЛ, М., гл. II (1961).
79. G. M. Guzman, Progr. in High Polymers, 1, 113 (1961).
80. G. Meyerhoff, Fortschr. Hoch-Polym. Forsch., 3, 59 (1961).
81. M. Kurata, W. Stockmauer, Fortschr. Hoch-Polym. Forsch., 3, 196 (1963).
82. R. L. Baldwin, K. E. Van Holde, Fortschr. Hoch-Polym. Forsch., 1, 451 (1960).
83. G. V. Schulz, A. Dinglinger, Z. phys. Chem., B43, 47 (1939).
84. G. Beall, J. Polymer Sci., 4, 483 (1949).
85. G. Howard, Progr. in High Polymers, 1, 185 (1961).
86. W. Albrecht, S. Chrzczonowicz, W. Czternastek, M. Włodarczyk, A. Ziabicki, Polyamidy, Wyd. Naukowo-Techn., Warszawa, гл. II, табл. II-5a (1964).
87. G. Taylor, J. Amer. Chem. Soc., 69, 635 (1947).
88. Цянь Жень-юань. Определение молекулярных весов полимеров. ИЛ, М. (1962).
89. G. Booth, L. R. Beason, J. Polymer Sci., 42, 81 (1960).
90. G. Booth, L. R. Beason, J. Polymer Sci., 42, 92 (1960).
91. H. Mark, M. Siegel, D. Johnson, J. Polymer Sci., 5, 111 (1950).
- G. Ostacoli, G. Saini, Atti Acad. sci. Torino, Cl. Sci. fis., mat. e natur., 90, 410 (1955—56).
92. M. Richardson, Nature, 198, 252 (1963).
93. S. Maron, M. Elder, J. Colloid Sci., 18, 733 (1963).
94. Р. Цереза. Блок- и привитые полимеры. Изд. «Мир», М. (1964).
95. M. Meselson, F. Stahl, J. Vinograd, Proc. Nat. Acad. Sci., 43, 581 (1957); 44, 671 (1958).
96. С. Е. Бреслер, Л. М. Пырков, С. Я. Френкель, Высокомолек. соед., 2, 216 (1960); 5, 1315 (1963).
97. С. Е. Бреслер, Ж. Маршаль, Л. М. Пырков и С. Я. Френкель, Высокомолек. соед., 5, 1101 (1963).
98. W. Bushuk, H. Veпоit, C. r. Acad. Sci., 246, 3167 (1958); Canad. J. Chem., 36, 1616 (1958).
99. А. Д. Литманович, В. Я. Штерн, ДАН, 154, 1429 (1964).
100. С. Я. Френкель и С. И. Клеин, Высокомолек. соед., 6, 1420 (1964).
101. H. Sheraга, L. Mandelkern, J. Amer. Chem. Soc., 75, 179 (1953).

102. С. Ё. Бреслер, Л. М. Пыркков, С. Я. Френкель, С. И. Кленин, Л. А. Лайус, *Высокомолек. соед.*, 4, 250 (1962).
103. Т. Фокс, С. Гратч, С. Лошек. Вязкость полимеров и их концентрированных растворов. В кн.: *Реология*. Под ред. Ф. Эйриха. ИЛ, М., гл. 12, стр. 508 (1962).
104. Ю. Н. Панов, К. Ё. Нордбек, С. Я. Френкель, *Высокомолек. соед.*, 6, 47 (1964).
105. Ф. Франк, Р. Мизес. *Дифференциальные и интегральные уравнения математической физики*, ч. 2. ОНТИ, Л.—М. (1937).
106. Г. А. Гринберг. Избранные вопросы математической теории электричества и магнитных явлений. Изд. АН СССР, Л. (1948).
107. И. Снеддон. *Преобразования Фурье*. ИЛ, М. (1955).
108. П. П. Кобекко, Ё. В. Кувшинский и А. С. Семенова, *ЖФХ*, 24, 345; 415 (1950); Ё. В. Кувшинский и А. С. Семенова, *ЖФХ*, 24, 420 (1950).
109. С. Н. Bamford, A. D. Jenkins, *Nature*, 176, 78 (1955).
110. G. M. Guzman, *J. Polymer Sci.*, 19, 519 (1956).
111. G. V. Schulz, E. Husemann, *Z. phys. Chem.*, B39, 246 (1938).
112. G. V. Schulz, G. Harborth, *Makromol. Chem.*, 1, 106 (1947).
113. G. M. Burnett, G. Dunkan, *Makromol. Chem.*, 51, 154, 171, 177 (1962).
114. S. Benson, A. North, *J. Amer. Chem. Soc.*, 84, 935 (1962); A. North, G. Reed, *Trans. Farad. Soc.*, 57, 856 (1961).
115. N. Gralen, G. Lagermalm, *J. Phys. Chem.*, 56, 514 (1962).
116. С. Mussa, *J. Polymer Sci.*, 28, 587 (1958).
117. G. Meyerhoff, H.-J. Cantow, *J. Polymer Sci.*, 24, 161 (1957).
118. L. Nicolas, *Makromol. Chem.*, 24, 173 (1957).
119. С. Ё. Бреслер, Т. В. Шереметева, С. Я. Френкель и М. Г. Женевская, *ЖФХ*, 31, 109 (1957).
120. Г. М. Четыркина, Т. А. Соколова и М. М. Котон, *Высокомолек. соед.*, 1, 243 (1959); Т. А. Соколова и В. Н. Никитин, *Изв. АН СССР, сер. хим.*, № 3, 511 (1959); Г. М. Четыркина, Т. А. Соколова и М. М. Котон, *Высокомолек. соед.*, 2, 1207 (1960).
121. Г. М. Четыркина, В. Г. Алдошин и С. Я. Френкель, *Высокомолек. соед.*, 1, 1133 (1959).
122. В. Г. Алдошин, С. Я. Френкель и Г. М. Четыркина, *Высокомолек. соед.*, 4, 207 (1962).
123. Т. А. Соколова, Г. М. Четыркина и В. Н. Никитин, *Высокомолек. соед.*, 1, 506, 1599 (1959).
124. E. O. Kraemer, W. D. Lansing, *Nature*, 133, 870 (1934); см. также: T. Svedberg, K.-O. Pedersen. *The Ultracentrifuge*. Oxford, Clarendon Press (1940).
125. M. Laczkowski, E. Turska, *Zesz. nauk. Politechn. Lódzk.*, № 28, 17 (1960); см. также: E. Turska, J. Matuszewska, *Polymery-tworzywa wielkocząsteczkowe*, 6, № 9, 280 (1961).
126. Akira Miyake, *J. Polymer Sci.*, 45, 230 (1960).
127. J. Guillet, *J. Polymer Sci.*, A1, 2869 (1963).
128. G. Myers, J. Dagon, *J. Polymer Sci.*, A2, 2631 (1964).
129. G. Natta, *J. Polymer Sci.*, 34, 21 (1959).
130. M. Pegoraro, *Rend. Ist. Lombardo Sci. e lettere Cl. mat., fis., chim. e geol.*, 93, № 3, 695, 707 (1959).
131. S. Bresler, *Disc. Faraday Soc.*, 25, 199 (1958).
132. С. Ё. Бреслер, А. Т. Осминская, А. Г. Попов, Ё. М. Саминский и С. Я. Френкель, *Колл. журн.*, 20, 403 (1958).
133. S. E. Bresler, M. I. Mosevitskii, I. Ya. Poddubnyi, Schi Guan-i, *J. Polymer Sci.*, 52, 317 (1961).

134. H. L. Frisch, R. Simha, F. Eirich, J. Chem. Phys., 21, 365 (1953).
135. C. Mussa, J. Appl. Polymer Sci., 1, 300 (1959).
136. А. А. Коротков, Н. Н. Чеснокова. Полимеризация изопрена комплексными катализаторами. Сб. тр. ВНИИСК, Изд. «Химия», Л. (1964); см. также: И. С. Лишанский, А. Г. Зак и А. А. Коротков, ДАН СССР, 155, 136 (1964).
137. М. И. МосевичкиЙ, Успехи химии, 28, 466 (1959).
138. А. В. Топчиев, Б. А. Кренцель, Н. Ф. Богомоллова, Ю. Я. Гольдфарб, ДАН СССР, 111, 121 (1956).
139. А. А. Коротков, Л. А. Шибасв, Л. М. Пырков, В. Г. Алдошин и С. Я. Френкель, Высокомолек. соед., 1, 443 (1959).
140. С. Е. Бреслер и Б. Л. Ерусалимский. Физика и химия макромолекул. Изд. «Наука», М.—Л. (1965).
141. А. А. Коротков, С. П. Миценгендлер, В. Н. Красулина, в кн.: Международный симпозиум по макромолекулярной химии, секц. 2, М., стр. 208 (1960).
А. А. Коротков, С. П. Миценгендлер, К. М. Алеев, Высокомолек. соед., 2, 1811 (1960).
142. С. П. Миценгендлер, Н. Н. Иванов и А. А. Коротков, Высокомолек. соед., 3, 319 (1961); А. А. Коротков, Г. В. Ракова, Высокомолек. соед., 3, 1482 (1961).
143. С. П. Миценгендлер, Г. А. Андреева, К. И. Соколова, А. А. Коротков, Высокомолек. соед., 4, 1366 (1962).
144. В. Н. Цветков, С. Я. Магарик, С. И. Кленин, В. Е. Эскин, Высокомолек. соед., 5, 1 (1963).
145. В. В. Коршак, Химия высокомолек. соед., Изд. АН СССР, М. (1950).
146. R. V. Figini, Makromol. Chem., 44—46, 497 (1961).
147. T. Orofino, F. Wenger, J. Chem. Phys., 35, 532 (1961).
148. Н. Гейлорд, Г. Марк. Линейные и стереорегулярные полимеры. Полимеризация с контролируемым ростом цепи. ИЛ, М. (1962).
149. А. А. Коротков, А. Ф. Подольский, П. Ремиз, Тез. докл. X научн. конф., ИВС АН СССР, Изд. АН СССР, Л., стр. 39 (1963).
150. M. Sela, A. Berger, J. Amer. Chem. Soc., 77, 1893 (1955).
151. E. Katchalsky, F. Shaltitin, M. Gehatia, J. Amer. Chem. Soc., 77, 1925 (1955).
152. E. Katchalsky, M. Gehatia, M. Sela, J. Amer. Chem. Soc., 77, 6175 (1955).
153. A. Guyot, J. Chim. phys. et phys.-chim. biol., 61, 548 (1964); см. также: Y. Nanda, J. Chem. Phys., 39, 1363 (1963).
154. P. J. Flory, J. Amer. Chem. Soc., 62, 1561 (1940).
155. A. M. Kotliar, J. Polymer Sci., A2, 4303; 4327 (1964).
156. Ch. Larr, J. Marchal, J. Chim. phys. et phys.-chim. biol., 60, 756 (1963).
157. А. В. Павлов, С. Е. Бреслер, С. Р. Рафиков, Высокомолек. соед., 6, 2068 (1964); А. В. Павлов, С. Р. Рафиков, С. А. Павлова, в сб.: Хим. свойства и модификация полимеров, Изд. «Наука», М. (1964).
158. T. Moor, B. Arts, Makromol. Chem., 37, 108 (1960).
159. F. S. Dainton, P. H. Seamen, D. G. L. James, R. S. Eaton, J. Polymer Sci., 34, 209 (1959).
160. С. Я. Френкель. К теории гетерофазной полимеризации. Тез. докл. 9 научн. конф., ИВС АН СССР, Изд. АН СССР, Л., стр. 11 (1961).
161. А. И. Езриелев, Е. С. Роскин и С. Я. Френкель, Тез. докл. Всес. межвуз. научн. конф. по проблеме полиакрилонитрила и синт. волокна нитрон, Лен. текст. инст. им. Кирова, стр. 28 (1961).

162. С. Я. Френкель, Некоторые проблемы полимеризации в водной дисперсии. Тез. докл. Всес. межвуз. научн. конф. по проблеме полиакрилонитрила и синт. волокна нитрон, Лен. текст. инст. им. Кирова, стр. 8 (1961).
163. W. Krigbaum, A. Kotliar, J. Polymer Sci., 32, 323 (1958).
164. Л. М. Пырков, ЖПХ, 33, 1154 (1960).
165. С. Я. Френкель, Л. Г. Шалтыко, С. Г. Любецкий, Высокомолек. соед., 5, 1620 (1963); В. Ерусалимский, V. Masurek, S. Lubetzky, S. Frenkel, L. Shaltyko, Polymer, 3, 639 (1962).
166. С. Н. Bamford, A. D. Jenkins, J. Polymer Sci., 14, 511 (1954); С. Е. Бреслер, Е. М. Саминский, Э. И. Казбеков, Высокомолек. соед., 1, 132, 1374 (1959).
167. П. Смейтек и С. Я. Френкель, Высокомолек. соед., 4, 429 (1962).
168. С. Г. Любецкий, Б. А. Долгопоски и Б. Л. Ерусалимский, Высокомолек. соед., 4, 533 (1962); С. Г. Любецкий и В. В. Мазурек, Высокомолек. соед., 4, 1028 (1962).
169. W. Smith, R. Ewart, J. Chem. Phys., 16, 592 (1948).
170. В. Г. Алдошин и С. Я. Френкель, Высокомолек. соед., 4, 116 (1962).
171. С. Е. Бреслер, Э. Н. Казбеков, Е. М. Саминский, А. Т. Суходолова, Высокомолек. соед., 4, 419 (1962).
172. А. В. Рябов, Ю. Д. Семчиков и Н. И. Славичкая, ДАН СССР, 145, 822 (1962).
173. J. L. Lundberg, J. Polymer Sci., 2, 1121 (1964).
174. Н. Грасси. Химия процессов деструкции полимеров. ИЛ, М. (1959).
175. А. М. Kotliar, J. Polymer Sci., 2, 1057 (1964).
176. H. H. G. Jellinek. The Degradation of Vinyl Polymers. Acad. Press, INC Publ., N. Y. (1955).
177. Я. П. Френкель. Кинетическая теория жидкостей. Избр. соч., 3, Изд. АН СССР, М.—Л. (1958).
178. M. Gordon, C. Hore, L. Loan, Ruyong-Joon Roe, Proc. Roy. Soc., A258, 215 (1960).
179. L. Case, J. Polymer Sci., 29, 455 (1958); 37, 147, 155 (1959).
180. А. В. Павлов, В. Г. Алдошин и С. Я. Френкель, Высокомолек. соед., 6, 1600 (1964).
181. S. Erlander, D. French, J. Polymer Sci., 20, 7 (1956); C. Stacey, J. Foster, J. Polymer Sci., 25, 39 (1957); F. Bovey, J. Polymer Sci., 35, 167, 183, 191 (1959).
182. Н. Н. Семенов, Хим. и технол. полимеров, 7—8, 196 (1960).
183. Л. Я. Кобелев. В кн.: Вопросы квантовой теории полимеризации. Свердловск, стр. 3 (1963).
184. J. Zimmerman, J. Polymer Sci., 44, 107 (1960).
185. Т. Э. Лицатова, И. С. Скорынина, Высокомолек. соед., 8, 1539 (1964).
186. W. Brock Neely, Adv. Carbohydrate Chem., 15, 341 (1960).
187. E. Husemann, B. Fritz, R. Lippert, B. Pfannemüller, Makromol. Chem., 26, 199 (1958); E. Husemann, Makromol. Chem., 35, 239 (1960); E. Husemann, R. Werner, Makromol. Chem., 59, 43 (1963).
188. M. Jacob, J. Dayantis, H. Benoit, J. Chim. phys. et phys.-chim. biol., 62, 73 (1965).
189. C. F. Goodrich, M. Cantow, Amer. Chem. Soc. Polymer Preprints, 5, 728 (1964).
190. R. Ginell, R. Simha, J. Amer. Chem. Soc., 65, 706 (1943).

О Г Л А В Л Е Н И Е

	Стр.
Предисловие	3
Введение	5
§ 1. Значение молекулярновесовых распределений	—
§ 2. Исследование механизмов полимеризации методом анализа МВР	11
§ 3. Несколько замечаний по терминологии и обозначениям	15
Г л а в а 1. Общий метод расчета равновесных МВР	17
§ 1. Краткая история вопроса	—
§ 2. Основные статистические представления	23
§ 3. Статистический метод анализа механизмов полимеризации	28
§ 4. Лемма о равновесном распределении живых цепей	32
§ 5. Кинетический смысл обобщенного экспоненциального распределения Шульца и предварительный анализ МВР по отношениям M_w/M_n или M_z/M_w	39
§ 6. Заключение к главе 1	45
Г л а в а 2. Экспериментальный анализ полидисперсности. Некоторые принципиальные проблемы интерпретации измерений	50
§ 1. Общие принципы	—
§ 2. Определение МВР методом скоростной седиментации	56
§ 3. Седиментационное равновесие	67
§ 4. Диффузия	72
§ 5. Оценка полидисперсности по среднегидродинамическим молекулярным весам	74
§ 6. Статистический анализ результатов фракционирования	91
§ 7. Замечание о применении электронного микроскопа для анализа МВР	95
§ 8. Особые формы полидисперсности — композиционная неоднородность и молекулярный полиморфизм	97
§ 9. Замечание о вязкости концентрированных растворов или расплавов	106
§ 10. Заключение к главе 2	108
	265

	Стр.
Глава 3. МВР при гомофазной радикальной полимеризации	113
§ 1. Виниловая полимеризация при малых степенях конверсии. Зависимость характера МВР от давления и температуры при полимеризации стирола	—
§ 2. Изменение МВР со степенью конверсии	122
§ 3. Зависимость МВР от режима полимеризации	135
§ 4. Некоторые тонкие эффекты, наблюдаемые методом анализа МВР	139
§ 5. Заключение к главе 3	143
Глава 4. Процессы полимеризации, в которых эффективные константы скорости роста или обрыва цепей зависят от молекулярного веса	146
§ 1. Модельные функции и метод прямолинейных графиков	—
§ 2. МВР при многократной передаче цепи на полимер. Распределение Бизли	151
§ 3. МВР при гетерогенных полимеризациях циглер-паттовского типа	156
§ 4. Заключение к главе 4	167
Глава 5. Принципы анализа некоторых неравновесных и переходных распределений	170
§ 1. Основные особенности неравновесной полимеризации	—
§ 2. Общие закономерности ненарушенного роста живых цепей	173
§ 3. Рост живых цепей при наличии реакций переноса цепи	176
§ 4. Нарушение роста живых цепей в результате обрыва на примесях	181
§ 5. Особенности полимеризации некоторых циклических соединений	186
§ 6. Заключение к главе 5	200
Глава 6. МВР при радикальной гетерофазной полимеризации	202
§ 1. Общие закономерности	—
§ 2. МВР при суспензионной полимеризации водорастворимого мономера	205
§ 3. Другой вариант гетерофазной полимеризации — образующийся полимер выпадает в осадок в виде геля или «сплошной» твердой фазы [39, 165]	218
§ 4. Сравнение с опытом. Полимеризация этилена ниже температуры плавления полимера	223
§ 5. Детализация некоторых элементарных реакций при суспензионной гетерофазной полимеризации [161]	226
§ 6. Замечание о совместной полимеризации двух и более мономеров	233
§ 7. Гель-эффект как специальный случай гетерофазной полимеризации	234

§ 8. Влияние флуктуационных аморфных сеток на сополимеризацию метилметакрилата и метакриловой кислоты и регулирование механизма полимеризации	235
§ 9. Заключение к главе 6	242
Глава 7. Процессы, сводимые к рассмотренным, и регулирование МВР	245
§ 1. Классификация полимеризационных процессов по статистическим признакам	—
§ 2. Процессы, сводимые к классу гомофазной равновесной полимеризации с наиболее вероятным МВР (линейная комбинация $\alpha e^{-\alpha M}$ и $\alpha^2 M e^{-\alpha M}$)	247
§ 3. О сводимости некоторых других процессов к основным статистическим классам	252
§ 4. Реальные пределы регулирования МВР	256
Литература	259

Copyright © San'ky incorporation derevyaha + Q

ИСПРАВЛЕНИЯ И ОПЕЧАТКИ

Страница	Строка	Напечатано	Должно быть
36	6 снизу	$= \alpha' e^{\alpha' p}$	$= \alpha' e^{-\alpha' p}$
58	9 »	определяют	опережают
76	22 »	место размерность	размерность
128	9 сверху	$(1 + \alpha \psi)$	$(1 - \alpha \psi)$
173	14 снизу	M	\bar{M}
180	11 сверху	Формула (5.17) должна иметь вид: $\bar{p}_{wp} = \frac{\frac{2}{\beta} - \left(\beta \bar{p}^2 + 2\bar{p} + \frac{2}{\beta} \right) e^{-\beta \bar{p}}}{1 - (\beta \bar{p} + 1) e^{-\beta \bar{p}}}$	
180	14 снизу	$= [m] - \text{постоянной концентрации мономера)}$	$= \text{const} = a$
180	Формулы (5.16 **) и (5.18)	$\frac{1}{[m]}$	a
190	5 снизу	$\approx k_2 v$	$\approx k_p v$
198	Формула (5.63)	HN	H ₂ N
215	10 снизу	проведены	приведены
231	16 »	большое	большее