



$$d \sum_j j^2 R_j / d\tau = \frac{M(\tau)}{C_0} \left( 2 \sum_1^{\infty} \alpha R_{\alpha} + \sum_1^{\infty} R_{\alpha} \right) - \frac{\varepsilon}{C_0} \left[ 2 \sum_1^{\infty} \alpha R_{\alpha} - \left( \sum_1^{\infty} R_{\alpha} + R_1 \right) \right]. \quad (4)$$

Решение уравнений (3), (4) с учетом

$$dM/d\tau = -(M - \varepsilon), \quad \sum_1^{\infty} R_{\alpha} = C_0, \quad \alpha M_0 = M_0 - M, \quad (5)$$

где  $\alpha$  — глубина превращения, и при допущении, что уже при небольших глубинах полимеризации концентрация  $R_1$  мала по сравнению с  $\sum R_{\alpha}$ ,

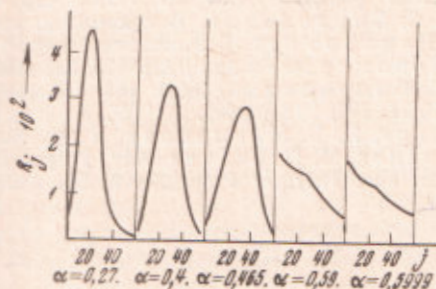


Рис. 1

Рис. 1. Изменение молекулярно-вещного распределения с глубиной полимеризации, при  $M_0 = 10$  мол/л,  $\varepsilon = 4$  мол/л и  $C_0 = 10^{-2}$  мол/л

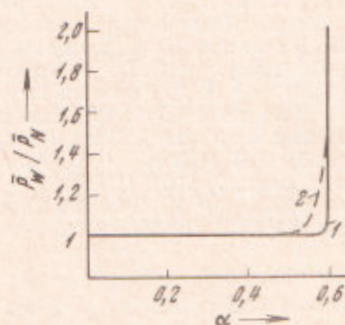


Рис. 2

Рис. 2. Изменение отношения  $\bar{P}_w / \bar{P}_n$ . 1 — рассчитанное по (6), 2 — из данных рис. 1 при  $M_0 = 10$  мол/л,  $\varepsilon = 4$  мол/л,  $C_0 = 10^{-2}$  мол/л

позволяет среднечисловой и средневесовой молекулярные веса представить в следующем виде:

$$\bar{P}_w = 1 + \frac{\alpha M_0}{C_0} - \frac{\varepsilon C_0}{\alpha^2 M_0^2} \ln \left( 1 - \frac{\alpha M_0}{M_0 - \varepsilon} \right), \quad (6)$$

$$\bar{P}_n = \alpha M_0 / C_0. \quad (6)$$

Решение системы (2) с учетом (4) на ЭВМ-20 без сделанного приближения представлено на рис. 1, из которого следует, что молекулярно-вещное распределение полимера является узким, пуассоновским до самых глубоких стадий полимеризации и лишь при значениях глубины полимеризации, близких к равновесному, оно расширяется до экспоненциального.

Хорошее совпадение кривой 1 (рис. 2), рассчитанной по выражениям (6) и кривой 2 (рис. 2), рассчитанной на основании рис. 1, говорит в пользу сделанного предположения при данных начальных условиях реакции.

В последние годы в ряде работ (<sup>11-13</sup>) экспериментально показано, что отношение  $\bar{P}_w / \bar{P}_n$  при обратимой полимеризации при условии мгновенного иницирования, когда в полимеризационной системе не протекают подобные реакции, действительно остается близким к 1 до больших глубин превращения.

Таким образом, тот факт, что молекулярно-вещное распределение полимера при обратимом характере роста живых цепей является пуассоновским, т. е. закон изменения средневесового молекулярного веса описывается законом изменения среднечислового молекулярного веса, дает повод предполагать, что при решении задач, связанных с нахождением молекулярно-вещных распределений или с нахождением законов

изменения молекулярных весов по ходу полимеризации, когда в полимеризационной системе помимо реакции роста цепей протекают другие реакции, обратимость роста цепей можно не учитывать, что сравнительно облегчает решение соответствующих задач.

По-видимому, указанное допущение может оказаться полезным во многих случаях.

Институт химической физики  
Академии наук СССР

Поступило  
9 II 1970

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> W. B. Brown, M. S. Schwarz, *Trans. Farad. Soc.*, **54**, 416 (1958). <sup>2</sup> A. Miyake, W. Stokmaier, *Trans. Farad. Soc.*, **88**, 90 (1965). <sup>3</sup> Н. С. Ениколопян, В. И. Иржак, Б. А. Розенберг, *Усп. хим.*, **35**, 714 (1965). <sup>4</sup> Н. С. Ениколопян, Сборн. Химическая кинетика и цепные реакции, «Наука», 1966, стр. 431. <sup>5</sup> С. П. Давтян, Б. А. Розенберг, Н. С. Ениколопян, *Высокомолек. соед.*, **11A**, 2051 (1969). <sup>6</sup> С. П. Давтян, Б. А. Комаров и др., *Высокомолек. соед.*, **12A**, № 8 (1970). <sup>7</sup> Б. А. Розенберг, Г. И. Пономарева и др., *ДАН*, **175**, 365 (1967). <sup>8</sup> В. В. Иванов, А. А. Шагинян, Н. С. Ениколопян, *ДАН*, **161**, 153 (1965). <sup>9</sup> В. И. Иржак, Н. С. Ениколопян, *ДАН*, **185**, 862 (1969). <sup>10</sup> W. Kuhn, *Berichte*, **63**, 1503 (1930). <sup>11</sup> Б. А. Розенберг, Н. В. Маклецова и др., *Высокомолек. соед.*, **7**, 7051 (1965). <sup>12</sup> P. Dreufuss, M. Dreufuss, *Adv. Polym. Sci.*, **4**, 528 (1967). <sup>13</sup> E. Ofstead, *Am. Chem. Soc. Polymer Preprints*, **6**, 674 (1965); *РЖХим.*, **23**, С154 (1966).