

В общем случае решение обратной задачи формирования молекулярного массового распределения (ММР) с помощью метода регуляризации А.Н. Тихонова сводится к численному решению интегрального уравнения Фредгольма первого рода [1,2]:  $\int_0^M W(x) f(x) dx = G(M)$ , где  $M$  – молекулярная масса;  $W(x)$  – статистический параметр полимеризации Френкеля,  $f(x)$  – нормированная функция, отражающая конкретную схему полимеризационного процесса полимеризации;  $G(M)$  – экспериментальная гель-хроматограмма изучаемого полимерного продукта;  $\varphi(M)$  – искомая расчетная функция распределения центров полимеризации. Для различных схем полимеризации параметр  $W(x)$  отличается только набором скоростей реакции обрыва: где  $k_{tr}$  – суммарная скорость реакций обрыва цепи;  $k_p$  – скорость реакции роста цепи;  $M_0$  – молекулярная масса мономера. Изучению процесса протекания радикальной полимеризации посвящено множество работ [3,4]. В случае радикальной полимеризации гибель активных центров протекает по бимолекулярному механизму, т.е. с участием стадий реакции диспропорционирования и реакции рекомбинации. При радикальной полимеризации MMA реакцией передачи цепи на мономер пренебрегаем, поскольку константа скорости передачи цепи очень незначительна (порядка  $10^{-5}$ ). Следовательно, вклад реакции передачи цепи через мономер для MMA сравнительно меньше даже чем для стирола и будет находиться в пределах погрешности расчета. Если рассматривать частный случай – только одну реакцию рекомбинации полимерных радикалов, то не трудно получить, что ядро уравнения (1) описывается выражением [2,5]: Если одновременно действуют несколько механизмов обрыва цепи, то образовавшийся в ходе радикальной полимеризации макромолекул следует разбить на две группы: 1) полимерные цепи, возникшие в результате любого обрыва цепи (кроме реакции рекомбинации). Пусть доля этих макромолекул в полимере составляет –  $p$ ; 2) полимерные цепи, возникшие в результате реакции рекомбинации, с долей  $(1-p)$ , соответственно. Тогда ядро интегрального уравнения (1) при анализе продуктов радикальной полимеризации описывается нормированной функцией распределения Шульца-Флори [1,5,6]: Поскольку на практике экспериментальная гель-хроматограмма изучаемого полимера задается в координатах  $(M, G(M))$ , целесообразно обратную задачу формирования ММР представить в виде новых переменных:  $(x, W(x))$  и [1]:  $\int_0^M W(x) f(x) dx = G(M)$ , где ядро Шульца-Флори имеет вид:  $\int_0^M W(x) f(x) dx = G(M)$  где  $\varphi(M)$  – искомая функция распределения центров полимеризации, причем  $\int_0^M \varphi(M) dM = 1$ . Рис. 1 – Кривые распределения Шульца-Флори (6) при различных значениях параметра  $p$

Подробная методика численного решения обратной задачи формирования ММР (5) с помощью алгоритмов метода регуляризации Тихонова приведена в работах [1, 5]. Расчеты функции проводились с использованием программного обеспечения, описанного в [7, 8]. Оценка параметра  $p$  в ходе радикальной полимеризации является достаточно сложной задачей, поскольку оба механизма обрыва цепи (реакции диспропорционирования и рекомбинации) кинетически неразличимы [9]. Реакции диспропорционирования и рекомбинации различаются

лишь величиной энергии активации. Установление вкладов кинетически неразличимых реакций обрыва возможно по данным специально поставленного эксперимента (метода аналитической оценки числа меченых концевых групп или расчета двойных связей в полимеризате, поскольку при реакции диспропорционирования двойная связь возникает в конце одной из двух реагирующих макромолекул) [9]. Математическая обработка гель-хроматограмм продуктов радикальной полимеризации с помощью метода регуляризации А.Н. Тихонова [1,5] также позволяет определить вклад этих двух механизмов обрыва цепи, в частности, рассчитать величину параметра  $p$ . На рис. 2 представлена нормированная гель-хроматограмма полимерного продукта, полученного в ходе радикальной полимеризации ММА [8].

Таблица 1 - Характеристики гель-хроматограмм образцов ПММА ( $[ФЦ]=0,5 \cdot 10^{-3}$  моль/л,  $[ПБ]=1,0 \cdot 10^{-3}$  моль/л и при различных температурах полимеризации)

Температура полимеризации, оС	35	45	65	$M_n$	662339,5	230937,5	192925,0	$M_w$	2215092,4	746193,5	592436,8	$u=M_w/M_n$	3,34	3,23	3,07	$x_{max}$	14,41	12,92	12,67	$q_w$	max	0,35	0,35	0,36
-------------------------------	----	----	----	-------	----------	----------	----------	-------	-----------	----------	----------	-------------	------	------	------	-----------	-------	-------	-------	-------	-----	------	------	------

Характеристики образцов ПММА, синтезированных при различных температурах полимеризации ( $T_{пол}$ ), представлены в табл.1.

Экспериментальные гель-хроматограммы образцов ПММА получены на начальных степенях превращения мономера в полимер (до 5%) [10]. По формулам (7), (8) и (9) рассчитали среднечисленное ( $M_n$ ) и среднемассовое ( $M_w$ ) характеристики гель-хроматограмм ПММА, а так же полидисперность ( $u$ ). Рис. 2 - Нормированная гель-хроматограмма образца ПММА, синтезированного при концентрации инициатора  $[ПБ]=1,0 \cdot 10^{-3}$  моль/л и присутствии  $[ФЦ]=1,0 \cdot 10^{-3}$  моль/л при температуре полимеризации 45 оС, Первоначальный анализ экспериментальной гель-хроматограммы кривой ПММА начали с описания непосредственно при помощи функции распределения Шульца-Флори (6). Если Функция (6) в пределах погрешности эксперимента описывает геоль-хроматограмму изучаемого ПММА, то численной решение обратной задачи формирования ММР не требуется. Тогда - дельта функция параметра  $s$  и , значение  $(1-p)$  - доля реакции рекомбинации непосредственно оценивается из кривой по известной методике, предложенной в [10]. Наши расчеты, проведенные методом оптимизации Хука-Дживса [11] показали, что математическое описание экспериментальных гель-хроматограмм образцов ПММА с помощью функции распределения Шульца-Флори (6) не представляется возможным. Поскольку экспериментальная кривая ПММА, представленная на рис. 2, не описывается функцией распределения Шульца-Флори (8), предполагается существование в этом образце некоторого распределения центров полимеризации. Далее для каждой экспериментальной гель-хроматограммы ПММА с помощью метода регуляризации А.Н. Тихонова произведем численное решение интегрального уравнения вида: где - ядро Шульца-Флори (6) при различных значения параметра  $p$ , причем. Пределы

интегрирования определены из условия: в областях  $s < -16$  и  $s > -8$  функция распределения. Как видно из рис. 3 все эти расчетные зависимости изучаемого образца ПММА одномодальны. По большому счету это ожидаемый результат, так как радикальная полимеризация, в принципе, характеризуется лишь одним типом активных центров полимеризации. Как показали расчеты с помощью метода оптимизации Хука-Дживса [11], у всех исследованных образцов ПММА соответствующие представляют собой гауссовы функции распределения. Значения параметра ширины  $\sigma$  и  $\mu$ , при которой наблюдается максимум расчетной нормальной функции  $f(x)$ , представлены в табл.1. Рис. 3 – Расчетная зависимость функции распределения активных центров полимеризации и для ПММА

Информация о том, что расчетные функции распределения активных центров радикальной полимеризации представляют собой гауссовы кривые намного упрощают дальнейший анализ экспериментальных гель-хроматограмм. Дальнейшие расчеты показали, что зависимость  $\mu$ , полученная путем интегрирования, а именно представляет собой распределение Шульца-Флори только при условии  $\mu < \sigma$ . Для того чтобы установить значение параметра реакции рекомбинации  $(1-p)$  для каждой экспериментальной гель-хроматограммы ПММА с помощью метода регуляризации А.Н. Тихонова произведем численное решение интегрального уравнения вида: где  $K$  – ядро Шульца-Флори (8) при различных значениях параметра  $p$ , причем  $\mu < \sigma$ . Поскольку искомое решение представляют собой гауссовы кривые, то с помощью метода Хука-Дживса [11] для каждой нормальной кривой находим соответствующие значения  $\mu$  и  $\sigma$ . Тогда легко получить зависимости среднемолекулярной и среднечисленной молекулярных масс от величины параметра  $p$ , т.е. В частности расчетные зависимости образца ПММА, синтезированного при концентрациях инициатора  $[ПБ]=1,0 \cdot 10^{-3}$  моль/л ферроцена  $[ФЦ]=1,0 \cdot 10^{-3}$  моль/л и при температуре полимеризации 45 оС представлена на рис.4. Для этого образца ПММА значение среднечисленной молекулярной массы, рассчитанной по экспериментальной гель-хроматограмме равно 11118,3. Тогда по зависимости находим для экспериментального значения соответствующую величину параметра  $p$  равную 0,24 (рис.4). Рис. 4 – Зависимость среднечисленной характеристики ПММА от параметра  $p$  Значения параметра  $p$ , рассчитанные по зависимостям и согласуются между собой в пределах погрешности эксперимента.