

**НАЦІОНАЛЬНА АКАДЕМІЯ НАУК УКРАЇНИ  
ІНСТИТУТ ХІМІЇ ВИСОКОМОЛЕКУЛЯРНИХ СПОЛУК**

**ШИЙЧУК Олександр Васильович**

**УДК 541.64 + 311.25.17.17**

**МОЛЕКУЛЯРНО-МАСОВИЙ РОЗПОДІЛ  
В ПРОЦЕСАХ ДЕСТРУКЦІЇ І ЗШИВАННЯ МАКРОМОЛЕКУЛ**

**02.00.06 - хімія високомолекулярних сполук**

**А В Т О Р Е Ф Е Р А Т**  
**дисертації на здобуття наукового ступеня**  
**доктора хімічних наук**



**Київ - 1997**



Дисертацією є рукопис.

Робота виконана у Прикарпатському університеті імені Василя Стефаника  
Міністерства освіти України.

Офіційні опоненти:

доктор хімічних наук, професор, академік ЛПАТОВ Юрій Сергійович,  
завідуючий відділом Інституту хімії високомолекулярних сполук  
НАН України;

доктор хімічних наук, професор СУБЕРЛЯК Олег Володимирович,  
завідуючий кафедрою технології переробки полімерів  
державного університету "Львівська політехніка";

доктор хімічних наук, професор СОЛТИС Михайло Миколайович,  
професор кафедри фізичної і колоїдної хімії Львівського  
держуніверситету імені Івана Франка

Провідна установа: Київський університет імені Тараса Шевченка,  
кафедра фізичної хімії, м.Київ.

Захист дисертації відбудеться " 21 " 01, 1998 о 14.00 год на  
засіданні спеціалізованої вченої ради Д 26.179.01 при Інституті хімії  
високомолекулярних сполук НАН України за адресою:  
253160, Київ-160, Харківське шосе, 48 , факс (044)-552-40-64.

З дисертацією можна ознайомитися в бібліотеці Інституту хімії  
високомолекулярних сполук НАН України за адресою:  
253160, Київ-160, Харківське шосе, 48.

Автореферат розісланий " 10 " 12 1997 р.

Вчений секретар спеціалізованої вченої ради  
доктор хімічних наук

Нізельський Ю.М.

## ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ.

**Актуальність теми.** В сучасній полімерній науці значну увагу дослідників привертають проблеми старіння і стабілізації, а також модифікації полімерів. Дана робота присвячена вивченню змін молекулярно-масового розподілу полімеру в процесах старіння і модифікації полімерів, маючи на меті розширення теоретичної бази вказаного напрямку полімерної науки. З-поміж багатьох процесів, які призводять до зміни властивостей в процесі експлуатації полімеру, основними є деструкція полімерних ланцюгів і зшивання макромолекул поперечними мітками. Саме тому вимірювання інтенсивності вказаних процесів становить важливу частину роботи при вивченні деградації полімеру. Експериментальні методи, здатні безпосередньо реєструвати зшивки і розриви макромолекул, на даний час відсутні в арсеналі науковців. Єдиний метод, який потенційно має такі можливості, а саме спектроскопія ЯМР  $^{13}\text{C}$ , потребує індивідуальної інтерпретації спектрів для кожного полімеру і виду деградації. З цієї причини доводиться вимірювати розриви і зшивки макромолекул опосередковано, за змінами середніх молекулярних мас. Для подібних вимірів необхідно знати точні кількісні залежності середніх молекулярних мас від густини зшивок і розривів. Основні закономірності змін середніх молекулярних мас при деструкції і зшиванні макромолекул встановлені вже досить давно, однак залишається ще чимало питань, які потребують свого вирішення.

Зокрема, середньочислова молекулярна маса однозначно пов'язана з числом розривів макромолекул, однак сучасні методи її вимірювання забезпечують прийнятну точність лише в обмеженому діапазоні молекулярних мас. З іншого боку, середньовагова молекулярна маса вимірюється більш надійними і точними методами, але її взаємозв'язок з числом розривів носить доволі складний характер і залежить від форми початкового молекулярно-масового розподілу полімеру. На даний час залежність середньовагової молекулярної маси від густини розривів відома тільки для двох початкових ММР: розподілу Флорі та однорідного розподілу. Ще більший інтерес для дослідників становить середньов'язкісна молекулярна маса, яку можна розрахувати за вимірами характеристичної в'язкості.

Загалом характеристична в'язкість не має конкретного фізичного змісту, однак вона чітко відображає зміни молекулярної маси полімеру. Значна перевага середньов'язкісної молекулярної маси порівняно з іншими середніми ММ полягає в тому, що вона вимірюється простим і надійним методом віскозиметрії розведених розчинів з використанням недорогого і доступного для будь-якої лабораторії обладнання. Разом з тим, розрахунок кількості розривів у полімері за змінами його середньов'язкісної молекулярної маси можна виконати лише у випадку початкового розподілу Флорі, а для інших початкових ММР класична теорія не в змозі дати точного методу розрахунку. З огляду на експериментальні переваги середньовагової і середньов'язкісної молекулярних мас, теоретичний опис змін цих параметрів залежно від форми початкового ММР становить значний інтерес для дослідників у галузі деструкції полімерів.

Для процесу статистичного зшивання макромолекул поперечними містками зміни середньовагової і середньочислової молекулярних мас описано цілком точними формулами, але опису змін середньов'язкісної молекулярної маси класична теорія не дає. Тим часом, зважаючи на зручність експериментального вимірювання середньов'язкісної молекулярної маси, її залежність від числа зшивок макромолекул становить значний практичний інтерес. Ще одним важливим параметром для хімії зшитих полімерів є вміст гель-фракції. Завдяки виключній експериментальній простоті, метод золь-гель аналізу широко застосовується до визначення глибини зшивання полімерів. Разом з тим, відоме рівняння Чарлзбі-Піннера стосується тільки початкового розподілу Флорі, а на інший випадок класична теорія пропонує громіздкі таблиці, і то лише для кількох початкових ММР. Саме тому вивчення закономірностей кінетики накопичення гелю в процесі зшивання макромолекул з урахуванням форми початкового ММР становить значний практичний інтерес для багатьох дослідників у галузі старіння і стабілізації полімерів, модифікації і реакційної переробки полімерів тощо.

У випадку одночасного перебігу процесів деструкції і зшивання (що дуже часто зустрічається в дослідницькій практиці) зміни середньочислової ММ відображають лише різницю кількості зшивок і розривів, тоді як абсолютні значення

цих величин залишаються невідомими. З огляду на це необхідно додатково залучити дані експериментального вимірювання середніх молекулярних мас вищих порядків - середньовагової і z-середньої, однак теоретична база подібних розрахунків ненадійна, оскільки містить серйозні спрощення і оперує тільки із специфічним початковим ММР - розподілом Флорі. Огляд наукової літератури з теорії деструкції і зшивання макромолекул показує, що традиційні методи комбінаторики та інтегрального числення практично вичерпали свої можливості щодо даної проблеми. З іншого боку, значними потенційними можливостями для опису змін ММР і його середніх параметрів у процесі одночасного зшивання і деструкції макромолекул володіє метод комп'ютерного моделювання. Разом з тим, подібні обчислення потребують значних витрат комп'ютерного часу і до останнього часу не знайшли поширення в теорії деструкції і зшивання макромолекул. Виходом з такої ситуації є лише розробка нових ефективних алгоритмів комп'ютерного моделювання і пошук на цій основі загальних закономірностей змін середніх молекулярних мас з урахуванням форми початкового ММР. Встановлені таким шляхом кількісні співвідношення в подальшому можуть бути використані в експериментальних дослідженнях з деградації полімерів.

### **Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами**

Дисертаційна робота виконувалась у відповідності з планами науково-дослідних робіт кафедри хімії Прикарпатського університету імені Василя Стефаника в рамках теми 6/96 "Зміни фізико-хімічних і молекулярно-масових характеристик в процесі модифікації полімерів" згідно затвердженого тематичного плану головного управління науки Міністерства освіти України від 10 лютого 1996 року та лабораторії нафтохімічного синтезу Чернівецького держуніверситету імені Юрія Федьковича (тема 2.9.3 "Дослідження рідиннофазного окиснення високомолекулярних вуглеводнів і смол пірролізу", № держреєстрації 0186006705).

**Мета дослідження:** На основі нових розрахункових методів встановити кількісні закономірності змін молекулярно-

масового розподілу і його середніх параметрів в процесах деструкції і зшивання макромолекул. Співставити отримані теоретичні результати з експериментальними даними.

#### **Основні задачі дослідження:**

- Розробити алгоритми і перевірити достовірність машинних моделей змін молекулярно-масового розподілу в процесах деструкції і зшивання макромолекул;
- Встановити точні кількісні закономірності змін середньов'язкісної та середньовагової молекулярних мас в процесах статистичної деструкції полімерів залежно від форми початкового ММР;
- Розробити і випробувати метод розрахунку глибини деструкції полімеру за змінами середньовагової молекулярної маси і характеристичної в'язкості з урахуванням форми початкового ММР;
- Встановити точні кількісні закономірності змін середньов'язкісної молекулярної маси і вмісту гел-фракції в процесі поперечного зшивання макромолекул залежно від форми початкового молекулярно-масового розподілу;
- Розробити і випробувати метод розрахунку густини зшивання полімеру за вмістом гелю з урахуванням форми початкового ММР;
- Встановити точні кількісні закономірності змін середньовагової молекулярної маси в процесі одночасного зшивання і деструкції макромолекул залежно від співвідношення кількості розривів і зшивок макромолекул;
- Розробити і випробувати методи визначення густини зшивання і деструкції полімеру в умовах одночасного перебігу цих процесів.

#### **Наукова новизна одержаних результатів:**

- Теоретично досліджено зміни середньовагової та середньов'язкісної молекулярних мас у процесі статистичної деструкції макромолекул залежно від форми початкового молекулярно-масового розподілу.
- Розроблено новий метод до опису процесу одночасного зшивання і деструкції макромолекул. Досліджено зміни ММР і

середньовагової молекулярної маси в процесі одночасного зшивання і деструкції залежно від співвідношення кількості розривів і зшивок макромолекул.

- Теоретично досліджено зміни середньов'язкісної молекулярної маси в процесі поперечного зшивання макромолекул до точки гелю для різних початкових ММР. Встановлено, що зміни середньов'язкісної молекулярної маси в процесі зшивання макромолекул до початку утворення гелю не залежать від форми молекулярно-масового розподілу, подібно до середньовагової молекулярної маси.

### **Практичне значення одержаних результатів:**

Знайдено кількісні співвідношення, які з високою точністю описують зміни середньов'язкісної і середньовагової молекулярних мас в процесі статистичної деструкції макромолекул. Виконано кількісну оцінку точності визначення індекса деструкції за змінами середніх молекулярних мас різного рівня і характеристичної в'язкості, знайдено умови, при яких похибка має мінімальне значення. Виведено прості наближені формули, які дозволяють з прийнятною точністю розрахувати глибину деструкції за змінами середньовагової молекулярної маси та характеристичної в'язкості. Отримані співвідношення підтверджено прямими експериментальними даними. Запропоновано новий показник глибини деструкції полімеру, рівний логарифму відношення значень середньочислової молекулярної маси до і після деструкції, показано його переваги перед існуючими узагальненими параметрами.

Виведено рівняння, яке описує зміни середньов'язкісної молекулярної маси в процесі поперечного зшивання макромолекул до точки гелю з урахуванням величини  $MX$ -експонента  $a$ .

Знайдено прості рівняння до опису кінетики накопичення гелю в процесі поперечного зшивання полімерів з початковими розподілами типу Шульца-Цімма та логарифмічно-нормального типу. Запропоновано і експериментально підтверджено новий метод лінеаризції даних золь-гель аналізу.

Показано, що метод Монте-Карло на даний час є найбільш інформативним методом дослідження змін ММР в процесі одночасного зшивання і деструкції макромолекул. Цей метод має

можливість обійти затруднення, які не вдається подолати методами комбінаторики та інтегрального числення, використаними у класичній теорії деструкції і зшивання макромолекул.

Знайдено кількісні закономірності змін середньовагової молекулярної мас в процесі одночасного зшивання і деструкції макромолекул при різних співвідношеннях зшивок і розривів.

Розроблено і апробовано на практиці метод визначення числа зшивок і розривів у полімері шляхом моделювання повного молекулярно-масового розподілу і порівняння його з даними експерименту. Методом машинного моделювання визначено співвідношення швидкостей деструкції і зшивання в процесі рідиннофазного окиснення низькомолекулярного поліетилену, що дало змогу підібрати оптимальні умови окиснення і спрямувати вказаний процес в бік переважної деструкції полімерних молекул. Встановлено можливість практичного застосування окисованого низькомолекулярного поліетилену в якості основи мастильно-охолоджувального технологічного середовища для металообробних верстатів.

**Особистий внесок здобувача** в розробку наукових результатів: сформульовано мету і поставлено конкретні задачі дослідження; розвинуто існуючу теоретичну базу і розроблено концепцію пошуку з використанням нових машинно-орієнтованих підходів; безпосередньо розроблено алгоритми і програми, виконано машинні і лабораторні експерименти, обробку, інтерпретацію та оцінку точності отриманих результатів.

#### **Апробація роботи**

Результати досліджень оприлюднено на наступних конференціях:

VI Республіканська конференція з високомолекулярних сполук, Київ, 1988; VIII Всесоюзна конференція з старіння і стабілізації полімерів, Душанбе, 1989; Всесоюзна конференція з теоретичної і прикладної радіаційної хімії, Обнінськ, 1990; VII Республіканська конференція з високомолекулярних сполук, Рубіжне, 1991; VIII конференція з поверхнево-активних речовин, Білгород, 1992; Всеукраїнська наукова конференція із застосування обчислювальної техніки, математичного моделювання та математичних методів у наукових дослідженнях,

Львів, 1994; VIII Українська конференція з високомолекулярних сполук, Київ, 1996.

**Публікації.** Основний зміст роботи відображають 23 статті, з яких 18 - одноосібних.

### **Структура і об'єм дисертації.**

Дисертація містить вступ, чотири розділи, висновки, експериментальну частину, список цитованої літератури та додатки. У першому розділі розглянуто загальні відомості про молекулярно-масовий розподіл полімеру. Другий, третій і четвертий розділи присвячені опису змін молекулярно-масового розподілу в таких процесах: деструкції макромолекул, зшивання макромолекул, одночасного зшивання і деструкції макромолекул, відповідно. Структура всіх трьох розділів однакова: спочатку розглянуто класичну теорію і методи визначення інтенсивності відповідного процесу, наведено огляд робіт з машинного моделювання в даній області, а далі викладено результати власних досліджень. При цьому конкретним теоретичним і експериментальним результатам передують детальний розгляд алгоритмів моделювання досліджуваних процесів і ретельна верифікація створених машинних моделей. В експериментальній частині описано технічні деталі машинних обчислень, параметри початкових ММР, методику визначення молекулярно-масового розподілу і техніку експериментів з окиснення низькомолекулярного поліетилену. Додатки містять тексти програм і допоміжні таблиці.

Дисертація містить 261 сторінку друкованого тексту, в тому числі 15 таблиць (7,5 стор.), 80 малюнків (48 стор.), список використаних джерел з 235 найменувань (30 стор.) та 5 додатків (17 стор.).

## ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ.

МОЛЕКУЛЯРНО-МАСОВИЙ РОЗПОДІЛ  
В ПРОЦЕСАХ ДЕСТРУКЦІЇ МАКРОМОЛЕКУЛ

Розгляд класичної теорії деструкції макромолекул та її сучасних модифікацій показує, що традиційні інтегродиференційні методи мають ряд обмежень і подальшого розвитку теорії можна досягти лише чисельними методами із застосуванням потужної комп'ютерної техніки. З експериментальної точки зору найбільш зручним є визначення глибини деструкції за змінами середньовагової та середньов'язкісної молекулярних мас, однак через обмеженість класичної теорії на даний час вони використовуються дослідниками лише у випадку початкового розподілу Флорі. З іншого боку, серед багатьох робіт з комп'ютерного моделювання деструкції макромолекул практично немає таких, які б ставили на меті поглиблення і уточнення загальної теорії деструкції, зокрема, щодо опису змін середніх молекулярних мас вищих порядків.

З класичної теорії відоме узагальнене рівняння, яке пов'язує величину середньовагового ступеня полімеризації з густиною розривів. Розглянуто можливість практичного застосування вказаного рівняння до двох часто вживаних типів ММР: розподілу Шульца та логарифмічно-нормального розподілу. Як виявилось, розрахунок на достатню глибину можна виконати лише для вузьких розподілів Шульца, які нечасто зустрічаються серед реальних полімерів. Для широких розподілів Шульца інтервал існування розв'язків доволі обмежений, а для початкових ММР логарифмічно-нормального типу вказане рівняння взагалі непридатне. З огляду на це єдиним надійним методом для прогнозування змін середніх молекулярних мас в процесі деструкції є метод комп'ютерного моделювання, який придатний до будь-яких початкових ММР і не має обмежень по глибині деструкції.

В даній роботі проведено повний цикл створення машинної моделі деструкції полімерів: розроблено алгоритм, виконано відладку і тестування програми. Створена програма базується на методі Монте-Карло і використовує стандартну підпрограму, яка генерує випадкові числа. Вхідними даними для моделювання є

початковий молекулярно-масовий розподіл полімеру та індекс деструкції, якого потрібно досягти. Кінцевим результатом роботи програми є ММР деградованого полімеру, з якого можна вирахувати середні молекулярні маси всіх порядків, характеристичну в'язкість та інші середні параметри. Є також можливість роздрукувати кінцевий розподіл в шкалі часу утримування конкретного гелю-хроматографа для порівняння з експериментальними даними. На відміну від чисто математичних моделей, комп'ютер виконує операції послідовно над окремими макромолекулами і тому вірніше буде назвати подібну процедуру імітацією реальних процесів у полімері. Модельність такого підходу полягає лише у значно меншій (на 14-18 порядків) кількості макромолекул порівняно з реальним полімерним зразком.

Для виконання процедури розриву спочатку проводиться вибір випадкового значення ступеня полімеризації макромолекули, яка бере участь в даному акті розриву, після чого вказана молекула випадковим чином ділиться на два фрагменти і програма вносить відповідні зміни в біжучий молекулярно-масовий розподіл. Вказана сукупність дій повторюється багато разів, поки не буде досягнуто попередньо встановлене значення ступеня деструкції. Випадкові числа генеруються зовнішньою підпрограмою, яка є складовою частиною мови програмування. Випадкові величини повинні мати певну густину розподілу імовірності, яка визначається механізмом елементарного акту розриву, і тому програма відповідним чином трансформує первинні випадкові числа. Під час вибору макромолекули для розриву густина випадкових чисел повиння відображати біжучий ММР. Для формування дискретної випадкової величини з потрібною густиною імовірності використовується т.зв. метод зворотніх функцій. З іншого боку, під час вибору місця розриву вздовж макромолекули густина імовірності випадкових чисел розподілена рівномірно, оскільки всі ланки полімерного ланцюга мають однакову імовірність бути розірваними. Створені програмні засоби пройшли ретельну перевірку і виявили повну адекватність досліджуваному процесу статистичної деструкції макромолекул.

За допомогою створеної моделі отримано точні залежності середньовагової та середньов'язкісної молекулярних мас від

ступеня деструкції для початкових ММР типу Шульца-Цімма. Щоб надати результатам моделювання більш зручного і компактного вигляду, їх описано певними емпіричними рівняннями. За основу методу опису взято кількісні відмінності між біжучим ММР і розподілом Флорі, а також застосовано новий показник глибини деструкції.

В дослідженнях з деструкції полімерів поряд з абсолютним числом розривів використовується нормований показник - індекс деструкції **DI**, який відображає відносні зміни молекулярної маси і тим самим дає змогу порівнювати глибину деструкції полімерів з різними початковими молекулярними масами. За своїм змістом він дорівнює відношенню числа розривів  $N_s$  до початкового числа макромолекул  $N_0$ :

$$DI = M_n/M_{n0} - 1 = N_s/N_0. \quad (1)$$

На жаль, у цього зручного параметра відсутня властивість адитивності. Для створення узагальненого показника, який характеризує глибину деструкції незалежно від початкової молекулярної маси і водночас має властивість адитивності, пропонується використовувати число розривів полімерного ланцюга, нормоване на поточне число молекул. Запропоновано назву новому показнику **ступінь деструкції, DD** (Degradation Degree). Отже

$$DD = \sum_{N=N_0}^{N_1-1} \frac{1}{N}$$

де  $N_0$  і  $N_1$  - відповідно початкове і кінцеве число макромолекул. Для великих чисел  $N$  буде правомірним замінити суму на інтеграл:

$$\sum_{N_1}^{N_2} \frac{1}{N} = \int_{N_1}^{N_2} \left( \frac{1}{N} \right) dN = \ln N_2 - \ln N_1$$

Звідси можна записати:

$$DD = \ln (N_1/N_0) = \ln (M_{n0}/M_{n1}) \quad (2)$$

і відповідно

$$M_{n1} = M_{n0} \cdot \exp(-DD).$$

В залежності від мети дослідження можна застосовувати різні показники глибини деструкції. Для кількісної характеристики виходу розривів зручно використовувати абсолютне число розривів  $N_s$  або концентрацію розривів  $N_s/m$ ,

де  $m$  - маса зразка. У випадку опису деструктивних змін ММР полімеру більш доцільним буде використання відносних безрозмірних показників - індекса деструкції  $DI$  і ступеня деструкції  $DD$ . Перевагу якомусь з них можна надавати з міркувань спрощення математичних виразів. Взаємозв'язок між вказаними параметрами легко здійснюється за формулами (1) та (2).

Використовуючи різницю між показниками полідисперсності початкового і біжучого ММР в якості робочого параметра для опису, отримано порівняно нескладні рівняння взаємозв'язку між ступенем деструкції  $DD$  і середніми молекулярними масами для початкових ММР типу Шульца-Цімма:

- **початковий показник полідисперсності від 1 до 1,4:**

$$\ln M_w = \ln M_{w_0} - DD + \ln(2 - (2 - P_{w_0}) \cdot \exp(-0,9 \cdot DD - 0,28 \cdot DD^2)) \quad (3)$$

$$\ln M_v = \ln M_{n_0} - DD + \ln(P_F - (P_F - P_0) \cdot \exp(-0,9 \cdot DD - 0,28 \cdot DD^2))$$

- **початковий показник полідисперсності від 1,4 до 2 :**

$$\ln M_w = \ln M_{w_0} - DD + \ln(2 - (2 - P_{w_0}) \cdot \exp(-1,2 \cdot DD))$$

$$\ln M_v = \ln M_{n_0} - DD + \ln(P_F - (P_F - P_0) \cdot \exp(-1,2 \cdot DD))$$

- **початковий показник полідисперсності від 2 до 10 :**

$$\ln M_w = \ln M_{w_0} - DD + \ln(2 + \exp(\ln(P_{w_0} - 2) - 1,43 \cdot DD - (S_0 - 1,43)(1 - \exp(-SS \cdot DD))/SS)) \quad (4)$$

$$\ln M_v = \ln M_{v_0} - DD + \ln(P_F + \exp(\ln(P_0 - P_F) - 1,43 \cdot DD - (S_0 - 1,43)(1 - \exp(-SS \cdot DD))/SS))$$

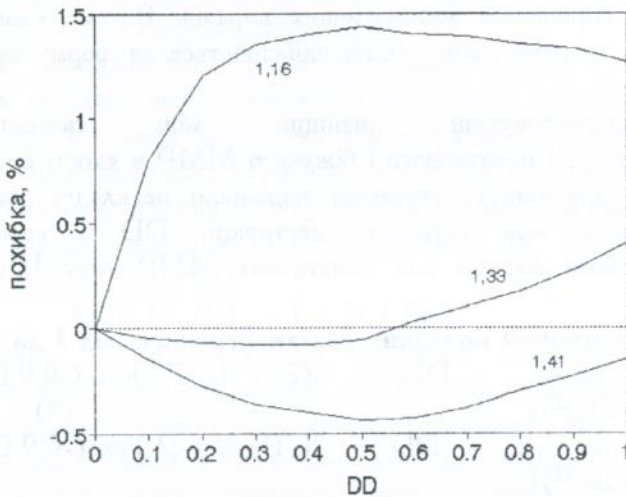
$$\text{де } S_0 = 0,33 + 0,557 \cdot P_{w_0} ;$$

$$SS = 1,962 + 0,9428 \cdot \ln(P_{w_0} - 1).$$

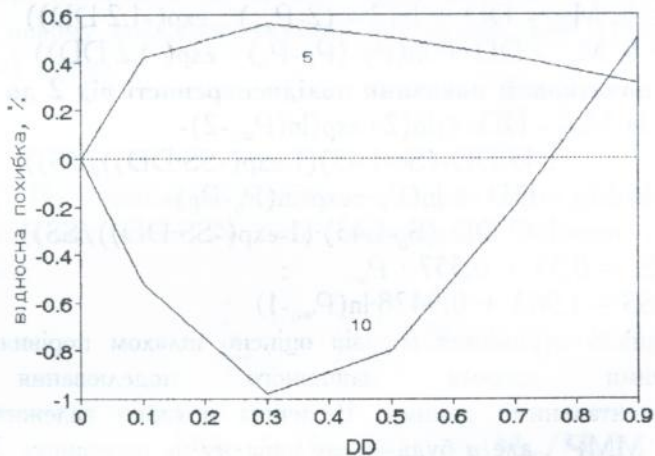
Точність отриманих виразів оцінено шляхом порівняння з первинними даними машинного моделювання та експериментальними даними. Величина похибки залежить від ширини ММР, але в будь-якому випадку не перевищує 2,5 % - див. рис.1.

З огляду на те, що метою роботи є створення нових надійних методів для визначення глибини деструкції полімеру, проведено порівняння точності визначення глибини деструкції за змінами різних молекулярно-масових характеристик: середньочислової і середньовагової молекулярних мас, а також характеристичної в'язкості полімеру. Ці величини вимірюються

різними методами і відповідно різняться за величиною похибки вимірювання. Точність опосередкованого визначення індекса деструкції оцінено з використанням математичних положень теорії похибок і числових даних математичного моделювання.



а



б

Рис.1. Відносна похибка розрахунку середньомолекулярної маси за формулами (3) - рис.(а) і (4) - рис.(б). Показники полідисперсності вказано цифрами біля кривих.

Похибка визначення індекса деструкції за вимірами середньочислової молекулярної маси дорівнює:

$$\varepsilon DI = \varepsilon M_n \cdot 2(DI+2)/DI$$

З наведеного рівняння слідує, що на ранніх етапах похибка визначення ступеня деструкції буде вищою, ніж на більш глибоких стадіях. У випадку середньовагової ММ похибка визначення індексу деструкції залежить не тільки від глибини деструкції а також і від форми початкового ММР. Для початкового розподілу Флорі, полідисперсність якого не змінюється під час деструкції, отримано аналогічний вираз:

$$\varepsilon DI = \varepsilon M_w \cdot 2(DI+2)/DI$$

Оскільки відносні похибки вимірювання  $M_n$  і  $M_w$  приблизно рівні між собою, то і точність визначення глибини деструкції за цими параметрами буде приблизно однаковою. При вимірюванні середніх молекулярних мас методом ГПХ слід все ж-таки надати перевагу більш точним даним середньовагової молекулярної маси, оскільки в цьому випадку менший вплив справляють низькомолекулярні домішки і розмивання хвоста ММР.

Разом з тим, похибки розрахунків за даними  $M_n$  і  $M_w$  суттєво відрізняються між собою у випадку початкового розподілу, відмінного від розподілу Флорі. Деструкція полімеру з широким молекулярно-масовим розподілом супроводжується різким зменшенням показника полідисперсності, що означає більш круте падіння середньовагової молекулярної маси і, відповідно, більш точне визначення  $DI$  за її змінами - див.рис.2. Наведені графіки можуть бути безпосередньо застосовані для оцінювання похибки розрахунку глибини деструкції з даних середньовагової молекулярної маси в широкому діапазоні значень індекса деструкції і показника полідисперсності початкового ММР. Під час виконання вказаних розрахунків первинна експериментальна похибка вимірювання  $M_w$  приймалась рівною 5%. У випадку іншого значення експериментальної похибки вимірювання середньовагової молекулярної маси слід внести пропорційні корективи в шкалу вертикальної осі рисунка 2 .

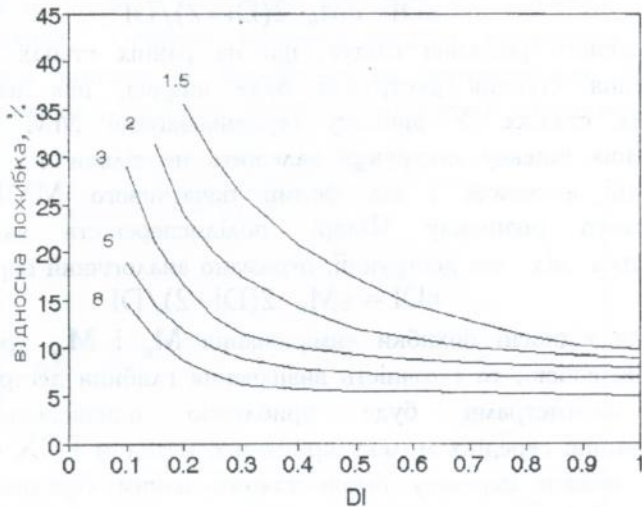


Рис.2. Вплив показника полідисперсності початкового ММР (цифри біля кривих) на відносну похибку визначення індекса деструкції за змінами середньовагової молекулярної маси.

Характеристична в'язкість полімеру становить особливий інтерес в якості експериментально вимірюваного параметра для визначення глибини деструкції завдяки простому і надійному методу вимірювання. Похибку визначення індекса деструкції за змінами характеристичної в'язкості показано на рис.3. Первинна експериментальна похибка вимірювання характеристичної в'язкості приймалась рівною 2 %. Як бачимо, в цьому випадку точність визначення глибини деструкції залежить і від ширини початкового ММР, і від величини  $MX$ -параметра  $a$ . При значеннях параметра  $a$ , близьких до одиниці, відносна похибка визначення глибини деструкції має меншу величину, ніж у випадку визначення за змінами середньовагової молекулярної маси.

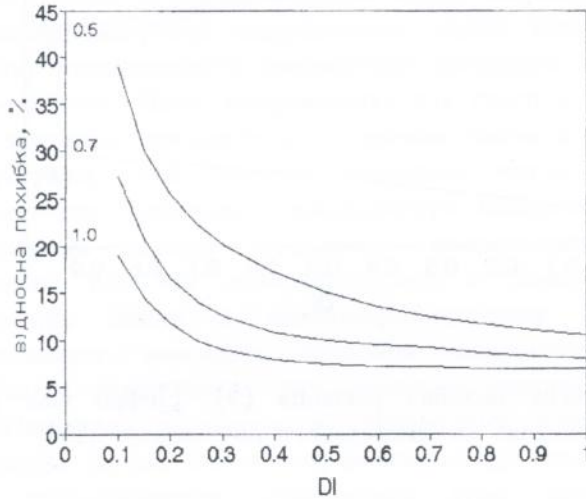
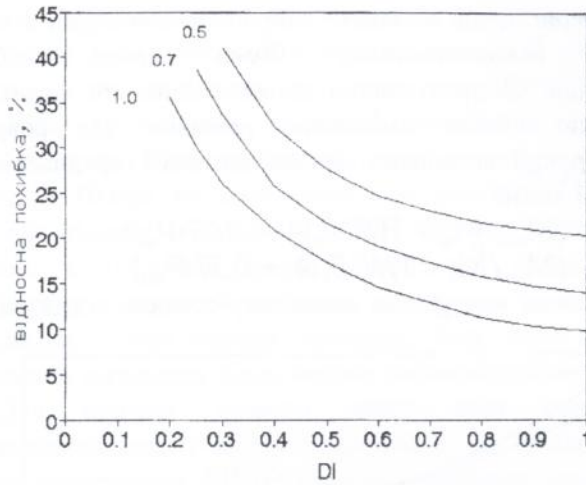


Рис.3. Відносна похибка визначення індекса деструкції за змінами характеристичної в'язкості для ММР з початковими показниками полідисперсності 1,5 (а) і 5 (б). Величини МХ-параметра  $\alpha$  вказано цифрами біля кривих.

З огляду на те, що відносна похибка опосередкованого визначення індекса деструкції становить помітну величину внаслідок неточності первинних вимірів середніх молекулярних

мас і характеристичної в'язкості, запропоновано поряд з точними рівняннями використовувати більш прості наближені співвідношення. З урахуванням даних машинного моделювання запропоновано просте наближене рівняння для розрахунку індекса деструкції за змінами середньовагової і середньов'язкісної молекулярної маси:

$$DI = (M_{w0}/M_w - 1)/(-0,14 + 0,57 \cdot P_{w0}) \quad (5)$$

$$DI = (M_{v0}/M_v - 1)/(-0,14 + 0,57 \cdot P_{w0})$$

Вказане рівняння має цілком задовільну точність - див.рис.4.

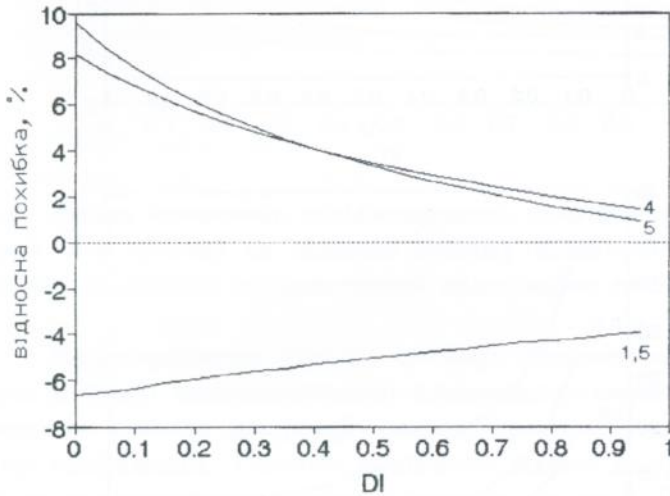


Рис.4. Відносна похибка рівняння (5). Цифри біля кривих означають показник полідисперсності початкового ММР

## МОЛЕКУЛЯРНО-МАСОВИЙ РОЗПОДІЛ В ПРОЦЕСАХ ЗШИВАННЯ МАКРОМОЛЕКУЛ ПОПЕРЕЧНИМИ МІСТКАМИ

З класичної теорії відомі точні рівняння, які описують зміни середньочислової, середньовагової та z-середньої молекулярних мас в процесі поперечного зшивання макромолекул. Разом з тим, зміни середньов'язкісної молекулярної маси в класичній теорії не описано. Серед експериментальних методів визначення глибини зшивання

полімеру найбільш часто застосовується метод золь-гель аналізу. Цей метод доволі простий в експериментальній реалізації, однак складає певні труднощі на етапі інтерпретації результатів. Безумовно достовірний і точний розрахунок числа зшивок у полімері може бути зроблений лише для випадку початкового розподілу Флорі за допомогою т.зв. рівняння Чарзбі-Піннера. Ще для кількох початкових ММР кінетику накопичення гелю описано в табличній формі. Наведений огляд застосування комп'ютерних моделей свідчить, що вони є потужним засобом досліджень у хімії зшитих полімерів, хоча лише рідкісні роботи присвячені загальним теоретичним закономірностям.

Для пошуку точного опису змін середньов'язкісної молекулярної маси і вмісту гель-фракції від глибини зшивання і форми початкового ММР створено машинну модель зшивання макромолекул. В цілому алгоритм моделі зшивання подібний до алгоритму деструкції макромолекул, однак замість процедури розриву макромолекули виконується процедура зшивання двох макромолекул. Вибір макромолекул для участі в елементарному акті зшивання виконується випадковим чином з використанням підпрограми, яка генерує випадкові числа. У випадку статистичного зшивання макромолекул поперечними мітками підпрограма вибору випадкової макромолекули повністю ідентична тій, яка використовується в моделі статистичної деструкції. Зміни в молекулярно-масовому розподілі, які відбуваються внаслідок зшивання макромолекул, виконує спеціальна підпрограма, яка оперує з інтегральним масовим ММР. Однак, на відміну від підпрограми деструкції, вказана процедура не має можливості повної імітації реального процесу. Під час зшивання утворюється дуже широкий спектр макромолекул збільшеної ваги. Ступінь полімеризації деяких з них перевищує  $x_{\max}$  - найбільший ступінь полімеризації в масиві чисел, що описують ММР. В такому випадку розглядуваний алгоритм відступає від реальності і вважає, що ступінь полімеризації зшитої макромолекули дорівнює  $x_{\max}$ . Таке припущення призводить до деякого відхилення від дійсної картини змін ММР. Для зменшення спотворень форми ММР необхідно вибирати якомога більше значення  $x_{\max}$  (в межах, які допускає об'єм оперативної пам'яті обчислювальної машини). Масову частку макромолекул із ступенем полімеризації  $x_{\max}$

прийнято за вміст гелю. Перевірка показала, що зміни середньовагової молекулярної маси і кінетика накопичення гелю точно відповідають передбаченням класичної теорії, що підтверджує достовірність створеної моделі зшивання макромолекул.

За допомогою створеної машинної моделі встановлено точні залежності середньов'язкісної молекулярної маси від коефіцієнта зшивання полімеру. Показано, що зміни середньов'язкісної молекулярної маси не залежать від ширини початкового ММР і можуть бути описані наступним рівнянням:

$$\ln(M_v/M_{vo}) = (0,44 \cdot (1-a) - 1) \cdot \ln(1-\delta) - 0,2 \cdot (1-a) \cdot (\ln(1-\delta))^2 / 2$$

де **a** - показник степеня рівняння Марка-Хаувінка. Точність такого опису становить 1,5 %. Оскільки величина параметра **a** дещо змінюється при розгалуженні макромолекул, знайдене рівняння є першим наближенням для опису змін середньов'язкісної молекулярної маси в процесі зшивання макромолекул.

Знайдено прості рівняння, які описують зміни вмісту золю у полімері залежно від коефіцієнта зшивання. Для початкових ММР типу Шульца-Цімма виявлено наступну логарифмічну залежність:

$$\ln s = - K \cdot \ln \delta ,$$

де коефіцієнт **K** залежить від показника полідисперсності початкового ММР - див. рис.5 Таким чином, для лінеаризації експериментальних даних золь-гель аналізу рекомендовано застосовувати логарифмічні координати, що дозволяє з високою точністю визначати дозу утворення гелю.

У випадку початкових ММР логарифмічно-нормального типу більш придатною є побудова даних золь-гель аналізу в координатах: логарифм золь-фракції відносно кореня квадратного з коефіцієнта зшивання (див. рис.6) і, відповідно, справедливим буде таке рівняння

$$\ln s = - K \cdot \sqrt{\delta}$$

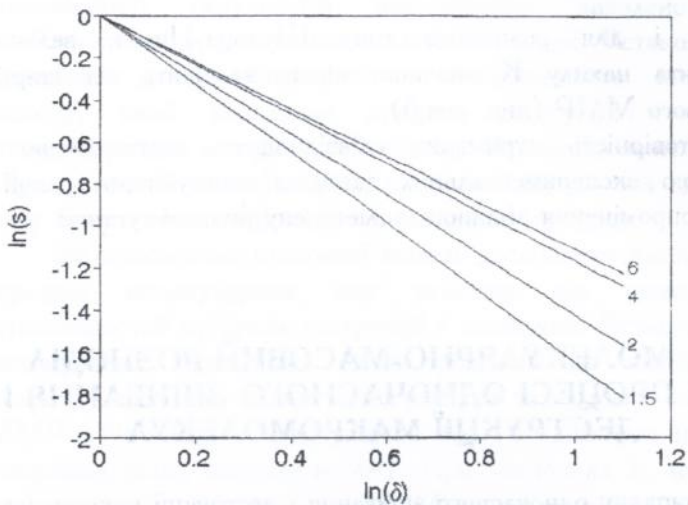


Рис.5. Залежність вмісту золю від коефіцієнта зшивання в логарифмічних координатах. Показник полідисперсності початкового ММР типу Шульца-Цімма вказано цифрами.

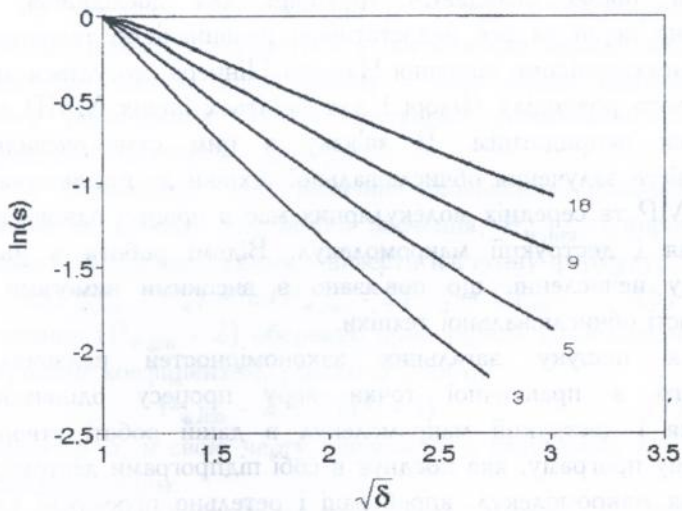


Рис.6. Залежність логарифма вмісту золю від кореня квадратного з коефіцієнта зшивання. Цифрами вказано показник полідисперсності початкового ММР логарифмічно-нормального типу.

Як і для розподілів типу Шульца-Цімма, величина коефіцієнта нахилу  $K$  значною мірою залежить від ширини початкового ММР (див. рис.6).

Достовірність отриманих співвідношень підтверджено за допомогою експериментальних даних з вмісту гель-фракції в процесі опромінення лінійного поліетилену низької густини.

## МОЛЕКУЛЯРНО-МАСОВИЙ РОЗПОДІЛ В ПРОЦЕСІ ОДНОЧАСНОГО ЗШИВАННЯ І ДЕСТРУКЦІЇ МАКРОМОЛЕКУЛ

У випадку одночасного зшивання і деструкції макромолекул математичні методи класичної теорії стикаються з серйозними ускладненнями і для їх подолання доводиться розглядати вказані процеси як послідовні. Експериментальні виміри інтенсивності зшивання макромолекул за наявності деструкції полімерних ланцюгів також складають труднощі для дослідників, що зумовлено перш за все недостатньою розвиненістю теоретичної бази. Загальновідоме рівняння Чарлзбі-Піннера стосується лише початкового розподілу Флорі і для багатьох інших ММР воно виявилось непридатним. В зв'язку з цим стає очевидною необхідність залучення обчислювальної техніки до прогнозування змін ММР та середніх молекулярних мас в процесі одночасного зшивання і деструкції макромолекул. Відомі роботи в цьому напрямку нечисленні, що пов'язано з високими вимогами до потужності обчислювальної техніки.

Для пошуку загальних закономірностей надзвичайно важливого з практичної точки зору процесу одночасного зшивання і деструкції макромолекул в даній роботі створено спеціальну програму, яка поєднує в собі підпрограми деструкції і зшивання макромолекул, апробовані і ретельно перевірені (див. вище). Обидві підпрограми виконуються циклічно одна за одною з невеликим числом повторень, завдяки чому комп'ютерна модель імітує одночасний перебіг процесів деструкції і зшивання. Співвідношення швидкостей вказаних процесів регулюється числом повторень відповідних підпрограм. На етапі перевірки

достовірності результатів моделювання виявлено суттєві розбіжності з передбаченнями класичної теорії. Встановлено, що причиною цих розбіжностей є неадекватність теоретичного підходу, який розглядає процеси деструкції і зшивання послідовно один за одним. На відміну від послідовного розгляду, в комп'ютерній моделі вказані процеси відбуваються одночасно і тому більш точно відповідають реальному процесу.

За допомогою створеної моделі досліджено зміни ММР і середніх молекулярних мас залежно від співвідношення інтенсивностей процесів деструкції і зшивання. Встановлено, що максимальне відношення числа розривів до числа зшивок макромолекул, при якому спостерігається неперервне розширення ММР в бік високих молекулярних мас і зберігається можливість утворення гелю, становить:  $\lambda=1$ . При значеннях  $\lambda$ , менших від одиниці, зміни середньовагової ММ описує наступна формула:

$$M_w/M_{w0} = (1 - CI_{\text{eff}}/0,25) \cdot S,$$

де коефіцієнт  $S$  залежить від співвідношення розривів і зшивок  $\lambda$ :

$$S = 1/(1 - \lambda).$$

У випадку переважаючої деструкції молекулярно-масовий розподіл полімеру зсувається в бік низьких молекулярних мас і одночасно змінює свою форму - стає більш широким. При цьому розширення ММР поступово уповільнюється і його форма стабілізується - див. рис.7.

Виявилось, що величина показника полідисперсності прямує до певного постійного значення,  $P_{w,\text{lim}}$ . Скориставшись такою особливістю, вдалося вивести наступну формулу:

$$\ln(P_{w,\text{lim}} - P_w) = \ln(P_{w,\text{lim}} - 2) - S \cdot CI_{\text{abs}}. \quad (6)$$

Величина  $(P_{w,\text{lim}} - 2)$  обернено пропорційна до величини  $(\lambda-1,3)$  з кутовим коефіцієнтом, рівним 3, тобто:

$$P_{w,\text{lim}} - 2 = 3/(\lambda - 1) \quad (7)$$

Параметр  $S$ , в свою чергу пов'язаний з величиною  $\lambda$  наступним співвідношенням:

$$S = 4,2 \cdot \ln(\lambda/1,3) \quad (8)$$

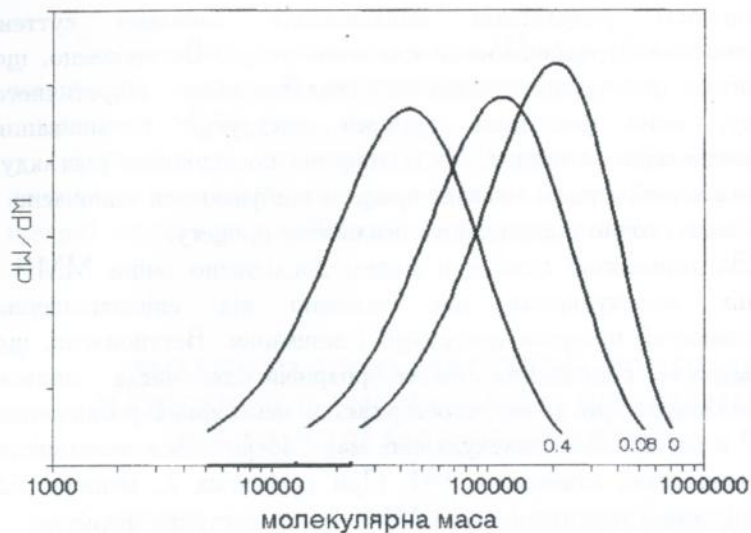
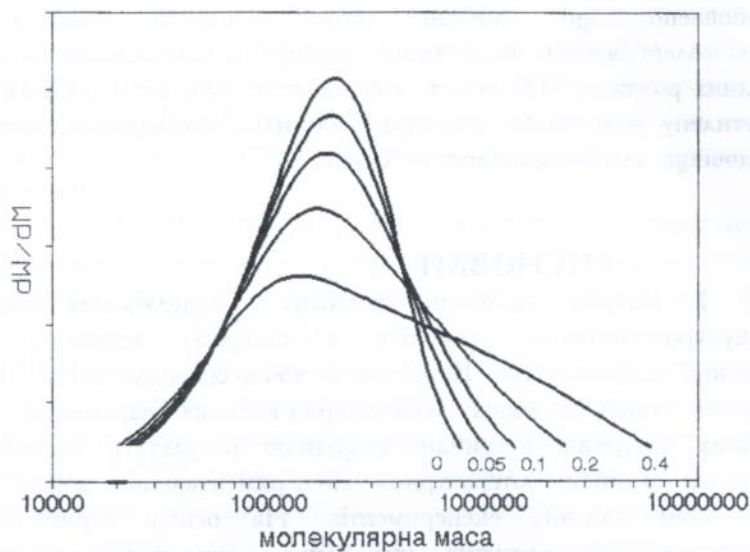


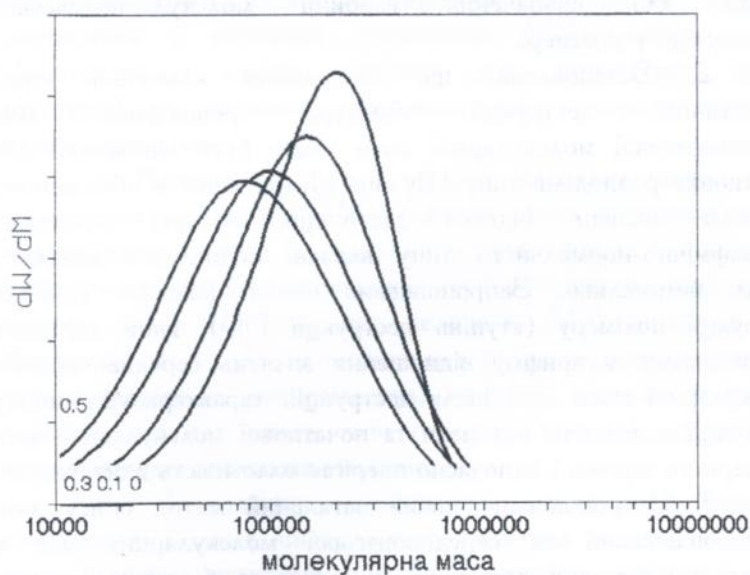
Рис.7. Зміни ММР під час зшивання і деструкції макромолекул при  $\lambda=10$ . Початковий розподіл Флорі. Цифрами вказано значення  $CI_{abs}$ .

Таким чином, рівняння (6), (7) та (8) в сукупності описують зміни середньовагової ММ за умови, що кількість розривів переважає число зшивок макромолекул.

Зміни молекулярно-масового розподілу значною мірою залежать від співвідношення зшивок і розривів,  $\lambda$  - див. рис.7 і 8. З огляду на високу чутливість форми ММР до величини  $\lambda$ , в даній роботі запропоновано новий метод до визначення співвідношення числа розривів і зшивок у полімері шляхом моделювання змін повного молекулярно-масового розподілу і наступного порівняння з даними експериментального аналізу ММР. Метод застосовано для оптимізації процесу рідиннофазного окиснення низькомолекулярного поліетилену. З використанням нового методу визначено співвідношення швидкостей деструкції і зшивання при різних умовах експерименту, що дало можливість здійснити оптимізацію технологічних параметрів і спрямувати процес окиснення в бік переважної деструкції.



а.



б.

Рис.8. Зміни ММР під час зшивання і деструкції макромолекул при  $\lambda=1$  (а) і  $\lambda=4$  (б). Початковий розподіл Флорі. Цифрами вказано значення  $C_{1_{abs}}$ .

Встановлено, що омілені лугом продукти окиснення низькомолекулярного поліетилену зменшують поверхневий натяг у водних розчинах. На основі окисдованого низькомолекулярного поліетилену розроблено рецептуру мастильно-охолоджувального середовища для металообних верстатів.

## ВИСНОВКИ

1. Вперше здійснено кількісне моделювання змін молекулярно-масового розподілу в процесах зшивання і деструкції макромолекул. Встановлено точні співвідношення, які описують зміни середніх молекулярно-масових параметрів у вказаних процесах. Отримані теоретичні результати виявили повну відповідність літературним експериментальним даним і результатам власних експериментів. На основі отриманих теоретичних і експериментальних даних запропоновано нові методи для визначення глибини молекулярно-масових перетворень у полімері.

2. Встановлено, що в рамках класичної теорії статистичної деструкції полімерів розрахунок змін середньовагової молекулярної маси може бути виконаний для початкових розподілів типу Шульца-Цімма лише в обмеженому інтервалі значень індекса деструкції, а для розподілів логарифмічно-нормального типу вказані обчислення виконати взагалі неможливо. Запропоновано новий показник глибини деструкції полімеру (ступінь деструкції DD), який дорівнює натуральному логарифму відношення значень середньочислової молекулярної маси до і після деструкції, характеризує глибину деструкції незалежно від маси та початкової молекулярної маси полімерного зразка і одночасно зберігає властивість адитивності.

3. Запропоновано новий загальний метод опису змін середньов'язкісної та середньовагової молекулярних мас в процесі статистичної деструкції, в якому за базовий параметр обрано різницю між показником полідисперсності біжучого ММР і показником полідисперсності розподілу Флорі. Створено машинні моделі, які адекватно описують зміни молекулярно-масового розподілу полімеру і всіх його середніх параметрів у процесах деструкції і зшивання макромолекул незалежно від форми початкового ММР. Знайдено точні

рівняння, які пов'язують значення середньов'язкісної і середньовагової молекулярної маси зі ступенем деструкції. Величини кореляційних параметрів пов'язано з полідисперсністю початкового ММР за допомогою простих алгебраїчних виразів, що дозволяє представити отримані залежності в компактному вигляді.

4. Встановлено, що точність опосередкованого визначення глибини деструкції за змінами середньовагової та середньов'язкісної молекулярних мас залежить від форми початкового ММР. Для полімерів з широким початковим ММР виміри середньовагової молекулярної маси забезпечують більшу точність визначення глибини деструкції порівняно з вимірами змін середньочислової молекулярної маси, а для вузьких ММР спостерігається обернена залежність. У випадку визначення індекса деструкції за вимірами середньов'язкісної молекулярної маси більшої точності можна досягти, використовуючи зразки з широким початковим ММР і розчинники з високими значеннями МХ-параметра  $a$ . Запропоновано прості рівняння для розрахунку індекса деструкції за змінами середньовагової і середньов'язкісної молекулярних мас.

5. Встановлено, що в процесі зшивання макромолекул розраховані за даними ММР відносні зміни середньов'язкісної молекулярної маси не залежать від форми початкового молекулярно-масового розподілу. Знайдено вираз, який описує вказані зміни залежно від величини МХ-параметра  $a$ . Зважаючи на те, що величина параметра  $a$  дещо змінюється для розгалужених макромолекул, знайдено рівняння є першим наближенням для опису змін середньов'язкісної молекулярної маси в процесі зшивання макромолекул.

6. За даними машинного моделювання знайдено координати, в яких лінеаризується кінетика зменшення вмісту золю під час зшивання полімеру і вперше виведено прості рівняння, які описують залежність вмісту золю від коефіцієнта зшивання для полімерів з початковими ММР типу Шульца-Цімма та логарифмічно-нормального типу. Встановлено, що за наявності одночасного зшивання і деструкції макромолекул утворення гелю неможливе, якщо співвідношення числа розривів до числа зшивок становить величину, вищу від 1.

7. Досліджено зміни молекулярно-масового розподілу в процесі одночасного зшивання і деструкції макромолекул і показано, що форма ММР значною мірою залежить від співвідношення кількості зшивок і розривів. Запропоновано і застосовано на практиці новий метод визначення співвідношення зшивок і розривів, який ґрунтується на порівнянні модельного ММР з експериментальним молекулярно-масовим розподілом.

8. Знайдено точні рівняння для опису змін середньовагової молекулярної маси в процесі одночасного зшивання і деструкції макромолекул залежно від співвідношення зшивок і розривів. У випадку, коли вказане співвідношення менше від одиниці, середньовагова молекулярна маса зростає з прискоренням і сягає нескінченності у точці гелю. У випадку, коли деструкція макромолекул домінує, зростання середньовагової молекулярної маси поступово уповільнюється і показник полідисперсності полімеру прямує до певного постійного значення, яке залежить від співвідношення кількості зшивок і розривів. Використання знайдених кількісних залежностей дає можливість розрахувати число зшивок і розривів у полімері за вимірами середньовагової та середньочислової молекулярних мас.

**Основний зміст дисертації викладено в наступних публікаціях:**

1. Червинский К.А., Плужников В.А., Шийчук А.В. Кинетика накопления кислот в окисляющемся полиэтилене. //Нефтеперераб. и нефтехимия.- 1989.- Вып.36.- С.42-44.
2. Шийчук А.В., Червинский К.А. Изменение средних молекулярных масс низкомолекулярного полиэтилена при одновременном протекании процессов деструкции и сшивания макромолекул. //Укр.хим. журнал.- 1990.- Т.56.- N 11.- С1214-1217.
3. Шийчук А.В., Колесникова Д.В. Окисленный низкомолекулярный полиэтилен как смазочно-охлаждающий состав. //Химия и технол. топлив и масел.- 1991.- N 7.- С.5-6.

4. Шийчук А.В. Универсальный показатель глубины деструкции полимера. Логарифм отношения молекулярных масс. //Укр.хим.журнал.- 1991.- Т.57.- N 11.- С.1229-1232.
5. Шийчук А.В. Взаимосвязь молекулярной массы полимера со скоростью накопления продуктов его окисления. //Укр.хим.журнал.- 1992.- Т.58.- N 4.- С.347-351.
6. Шийчук А.В., Луцьяк В.С. Численная модель изменений молекулярно-массового распределения в ходе деструкции полимера. //Укр. хим.журнал.- 1993.- Т.59.- N 2.- С.216-220.
7. Шийчук А.В., Луцьяк В.С. Расчет изменений среднемассовой молекулярной массы при деструкции полимера. //Укр.хим.журнал.- 1993.- Т.59.- N 9.- С.1000-1003.
8. Шийчук А.В. Прямое определение числа разрывов по измерениям характеристической вязкости. //Укр.хим.журнал. 1994.- Т.60.- N 1.- С.106-108.
9. Шийчук А.В. Границы применимости степенной аппроксимации к расчету индекса деструкции по данным вискозиметрии //Укр.хим. журнал - 1994.- Т.60.- N.11.- С.18-20.
10. Shyichuk A.V. A Determination of Rates Ratio of Simultaneous Crosslinking and Scission from MWD Shape //Eur.Polym.J.- 1995.- V.31.- N.7.- P.631-634.
11. Shyichuk A.V. Degradation Index Calculation from Viscometry Data //J.Appl.Polym.Sci.- 1995.- V.57. P.1261-1262.
12. Shyichuk A.V. An Equation Correlating the Intrinsic Viscosity Changes with Degradation Degree // Ukr.Polym.J.- 1995.- V.4.- N1-2.- P.43-49.
13. Шийчук А.В. Точное уравнение для расчета индекса деструкции по изменениям характеристической вязкости в случае начального ММР рекомбинационного типа // Укр.хим.журнал - 1995.- Т.61.- N1.- С.64-67.
14. Шийчук А.В. Взаимосвязь характеристической вязкости и индекса деструкции в случае начального

- широкого ММР типа Шульца-Цимма. // Укр.хим.журнал - 1995.- Т.61.- N10. С.140-143.
15. Shyichuk A.V. Accurate Description of Intrinsic Viscosity Changes under Polymer Degradation. Narrow Schulz Distributions // J.Appl.Polym.Sci.- 1995.- V.58. P.2399-2403.
  16. Shyichuk A.V. Accurate Description of Intrinsic Viscosity Changes under Polymer Degradation. The Schulz Broad Distributions // J.Appl.Polym.Sci.- 1996.- V.61.- P.725-728.
  17. Shyichuk A.V. A Way to Gel-Point Determination // Eur.Polym.J. - 1996.- V.32.- N9.- P.1167-1168.
  18. Shyichuk A.V. Digital Model of Macromolecule Crosslinking // J.Appl.Polym.Sci.- 1996.- V.61.- P.1703-1706.
  19. Shyichuk A.V. How to Measure the Degradation Index by Viscometry // J.Appl.Polym.Sci.- 1996.- V.62.- N10. P1735-1738.
  20. Шийчук А.В. Расчет погрешности определения глубины деструкции полимера // Укр.хим.журнал - 1996.- Т.62.- N9.- С.65-70.
  21. Shyichuk A.V. Viscosity-average Molecular Weight Changes under Crosslinking of Macromolecules // Eur.Polym.J. 1997.- V.33.- N4.- P.437-439.
  22. Шийчук А.В. Быстрый алгоритм моделирования деструкции полимеров // Укр.хим.журнал - 1997.- Т.63.- N3.- С.65-68.
  23. Shyichuk A.V. Condition of Gel-Formation under Crosslinking with Simultaneous Scission of Macromolecules // Eur.Polym.J.- 1997.- V.33.- N8.- P.1267-1269.

## ПЕРЕЛІК СКОРОЧЕНЬ І УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ

**a** - показник степеня у рівнянні Марка-Хаувінка ;

- CI<sub>abs</sub>** - абсолютний індекс зшивання; відношення абсолютного числа зшивок до початкового числа макромолекул:  

$$CI_{abs} = N_c / N_o ;$$
- CI<sub>eff</sub>** - ефективний індекс зшивання; відношення ефективного числа зшивок до початкового числа макромолекул:  $CI_{eff} = (N_c - N_s) / N_o ;$
- DD** - ступінь деструкції: натуральний логарифм відношення початкового і кінцевого значення середньочислової ММ:  

$$DD = \ln(M_n / M_{no}) ;$$
- DI** - індекс деструкції: відношення числа розривів,  $N_s$ , до початкового числа молекул,  $N_o$ :  $DI = N_s / N_o = M_{no} / M_n - 1 ;$
- K** - коефіцієнт у рівняннях апроксимації ;
- M<sub>n</sub>**, **M<sub>v</sub>**, **M<sub>w</sub>** - середньочислова, середньов'язкісна і середньовагова молекулярні маси, відповідно ;
- N** - число макромолекул ;
- N<sub>c</sub>** - число зшивок макромолекул ;
- N<sub>s</sub>** - число розривів макромолекул ;
- P** - середньов'язкісний показник полідисперсності; відношення середньов'язкісної і середньочислової молекулярних мас:  

$$P = M_v / M_n ;$$
- P<sub>F</sub>** - середньов'язкісний показник полідисперсності розподілу Флорі ;
- P<sub>w</sub>** - середньоваговий показник полідисперсності; відношення середньовагової і середньочислової молекулярних мас:  

$$P_w = M_w / M_n ;$$
- P<sub>w,lim</sub>** - граничне значення середньовагового показника полідисперсності в процесі одночасного зшивання і деструкції макромолекул ;
- s** - масова частка золь-фракції ;
- S,SS** - коефіцієнти в рівняннях апроксимації ;
- x<sub>max</sub>** - максимальний ступінь полімеризації в досліджуваному ММР;
- δ** - коефіцієнт зшивання: число зшитих ланок, що припадає на початкову середньовагову макромолекулу ;
- ε** - відносна похибка ;
- λ** - відношення числа розривів до числа зшивок у полімері.

**Шийчук О.В. Молекулярно-масовий розподіл в процесах деструкції і зшивання макромолекул.** - Рукопис.

Дисертація на здобуття наукового ступеня доктора хімічних наук за спеціальністю 02.00.06 - хімія високомолекулярних сполук. Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України, Київ, 1997.

Захищається 23 статті, які містять результати теоретичних і практичних досліджень. За допомогою методу випадкових чисел знайдено кількісні співвідношення, які описують зміни молекулярно-масових характеристик полімеру в процесах деструкції і зшивання макромолекул.

Ключові слова: молекулярно-масовий розподіл, середні молекулярні маси, деструкція і зшивання макромолекул.

**Шийчук А.В. Молекулярно-массовое распределение в процессах деструкции и сшивания макромолекул.** - Рукопись.

Диссертация на соискание научной степени доктора химических наук по специальности 02.00.06 - химия высокомолекулярных соединений. Институт химии высокомолекулярных соединений НАН Украины, Киев, 1997.

Защищается 23 научные статьи, содержащие результаты теоретических и экспериментальных исследований. С помощью метода случайных чисел найдены количественные соотношения, описывающие изменения молекулярно-массовых характеристик полимера в процессах деструкции и сшивания макромолекул.

Ключевые слова: молекулярно-массовое распределение, средние молекулярные массы, деструкция и сшивание макромолекул.

**Shyichuk A.V. Molecular weight distribution during the processes of macromolecules crosslinking and scission.** - Manuscript.

Seek Doctors degree of chemistry (02.00.06 - chemistry of high-molecular compounds). Institute of high-molecular compounds National Academy of Science of Ukraine, Kyiv, 1997.

Twenty-three articles in refereed journals are defending which contain results of theoretical and experimental investigations. By means of Monte-Carlo method quantitative correlations have been

obtained which describe the changes of molecular weight parameters of a polymer during the processes of scission and crosslinking of macromolecules.

**Key words:** molecular weight distribution, average molecular weights, scission and crosslinking of macromolecules.



---

Підписано до друку 08.12.97р. Формат 60х90/16.  
Ум. друк. арк.2.0, Обл.-вид. арк. 1,6.  
Наклад 100. Зам. 327.

---

Відділ оперативної поліграфії  
Центру Міжнародної освіти  
227-12-75, 227-37-86

111707

AB 39.233