

УДК 678.01:53

О КОМПОЗИЦИОННОМ РАСПРЕДЕЛЕНИИ СОПОЛИМЕРОВ

А. Л. Изюмников, Ю. Н. Вырский

В недавних работах [1, 2] установлено, что различие в дифференциальном составе сополимеров, вычисленном на основании «концевой» и «предконцевой» моделей механизма сополимеризации [3], находится в пределах погрешности существующих методов анализа состава сополимеров. Представляет интерес рассмотреть распределение макромолекул сополимера по составу (композиционное распределение) для каждой из этих моделей, а также оценить возможность применения метода светорассеяния [4, 5] для экспериментальной проверки результатов этого рассмотрения.

Функция композиционного распределения для «концевой» модели выведена нами в отличие от работ [6, 7] только на основе дифференциального уравнения состава сополимера [8] без использования уравнения Скейста [9].

Дифференциальное уравнение состава сополимера можно представить в виде

$$\frac{dM_1}{M_1} = \frac{y + r_1}{y[(1 - r_1) - (1 - r_2)y]}, \quad (1)$$

где $y = M_2 / M_1$ — мольное отношение мономеров M_1 и M_2 в реакционной смеси; dM_1 — количество молей мономера M_1 , вошедших в сополимер в данный момент; r_1 и r_2 — константы сополимеризации.

Интегрирование уравнения (1) приводит к уравнению интегрального состава [8]:

$$\frac{M_1}{M_1^0} = \left(\frac{y}{y_0} \right)^\alpha \left(\frac{\delta - y_0}{\delta - y} \right)^{2\beta}, \quad (2)$$

где

$$\alpha = \frac{r_1}{1 - r_1}; \quad \beta = \frac{1 - r_1 r_2}{2(1 - r_1)(1 - r_2)}; \quad \delta = \frac{1 - r_1}{1 - r_2}.$$

Здесь и далее величины с индексом «нуль» относятся к начальным условиям полимеризации.

Из уравнений (1) и (2) после преобразований получаем выражение для функции распределения сополимера по составу:

$$\frac{1}{M^0} \frac{dm}{dx} = \frac{(\delta - y_0)^{2\beta} y^{\alpha-1} (r_2 y^2 + 2y + r_1)^3}{(1 - r_2)(1 + y_0)y_0^\alpha(\delta - y)^{2\beta+1}(r_2 y^2 + 2r_1 r_2 y + r_1)}, \quad (3)$$

где $\frac{1}{M^0} \frac{dm}{dx} dx$ — мольная доля сополимера, имеющая состав в интервале

от x до $(x + dx)$, а $M^0 = M_1^0 + M_2^0$ и $x = dM_1 / (dM_1 + dM_2)$.

Подобно полидисперсности гомополимеров по молекулярному весу [5] неоднородность сополимера по составу может быть охарактеризована дис-

персий композиционного распределения σ^2 :

$$\sigma^2 = \bar{x}^2 - (\bar{x})^2, \quad (4)$$

где \bar{x} — средний состав; \bar{x}^2 — средний квадрат состава сополимера. Для сравнения величину σ^2 удобно относить к максимально возможному значению $\sigma_{\max}^2 = \bar{x}(1 - \bar{x})$, которое она принимает в случае смеси гомополимеров того же состава. Дисперсия композиционного распределения (3) равна:

$$\sigma^2 = \frac{k_0}{\psi} \int_{y_0}^{\psi} \frac{(y + r_1)^2 y^{\alpha-1}}{(r_2 y^2 + 2y + r_1)(\delta - y)^{2\beta+1}} dy - (\bar{x})^2, \quad (5)$$

где $k_0 = (\delta - y_0)^{2\beta} / (r_2 - 1)(1 + y_0)y_0^\alpha$, ψ и \bar{x} — степень превращения и средний состав, легко определяемые при помощи уравнения (2) [7].

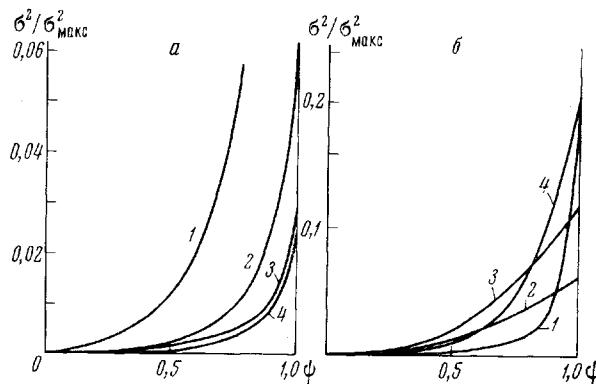


Рис. 1. Зависимость параметра композиционной неоднородности $\sigma^2 / \sigma_{\max}^2$ от конверсии ψ для систем:

a — 1 — $r_1 = 0,33; r_2 = 3,0 (y_0 = 1)$ (при $\psi = 1, \sigma^2 / \sigma_{\max}^2 = 0,2$);
 2 — $r_1 = 0,5; r_2 = 1,5 (y_0 = 1)$; 3 — $r_1 = 0,67; r_2 = 1,33 (y_0 = 1)$; 4 —
 $r_1 = 0,5; r_2 = 0,5 (y_0 = 0,33)$;
 b — $r_1 = 0,33; r_2 = 3,0$ при различных составах исходной смеси:
 1 — $y_0 = 4,0$; 2 — $y_0 = 0,1$; 3 — $y_0 = 0,25$; 4 — $y_0 = 1,0$

Интеграл в уравнении (5) может быть вычислен графическим или численным интегрированием.

При помощи соотношения (5) нами рассчитана зависимость параметра композиционной неоднородности $\sigma^2 / \sigma_{\max}^2$ от условий полимеризации для некоторых гипотетических систем. На рис. 1 представлены кривые зависимости величины $\sigma^2 / \sigma_{\max}^2$ от степени конверсии ψ , из которого видно, что для рассмотренных систем при конверсиях $\psi < 0,5$ величина неоднородности мала ($\sigma^2 / \sigma_{\max}^2 < 0,05$) и находится в пределах погрешности метода светорассеяния [10] *.

Для случая малых конверсий ($\psi < 0,1$), разложив величину x в ряд по степеням ψ , можно получить более простое выражение для дисперсии композиционного распределения (3):

$$\sigma^2 \approx \frac{(x') \sigma^2}{12} \psi^2, \quad (6)$$

* Следует заметить, что метод светорассеяния дает возможность вычислить параметр неоднородности Q / Q_{\max} , значение которого в общем случае определяется не только композиционным, но и молекулярновесовым распределением сополимера. Однако, если композиционное распределение не зависит от молекулярного веса, параметр Q / Q_{\max} совпадает с величиной $\sigma^2 / \sigma_{\max}^2$.

где $(x')_0 = \left(\frac{\partial x}{\partial \psi} \right)_{\psi=0}$. Таким образом, при малых и одинаковых конверсиях композиционную неоднородность сополимеров можно охарактеризовать величиной $(x')_0^2$. Согласно уравнению (3) получаем

$$(x')_0^2 = \frac{(1 - r_2)^2 y_0^2 (1 + y_0)^2 (\delta - y_0)^2 (r_2 y_0^2 + 2r_1 r_2 y_0 + r_1)^2}{(r_2 y_0^2 + 2y_0 + r_1)^6}. \quad (7)$$

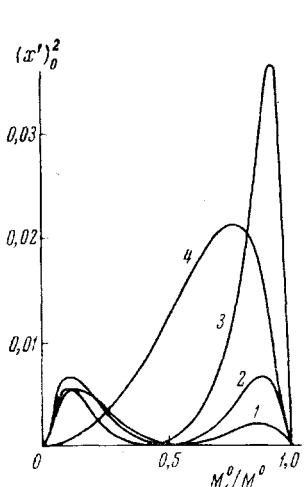


Рис. 2

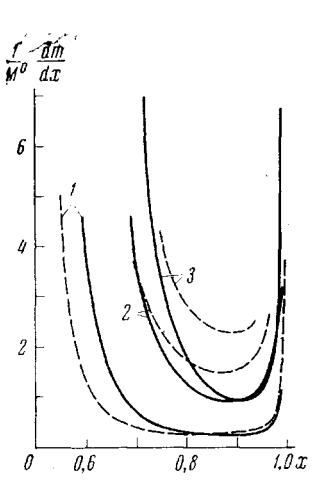


Рис. 3

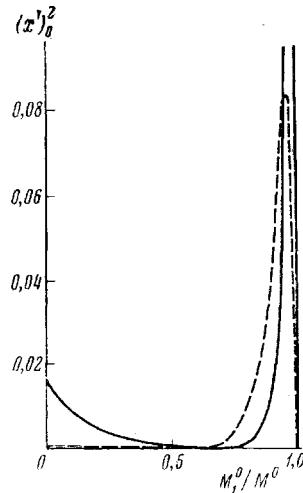


Рис. 4

Рис. 2. Зависимость величины $(x')_0^2$ от состава исходной смеси мономеров M_1^0 / M^0 для систем:

1 — $r_1 = 0,64$; $r_2 = 0,54$; 2 — $r_1 = 0,5$; $r_2 = 0,5$; 3 — $r_1 = 0,3$; $r_2 = 0,5$; 4 — $r_1 = 0,5$; $r_2 = 1,5$

Рис. 3. Дифференциальные кривые композиционного распределения сополимера в случае «концевой» (пунктир) и «предконцевой» (сплошная линия) моделей для систем:

1 — стирол — малеиновый ангидрид; 2 — стирол — цитраконовый ангидрид; 3 — стирол — фумаронитрил

Рис. 4. Зависимость величины $(x')_0^2$ от состава исходной смеси мономеров M_1^0 / M^0 в случае «концевой» (пунктир) и «предконцевой» (сплошная линия) моделей для системы стирол — фумаронитрил (при $M_1^0 / M^0 = 0,99$) $(x_0')^2 = 3,7$)

На рис. 2 представлена зависимость величины $(x')_0^2$ от состава исходной смеси мономеров M_1^0 / M^0 , рассчитанная по уравнению (7), для некоторых гипотетических систем.

Дифференциальное уравнение состава сополимера в случае «предконцевой» модели выведено в работе [11]. Для частного случая $r_2 = r_2'$ (который однако часто встречается на практике [1, 12]) это уравнение принимает вид:

$$\frac{dM_1}{dM_2} = \left[1 + r_1' \frac{y + r_1}{y(y + r_1')} \right] (1 + r_2 y)^{-1}, \quad (8)$$

где r_1 , r_1' , r_2 и r_2' — константы сополимеризации «предконцевой» модели. Исходя из этого уравнения, способом, изложенным выше, нами получено следующее выражение для функции композиционного распределения:

$$\frac{1}{M^0} \frac{dm}{dx} = \frac{v_0^\beta v^{\alpha-1} [r_2 y^3 + (2 + r_1' r_2) y^2 + 3r_1' y + r_1 (r_1')^2] \exp(z - z_0)}{(1 + y_0) y_0^\alpha v^{\beta+1} [r_2 y^4 + 4r_1' r_2 y^3 + r_1' (1 + 2r_1' r_2 + 3r_1 r_2) y^2 + \\ + 2r_1 r_1' (1 + r_1' r_2) y + r_1 (r_1')^2]} \quad (9)$$

Здесь

$$v = (r_2 - 1)y^2 + (1 + r_1'r_2 - 2r_1')y + r_1'(1 - r_1),$$

$$z = \frac{\epsilon}{\sqrt{-\Delta}} \operatorname{Arctg} \frac{2(r_2 - 1)y + (1 - r_1'r_2 - 2r_1')}{\sqrt{-\Delta}} \quad \text{при } \Delta < 0,$$

$$z = \frac{\epsilon}{\sqrt{-\Delta}} \operatorname{Arctgh} \frac{2(r_2 - 1)y + (1 - r_1'r_2 - 2r_1')}{\sqrt{\Delta}} \quad \text{при } \Delta > 0,$$

где

$$\Delta = 4r_1'(r_1' - r_1)(1 - r_2) + (1 - r_1'r_2)^2,$$

$$\epsilon = \frac{2(r_1' - r_1 + 2) + (r_1'r_2 - 1)(3 - r_1r_2)}{(1 - r_1)(1 - r_2)}.$$

При помощи уравнений (3) и (9) нами рассчитаны композиционные распределения в случае «концевой» и «предконцевой» моделей для некоторых конкретных систем [4, 12] при одном и том же составе исходной смеси мономеров $y_0 = 0,1$. Результаты расчета представлены на рис. 3. В таблице приведены значения параметров композиционной неоднородности $\sigma^2 / \sigma_{\max}^2$ этих распределений, вычисленные графическим способом. Из рис. 3 и таблицы видно, что композиционная неоднородность для двух моделей существенно различна. Вместе с тем для рассмотренных систем это различие находится на границе чувствительности метода светорассеяния [10].

Параметры композиционной неоднородности для некоторых систем

Система	Константы сополимеризации		Φ	$\sigma^2 / \sigma_{\max}^2$	
	«концевая» модель [1]	«предконцевая» модель [12]		«концевая» модель	«предконцевая» модель
Стирол — малеиновый ангидрид	$r_1 = 0,023$ $r_2 = 0$	$r_1 = 0,17; r_1' = 0,063$ $r_2 = r_2' = 0$	0,31	0,112	0,060
Стирол — цитра- коновый ангидрид	$r_1 = 0,135$ $r_2 = 0,015$	$r_1 = 0,07; r_1' = 0,25$ $r_2 = r_2' = 0,015$	0,50	0,043	0,063
Стирол — фумаронитрил	$r_1 = 0,2 *$ $r_2 = 0$	$r_1 = 0,072; r_1' = 1,0$ $r_2 = r_2' = 0$	0,50	0,022	0,050

* Рассчитано по формулам работы [1].

Для рассмотренного частного случая «предконцевой» модели нами получено также выражение для коэффициента $(x')_0^2$ в уравнении (6). При $r_2 = r_2' = 0$ это выражение имеет вид

$$(x')_0^2 = \frac{(r_1')^2 y_0^2 (1 + y_0)^2 (y_0^2 + 2r_1 y_0 + r_1 r_1')^2 [y_0^2 + (2r_1' - 1)y_0 + r_1'(r_1 - 1)]^2}{(2y_0^2 + 3r_1'y_0 + r_1 r_1')^6} \quad (10)$$

На рис. 4 представлена зависимость величины $(x')_0^2$ от состава исходной смеси мономеров (стирол — фумаронитрил) для «концевой» и «предконцевой» моделей, рассчитанная соответственно по уравнениям (7) и (10). Видно, что в большей области соотношений мономеров значения $(x')_0^2$, а следовательно, и характеризуемая ими композиционная неоднородность

для «предконцевой» модели существенно больше, чем в случае «концевой» модели.

Авторы выражают глубокую признательность А. Д. Литмановичу и В. Е. Эскину за интерес к этой работе и за участие в обсуждении ее результатов.

Выводы

1. Получены аналитические выражения функций распределения сополимера по составу для случая «концевой» и частного случая «предконцевой» моделей механизма сополимеризации.

2. Показано, что композиционная неоднородность трех рассмотренных систем для указанных моделей различна.

Научно-исследовательский институт
пластика масс

Поступила в редакцию
15 IX 1966

ЛИТЕРАТУРА

1. M. Berger, I. Kuntz, J. Polymer Sci., A2, 1687, 1964.
2. K. Ito, Y. Yamashita, J. Polymer Sci., A3, 2165, 1965.
3. Т. Алфрей, Д. Ж. Борер, Г. Марк, Сополимеризация, Изд-во иностр. лит., 1953.
4. W. Bushuk, H. Benoit, Compt. rend., 246, 3167, 1958; Canad. J. Chem., 36, 1619, 1958.
5. В. Н. Цветков, В. Е. Эскин, С. Я. Фрепкель, Структура макромолекул в растворах, изд-во «Наука», 1964.
6. I. Spinner, B. Lu, W. Graydon, J. Amer. Chem. Soc., 77, 2198, 1955.
7. V. Mayer, G. Lowry, J. Polymer Sci., A3, 2843, 1965.
8. R. Mayo, F. Lewis, J. Amer. Chem. Soc., 66, 1594, 1944.
9. I. Skeist, J. Amer. Chem. Soc., 68, 1781, 1946.
10. В. Е. Эскин, А. Л. Изюмников, Е. Д. Рогожкина, Ю. П. Вырский, Высокомолек. соед., A9, 527, 1967.
11. E. Merz, A. Alfrey, G. Goldfinger, J. Polymer Sci., 1, 75, 1946.
12. W. Barb, J. Polymer Sci., 11, 117, 1953.

TO COMPOSITION DISTRIBUTION OF COPOLYMERS

A. L. Izumnikov, Yu. P. Vyrskii

Summary

On the basis of derived equations composition distributions of three systems in terms of «ultimate» and «penultimate» model of copolymerization mechanism have been calculated. Composition unhomogeneity of the both models is different. .