

УДК 66.095.26

АНАЛИТИЧЕСКИЙ МЕТОД  
ВЫЧИСЛЕНИЯ КОНСТАНТ СОПОЛИМЕРИЗАЦИИ*A. И. Езриелев, Э. Л. Брохина, Е. С. Роскин*

Выведенное в 1944 г. [1—3] уравнение сополимеризации

$$\frac{dM_1}{dM_2} = \frac{M_1}{M_2} \cdot \frac{r_1 M_1 + M_2}{r_2 M_2 + M_1} = \frac{m_1}{m_2} \quad (1)$$

позволило установить однозначное соответствие между составом мономерной смеси и составом образующегося сополимера. По константам сополимеризации для соответствующих бинарных систем можно рассчитывать и многокомпонентные системы [4]. Естественно, что определение констант сополимеризации является одной из важнейших задач, решению которой посвящено большое число работ [5]. Однако вычисление констант сополимеризации из экспериментальных данных является достаточно сложной задачей.

**Недостатки известных методов вычисления констант сополимеризации.** В настоящее время для этой цели применяются главным образом графические способы — метод пересечений Майо — Льюиса [2, 6] и метод линеаризации Файнемана и Росса [7]. По методу Майо и Льюиса уравнение сополимеризации в интегральной форме

$$r_2 = \lg \frac{M_{2_0}}{M_2} - \frac{1}{p} \lg \frac{\left(1 - p \frac{M_1}{M_2}\right)}{\left(1 - p \frac{M_{1_0}}{M_{2_0}}\right)} \left| \begin{array}{l} \lg \frac{M_{1_0}}{M_{2_0}} + \lg \frac{\left(1 - p \frac{M_1}{M_2}\right)}{\left(1 - p \frac{M_{1_0}}{M_{2_0}}\right)} \\ \hline \end{array} \right. \quad (2)$$

где  $p = (1 - r_1) / (1 - r_2)$  рассматривается как соотношение между  $r_1$  и  $r_2$  (при известных из эксперимента значениях  $M_{1_0}$ ,  $M_{2_0}$ ,  $M_1$  и  $M_2$ ), причем практически эти зависимости выражаются в виде прямых линий в координатной системе  $r_1$  и  $r_2$ . Точки пересечения прямых линий образуют некоторую область, внутри которой визуально выбирается «средняя» точка; ее координаты и принимаются равными действительным значениям  $r_1$  и  $r_2$  для данной пары мономеров.

Приближенное интегральное уравнение Уоллинга — Бриггса [4]

$$\frac{M_1}{M_{1_0}} = \left( \frac{M_2}{M_{2_0}} \right)^k, \quad \text{где } k = \frac{\frac{r_1 M_{1_0}}{M_{2_0}} + 1}{r_2 + \frac{M_{1_0}}{M_{2_0}}} \quad (3)$$

и дифференциальное уравнение (1) могут быть использованы в соответствующих их применимости областях для вычисления констант методом пересечений [2, 6, 8].

Основные недостатки метода пересечений вытекают из необъективности и неоднозначности выбора «наилучшей» точки, ближе всего соответствующей действительным  $r_1$  и  $r_2$ . Это приводит к тому, что разные исследователи могут получать различные значения констант сополимеризации, даже исходя из одних и тех же экспериментальных данных.

Другим недостатком является то, что количество точек пересечения (которое равно  $n(n - 1) / 2$ , где  $n$  — число опытов) гораздо больше, чем число опытов, вследствие чего при применении метода пересечений появляется «лишняя» информация.

Недостатки метода пересечений присущи и некоторым вариантам этого метода [9, 10]. Таких недостатков в известной степени лишен метод линеаризации Файнемана — Росса [7].

Этот метод применим только к крайне низким конверсиям, так как предполагает, что состав сополимера описывается уравнением сополимеризации в дифференциальной форме (1). Используя обозначения, несколько отличные от обозначений Файнемана и Росса, уравнение (1) можно записать в форме

$$x - \frac{1}{k} = \frac{x}{k} r_1 - r_2 \quad (4)$$

или

$$\frac{1}{x} - k = \frac{k}{x} r_2 - r_1, \quad (5)$$

где

$$k = m_1 M_2 / m_2 M_1, \quad x = M_1 / M_2.$$

Откладывая по оси ординат  $x - 1/k$  (или  $1/x - k$ ), а по оси абсцисс  $x/k$  (или  $k/x$ ), получим точки, которые должны лежать на прямые с угловыми коэффициентами  $r_1$  (или  $r_2$ ), пересекающие оси ординат в точках  $-r_2$  (или  $-r_1$ ). Авторы рекомендуют не только графическое, но и аналитическое определение  $r_1$  и  $r_2$ , применяя к уравнениям (4) (или (5)) метод наименьших квадратов.

Несмотря на ограничение областью очень низких конверсий, метод Файнемана — Росса благодаря своей простоте и изяществу применяется очень часто. Недостатки этого метода в основном являются следствием его неоднозначности, так как, несмотря на то, что оба уравнения (4) и (5) равноправны, значения  $r_1$  и  $r_2$ , полученные при применении одного или другого, отличаются друг от друга, что отмечалось еще Файнеманом и Россом. Следует заметить, что это отличие имеет место независимо от того, применяется ли графический метод или метод наименьших квадратов. Это связано с несимметричностью уравнений (4) и (5) относительно  $r_1$  и  $r_2$ , вследствие чего различные опыты и константы  $r_1$  и  $r_2$  учитываются с разным «весом» в зависимости от того, какое из этих уравнений используется.

При применении уравнения (4) получается пара значений  $r_1$  и  $r_2$ , наиболее точно «подогнанная» под те опыты, в которых  $x \geq 1$ , в то время как при применении уравнения (5) значения  $r_1$  и  $r_2$  подгоняются под опыты, в которых  $x \leq 1$ . Легко видеть, что при применении уравнения (4) более точно учитывается  $r_1$ , а в уравнении (5) —  $r_2$ .

В последнее время появились работы [11, 12], посвященные применению метода наименьших квадратов для вычисления наилучших значений констант сополимеризации нелинейным методом. Эти работы в основном посвящены области применимости дифференциального уравнения (1). При выборе тех или иных критериев, определяющих наилучшие значения констант сополимеризации, основным является вопрос о правильном определении меры точности экспериментальных определений. Так, в основу работы Бинкена [11] положено предположение о постоянстве меры точности при определении весового содержания  $M_2$  (или  $M_1$ ) в сополимере, или, другими словами, то, что абсолютная ошибка в определении весового

содержания  $M_2$  не зависит от содержания  $M_2$  в сополимере. В работе Тидвела и Мортимера [12] предполагается, что мольная доля  $M_2$  в сополимере определяется с постоянной мерой точности. Именно предположения о независимости абсолютной ошибки в определении содержания одного из мономеров в сополимере от состава этого сополимера (хотя это и не обсуждается авторами цитированных работ) является причиной сделанных ими выводов и, в частности, о том, что наиболее выгодно для определения констант сополимеризации использовать такие соотношения мономеров в исходной смеси, которые приводят к образованию сополимеров, содержащих 30 и 70%  $M_2$  [12]. Такие предположения, по-видимому, справедливы при определении состава сополимера по содержанию углерода и водорода.

Однако в большинстве случаев по крайней мере один из мономеров содержит гетероатом или какую-либо функциональную группу, которые используются для анализа сополимеров. В этом случае, по-видимому, более правильно предположение о постоянстве относительной ошибки в определении содержания мономера в сополимере. При этом можно полагать, что предположение о постоянстве относительной ошибки относится также и к  $m_1/m_2$ , а следовательно (так как задаваемое соотношение  $M_{10}/M_{20}$  определяется со значительно более высокой точностью), и к величине  $k$  (см. уравнения (4) и (5)).

В тех случаях, когда трудно сделать обоснованные предположения об ошибке при определении экспериментальных величин, наиболее рационально считать уравнения, соответствующие каждому эксперименту, равносильными и при расчетах констант учитывать их с равным весом.

**Вычисление констант сополимеризации методом линеаризации с использованием симметричных уравнений.** Рассмотрим сначала для простоты область применимости дифференциального уравнения (1) и соответствующих ему уравнений (4) и (5) Файнемана и Росса.

Для того чтобы вклады экспериментальных данных в значения  $r_1$  и  $r_2$  учитывались с равным весом, прежде всего, необходимо найти уравнения, связывающие эти данные с  $r_1$  и  $r_2$ , и симметричные относительно  $r_1$  и  $r_2$ . Так как уравнение (4) переводится в уравнение (5) умножением на  $-k/x$  и наоборот, уравнение (5) переводится в уравнение (4) умножением на  $-x/k$ , то естественно, что, умножая уравнение (4) на  $\sqrt{k/x}$ , а уравнение (5) на  $\sqrt{x/k}$ , получим одно и то же выражение

$$\sqrt{kx} - \frac{1}{\sqrt{kx}} = r_1 \sqrt{\frac{x}{k}} - r_2 \sqrt{\frac{k}{x}}. \quad (6)$$

В противоположность уравнениям (4) и (5) эта зависимость совершенно симметрична относительно  $r_1$  и  $r_2$  и при перемене местами индексов 1 и 2 (при этом  $k$  переходит в  $1/k$ , а  $x$  в  $1/x$ ) уравнение сохраняет тот же вид.

Уравнение (6) очень удобно для аналитического вычисления  $r_1$  и  $r_2$  с использованием метода наименьших квадратов [13], при применении которого получится система из двух уравнений для  $r_1$  и  $r_2$

$$r_1 A_1 - r_2 n = C_1 \quad (7)$$

$$-r_1 n + r_2 A_2 = C_2, \quad (8)$$

где

$$A_1 = \sum_{i=1}^n \frac{x_i}{k_i} \quad (9); \quad A_2 = \sum_{i=1}^n \frac{k_i}{x_i}. \quad (10)$$

$$C_1 = \sum_{i=1}^n \left( x_i - \frac{1}{k_i} \right) \quad (11); \quad C_2 = \sum_{i=1}^n \left( \frac{1}{x_i} - k_i \right), \quad (12)$$

$x_i$  и  $k_i$  — величины  $x$  и  $k$ , относящиеся к  $i$ -му эксперименту, а  $n$  — число экспериментов.

Решая уравнения (7) и (8), получаем выражения для  $r_1$  и  $r_2$ :

$$r_1 = \frac{A_2 C_1 + n C_2}{A_1 A_2 - n^2} \quad (13); \quad r_2 = \frac{A_1 C_2 + n C_1}{A_1 A_2 - n^2} \quad (14)$$

Применяя метод наименьших квадратов к уравнению (6), можно вычислить также и среднеквадратичные ошибки определения  $r_1$  и  $r_2$ . Подставляя полученные из уравнений (13) и (14) значения  $r_1$  и  $r_2$  в уравнение (6), можно вычислить среднеквадратичную ошибку опыта

$$\Delta^2 = \frac{\sum_{i=1}^n \Delta_i^2}{n-2}, \quad (15)$$

где

$$\Delta_i^2 = \left( r_1 \sqrt{\frac{x_i}{k_i}} - r_2 \sqrt{\frac{k_i}{x_i}} - \sqrt{k_i x_i} + \frac{1}{\sqrt{k_i x_i}} \right)^2, \quad (16)$$

из которой легко получаются [13] выражения для среднеквадратичных ошибок определения  $r_1$  и  $r_2$ :

$$\Delta_{r_1}^2 = \frac{\Delta^2 A_2}{A_1 A_2 - n^2} \quad (17); \quad \Delta_{r_2}^2 = \frac{\Delta^2 A_1}{A_1 A_2 - n^2}, \quad (18)$$

сочетая которые с уравнениями (13) и (14), получим окончательные выражения для  $r_1$  и  $r_2$ :

$$r_1 = \frac{A_2 C_1 + n C_2}{A_1 A_2 - n^2} \pm \sqrt{\frac{\Delta^2 A_2}{A_1 A_2 - n^2}} \quad (19)$$

$$r_2 = \frac{A_1 C_2 + n C_1}{A_1 A_2 - n^2} \pm \sqrt{\frac{\Delta^2 A_1}{A_1 A_2 - n^2}}. \quad (20)$$

Хотя полученные выражения выведены в предположении, что экспериментальные данные описываются дифференциальным уравнением (1), они могут быть применены и для экспериментов, описываемых интегральными уравнениями. Так, в тех случаях, когда конверсия мономеров в сополимер не очень велика, или, точнее, отношение  $x_0 / x^*$  не очень сильно отличается от единицы, процесс сополимеризации описывается приближенным уравнением Уоллинга — Бриггса (3). В этом случае применимы все уравнения от (6) до (20), однако в отличие от области применимости дифференциального уравнения, когда  $k = m_1 / m_2 \cdot M_2 / M_1$ , величина  $k$  определяется из уравнения (3) и равна

$$k = \lg \frac{M_1}{M_{1_0}} / \lg \frac{M_2}{M_{2_0}}, \quad (21)$$

а вместо  $x$  в уравнения (6), (9) — (12) и (16) подставляются соответствующие значения  $x_0$ .

Следует заметить, что при уменьшении конверсии, когда  $M_1 / M_{1_0}$  и  $M_2 / M_{2_0}$  приближаются к единице, уравнение (21) переходит в дифферен-

\*  $x_0$  — начальное соотношение мономеров в реакционной смеси, равное  $M_{1_0} / M_{2_0}$ , а  $x$  — конечное соотношение мономеров.

циальную форму

$$k = \frac{\lg \frac{M_1}{M_{1_0}}}{\lg \frac{M_2}{M_{2_0}}} = \frac{\lg \frac{M_{1_0} - m_1}{M_{1_0}}}{\lg \frac{M_{2_0} - m_2}{M_{2_0}}} = \frac{\lg \left(1 - \frac{m_1}{M_{1_0}}\right)}{\lg \left(1 - \frac{m_2}{M_{2_0}}\right)} = \frac{m_1}{m_2} \frac{M_{2_0}}{M_{1_0}}$$

при  $m_1, m_2 \rightarrow 0$ .

Несколько менее очевидно применение метода линеаризации к данным, описываемым точным интегральным уравнением (2). В этом случае каждый эксперимент дает  $M_{1_0}, M_1, M_{2_0}$  и  $M_2$ , подставляя которые в уравнение (2), получим зависимость между  $r_1$  и  $r_2$ , причем фактически эта зависимость носит линейный характер. Практически из уравнения (2) для  $i$ -го опыта, вычисляя для двух значений  $r$  ( $r_{i1}$  и  $r_{i2}$ ) два значения  $i_1 r_2$  и  $i_2 r_2$  и далее из значений  $i_1 r_2$  и  $r_{i1}$ , получим  $i_1 r_1$ , а из  $i_2 r_2$  и  $r_{i2}$  получим  $i_2 r_1$ .

Таким образом, мы получим две точки  $i_1 r_1$ ,  $i_1 r_2$  и  $i_2 r_1$ ,  $i_2 r_2$ , которые определяют прямую линию в системе координат  $r_1$  и  $r_2$ , соответствующую  $i$ -му эксперименту, уравнение которой может быть написано в следующей форме:

$$r_1 = \frac{i_1 r_1 - i_2 r_1}{i_1 r_2 - i_2 r_2} r_2 + \frac{i_2 r_1 i_1 r_2 - i_1 r_1 i_2 r_2}{i_1 r_2 - i_2 r_2} \quad (22)$$

Оно является такой же линейной зависимостью, как и уравнения (4), (5) и (6). Для того чтобы к этому уравнению можно было применить все приведенные ранее выводы, ему нужно придать симметричный вид, аналогичный уравнению (6), основной характерной особенностью которого является то, что коэффициент при  $r_1$  равен обратной величине коэффициента при  $r_2$ . Это можно осуществить, умножая уравнение (22) на

$$r_1 \sqrt{(i_1 r_2 - i_2 r_2)/(i_1 r_1 - i_2 r_1)} - r_2 \sqrt{(i_1 r_1 - i_2 r_1)/(i_1 r_2 - i_2 r_2)} = \frac{i_1 r_1 i_2 r_2 + i_2 r_1 i_1 r_2}{\sqrt{(i_1 r_2 - i_2 r_2)(i_1 r_1 - i_2 r_1)}} \quad (23)$$

Применяя к уравнению (23) метод наименьших квадратов, получим ту же систему из двух уравнений (7) и (8), как и для уравнения (6), однако выражения для  $A_1, A_2, C_1$  и  $C_2$  будут иными:

$$A_1 = \sum_{i=1}^n \frac{i_1 r_2 - i_2 r_2}{i_1 r_1 - i_2 r_1} \quad (24)$$

$$A_2 = \sum_{i=1}^n \frac{i_1 r_1 - i_2 r_1}{i_1 r_2 - i_2 r_2} \quad (25)$$

$$C_1 = \sum_{i=1}^n \frac{-i_1 r_1 i_2 r_2 + i_2 r_1 i_1 r_2}{i_1 r_1 - i_2 r_1} \quad (26)$$

$$C_2 = \sum_{i=1}^n \frac{i_1 r_1 i_2 r_2 - i_2 r_1 i_1 r_2}{i_1 r_2 - i_2 r_2} \quad (27)$$

Естественно, что при этом уравнения (13), (14), (17), (18) – (20) сохраняют силу, а вместо уравнения (16) получается выражение:

$$\Delta_i^2 = \left[ r_1 \sqrt{\frac{i_1 r_2 - i_2 r_2}{i_1 r_1 - i_2 r_1}} - r_2 \sqrt{\frac{i_1 r_1 - i_2 r_1}{i_1 r_2 - i_2 r_2}} + \right. \\ \left. + \frac{i_1 r_1 i_2 r_2 - i_2 r_1 i_1 r_2}{\sqrt{(i_1 r_2 - i_2 r_2)(i_1 r_1 - i_2 r_1)}} \right]^2 \quad (28)$$

Таким образом, предложенный метод линеаризации с использованием симметричных уравнений, позволяющий аналитически вычислять константы сополимеризации и среднеквадратичные ошибки, в равной степени применим к данным, описываемым дифференциальным уравнением (1), приближенным интегральным уравнением Уоллинга – Бриггса (3) и точным интегральным уравнением (2).

Для приблизительного определения  $p$  полезно вычислить приблизительные значения  $r_1$  и  $r_2$ . Это можно сделать, используя опыты, в которых  $x$  и  $x_0 \gg 1$ ,  $x$  и  $x_0 \ll 1$ . Так, когда  $x_0$  и  $x \ll 1$ , величина  $r_2$ , определяемая из уравнения (2), мало чувствительна к  $p$ . В тех же случаях, когда  $x_0$  и  $x \gg 1$ , можно использовать точное интегральное уравнение в другой форме

$$r_1 = \lg \frac{M_{1_0}}{M_1} - p \lg \frac{\left(1 - \frac{1}{p} \frac{M_{2_0}}{M_1}\right)}{\left(1 - \frac{1}{p} \frac{M_{2_0}}{M_{1_0}}\right)} \quad \left| \begin{array}{l} \lg \frac{M_{2_0}}{M_2} + \lg \frac{\left(1 - \frac{1}{p} \frac{M_{2_0}}{M_1}\right)}{\left(1 - \frac{1}{p} \frac{M_{2_0}}{M_{1_0}}\right)}, \\ \end{array} \right. \quad (29)$$

которая в этом случае дает значения  $r_1$ , мало чувствительные к изменению величины  $p$ .

В тех случаях, когда опыты  $x_0 \gg 1$  и  $x_0 \ll 1$  отсутствуют, можно вычислить  $r_1$  и  $r_2$ , используя интегральное уравнение и произвольные значения  $p$ , и рассматривать эти значения как первое приближение, из которого вычисляется (в первом приближении) величина  $p_1$ . Далее вычисления повторяются снова, причем  $p_{i_1}$  и  $p_{i_2}$  выбираются в области  $p_1$ . При определении  $r_1$  и  $r_2$  в первом приближении произвольные  $p$  должны иметь положительный знак, если система имеет азеотроп, и отрицательный знак, если система не имеет азеотропа. Принципиальное отсутствие азеотропа в системе можно качественно установить, если для всех опытов с  $x_0$ , изменяющимися от  $\ll 1$  до  $\gg 1$ , величины  $\frac{1 - M_1/M_{1_0}}{1 - M_2/M_{2_0}}$  больше единицы,

или, наоборот, меньше единицы. В том случае, когда в одной области изменения  $x_0$  эти величины больше единицы, а в другой меньше, система имеет азеотроп.

Следует также учитывать, что если  $x_0 \ll 1$  при вычислении  $i_1 r_1$ ,  $i_2 r_1$ ,  $i_1 r_2$  и  $i_2 r_2$ , надо пользоваться интегральным уравнением в форме (2), а если  $x_0 \gg 1$  – интегральным уравнением в форме (28); при промежуточных значениях  $x_0$  обе формы равнозначны.

Важным преимуществом графических методов является наглядность. При их применении явно ошибочным опытам соответствуют: а) прямые, отстоящие от области пересечения большинства прямых (в методе пересечений); б) точки, отстоящие от прямой, проходящей через большинство точек (в методе Файнемана и Росса). Этот наглядный критерий позволяет отбрасывать явно ошибочные опыты. При применении предлагаемого аналитического метода также желательно иметь критерий, позволяющий исключить из расчета ошибочные результаты. Таким критерием могут являться величины  $\Delta_i^2$ , определяемые по формулам (16) и (28).

Опыты, в которых  $\Delta_i^2$  значительно больше, чем у большинства других опытов, можно отбрасывать. После исключения данных, соответствующих таким опытам, из величин  $A_1, A_2, C_1, C_2$  снова рассчитываются значения  $r_1$  и  $r_2$  по формулам (19) и (20).

**Вычисление констант сополимеризации нелинейным методом.** Как было указано выше, для многих пар мономеров, содержащих гетероатомы или функциональные группы, можно полагать, что средняя относительная ошибка определения величины  $k$  (см. уравнения (3)–(5)) является постоянной. При таких условиях может быть использован нелинейный метод последовательных приближений.

Зависимость  $k$  от  $r_1, r_2$  и  $x_0$  как для дифференциального, так и для приближенного интегрального уравнения Уоллинга — Бриггса определяется выражением

$$k = \frac{r_1 x_0 + 1}{r_2 + x_0} \quad (30)$$

Чтобы относительная ошибка в определении  $k$  учитывалась как постоянная, уравнение (30) надо разделить на  $k$ :

$$1 = \frac{r_1 x_0 + 1}{k(r_2 + x_0)} \quad (31)$$

Чтобы применить к этому уравнению метод наименьших квадратов, оно должно быть записано приближенно в линейной форме относительно определяемых параметров. Полагая, что

$$r_1 = r_{10} + \Delta_{10}, \quad (32)$$

и

$$r_2 = r_{20} + \Delta_{20}, \quad (33)$$

где  $r_{10}$  и  $r_{20}$  — нулевые приближения к  $r_1$  и  $r_2$ , вычисленные каким-либо методом, а  $\Delta_{10}$  и  $\Delta_{20}$  — поправки, малые по сравнению с  $r_1$  и  $r_2$ , можно (31) записать в следующем виде:

$$1 - \frac{r_{10} x_0 + 1}{k(r_{20} + x_0)} = \Delta_{10} \frac{x_0}{k(r_{20} + x_0)} - \Delta_{20} \frac{r_{10} x_0 + 1}{k(r_{20} + x_0)^2}, \quad (34)$$

линейном относительно  $\Delta_{10}$  и  $\Delta_{20}$ . Применяя к уравнению (34) метод наименьших квадратов, получим два уравнения для вычисления  $\Delta_{10}$  и  $\Delta_{20}$ :

$$\Delta_{10} A_1 - \Delta_{20} B_1 = C_1; \quad (35)$$

$$-\Delta_{10} B_1 + \Delta_{20} A_2 = C_2, \quad (36)$$

где

$$A_1 = \sum_{i=1}^n \left[ \frac{x_{0i}}{k_i(r_{20} + x_{0i})} \right]^2 \quad (37)$$

$$A_2 = \sum_{i=1}^n \left[ \frac{r_{10} x_{0i} + 1}{k_i(r_{20} + x_{0i})^2} \right]^2 \quad (38)$$

$$B_1 = \sum_{i=1}^n \frac{x_{0i}(r_{10} x_{0i} + 1)}{k_i^2(r_{20} + x_{0i})^3} \quad (39)$$

$$C_1 = \sum_{i=1}^n \frac{x_{0i}}{k_i(r_{20} + x_{0i})} \left[ 1 - \frac{r_{10} x_{0i} + 1}{k_i(r_{20} + x_{0i})} \right] \quad (40)$$

$$C_2 = \sum_{i=1}^n \frac{r_{10} x_{0i} + 1}{k_i(r_{20} + x_{0i})^2} \left[ \frac{r_{10} x_{0i} + 1}{k_i(r_{20} + x_{0i})} - 1 \right], \quad (41)$$

из которых получим выражения для  $\Delta_{1_0}$  и  $\Delta_{2_0}$

$$\Delta_{1_0} = \frac{A_2 C_1 + B_1 C_2}{A_1 A_2 - B_1^2} \quad (42)$$

$$\Delta_{2_0} = \frac{A_1 C_2 + B_1 C_1}{A_1 A_2 + B_1^2} \quad (43)$$

Определив  $\Delta_{1_0}$  и  $\Delta_{2_0}$ , можно вычислить среднеквадратичную ошибку опыта по формуле (15), где

$$\Delta_i^2 = \left[ 1 - \frac{r_{1_0} x_{0_1} + 1}{k_i (r_{2_0} + x_{0_1})} - \Delta_{1_0} \frac{x_{0_1}}{k_i (r_{2_0} + x_{0_1})} + \Delta_{2_0} \frac{r_{1_0} x_{0_1} + 1}{k_i (r_{2_0} + x_{0_1})} \right]^2, \quad (44)$$

откуда окончательно получаем для  $\Delta_{1_0}$  и  $\Delta_{2_0}$ :

$$\Delta_{1_0} = \frac{A_2 C_1 + B_1 C_2}{A_1 A_2 - B_1^2} \pm \sqrt{\frac{\Delta^2 A_2}{A_1 A_2 - B_1^2}} \quad (45)$$

$$\Delta_{2_0} = \frac{A_1 C_2 + B_1 C_1}{A_1 A_2 + B_1^2} \pm \sqrt{\frac{\Delta^2 A_1}{A_1 A_2 + B_1^2}} \quad (46)$$

Подставив  $\Delta_{1_0}$  и  $\Delta_{2_0}$  в (32) и (33), можно вычислить уточненные значения  $r_1$  и  $r_2$  и использовать их в качестве исходных для последующего приближения по формулам (35) — (46). Такой процесс последовательных приближений следует прекратить после того, как среднеквадратичная ошибка в формулах (45) и (46) будет по абсолютной величине равна или больше основных значений  $\Delta_{1_0}$  и  $\Delta_{2_0}$ , что обычно достигается после одной-двух операций.

**Применение новых уравнений для расчета констант сополимеризации.** Для иллюстрации применения новых уравнений при расчете констант сополимеризации были использованы известные экспериментальные данные для систем: I —  $\alpha$ -фенилвинилфосфоновая кислота ( $\alpha$ -ФВФК) ( $M_1$ ) — метилметакрилат (ММА) ( $M_2$ ); II —  $\alpha$ -ФВФК ( $M_1$ ) — метакриловая кислота — МАК ( $M_2$ ); III — хлоропрен (ХП) ( $M_1$ ) — 2,3-дихлорбутадиен (2,3-ДХБ) ( $M_2$ ). Исходные данные и рассчитанные по ним с помощью уравнений (2) и (29) значения  $i_1 r_1$ ,  $i_2 r_1$ ,  $i_1 r_2$  и  $i_2 r_2$  представлены в табл. 1,2.

По формулам (24) — (27) и данным табл. 1 были рассчитаны  $A_1$ ,  $A_2$ ,  $C_1$  и  $C_2$  для системы  $\alpha$ -ФВФК — MMA, которые оказались равными:  $A_1 = 36,44281$ ;  $A_2 = 7,68196$ ;  $C_1 = -9,994355$  и  $C_2 = +10,352317$ , откуда по формулам (13) и (14) были вычислены значения констант сополимеризации, равные:  $r_1 = -0,098115$ ,  $r_2 = +1,28375$ . Далее по (28) были вычислены  $\Delta_i^2$ :

$\Delta_1^2 = 0,10304$ ,  $\Delta_2^2 = 0,37022$ ,  $\Delta_3^2 = 0,16614$ ;  $\Delta_4^2 = 0,04846$ ,  $\Delta_5^2 = 0,09131$ , откуда по уравнению (15)  $\Delta^2 = 0,25972$ , и, следовательно, по формулам (19) и (20) получаем:  $r_1 = -0,098115 \pm 0,08846$ ,  $r_2 = 1,28375 \pm 0,1927$ .

Из значений  $\Delta_i^2$  видно, что наиболее сильно отличаются от средних значений данные опытов 2 и 3 ( $\Delta_2^2 = 0,37022$  и  $\Delta_3^2 = 0,16614$ ). Если провести расчет с использованием данных опытов 1, 4, 5, то получим  $A_1' = 30,60962$ ,  $A_2' = 5,28345$ ,  $C_1' = 6,31827$ ,  $C_2' = +7,80604$ , откуда  $r_1' = -0,065243$  и  $r_2' = 1,46073$ .

Используя эти значения, получаем  $\Delta_1^2 = 0,004288$ ,  $\Delta_4^2 = 0,071385$  и  $\Delta_5^2 = 0,036975$ ,  $\Delta^2 = 0,112648$ , откуда окончательно  $r_1' = -0,065243 \pm 0,06242$  и  $r_2' = 1,46073 \pm 0,1503$ .

Сополимеризация  $\alpha$ -ФВФК ( $M_1$ ) с ММА и МАК ( $M_2$ ) [14]

Таблица 1

Опыт, №	Исходные количе- ства мономеров, ммоля		Выход полимера, %	Количество непрореагиро- вавших мономеров, ммоля *		Содержание фосфора в полимере, %	$p_1$	$i_1^{r_1}$	$i_1^{r_2}$	$p_2$	$i_2^{r_1}$	$i_2^{r_2}$
	$M_{1_0}$	$M_{2_0}$		$M_1$	$M_2$							
	2,0	18,0	43,4	1,3553	9,7773	2,12	-1,0	+0,46515	1,53485	-3,0	-0,21000	1,40333
2	5,0	15,0	41,6	3,1522	8,3329	5,68	-1,0	+0,74435	1,25565	-3,0	+0,52732	1,15756
3	10,0	10,0	30,3	8,2706	4,5781	6,22	-1,0	-0,11860	2,11860	-3,0	-0,24910	1,41637
4	12,0	8,0	24,9	10,2766	3,6815	7,12	-1,0	-0,08683	2,08683	-3,0	-0,15775	1,38592
5	15,0	5,0	13,8	13,6657	2,9570	9,18	-1,0	+0,003115	1,99393	-3,0	+0,028555	1,34285
$\alpha$ -ФВФК с МАК												
1	2,0	18,0	38,6	1,3786	10,7299	2,60	-1,0	+0,62526	1,37474	-2,0	0,34401	1,32799
2	5,0	15,0	32,1	3,6658	9,6058	5,82	-1,0	+0,60891	1,39109	-2,0	0,41571	1,29214
3	10,0	10,0	25,2	7,7575	6,8863	10,20	-1,0	0,66207	1,37793	-2,0	0,53032	1,23484
4	12,0	18,0	18,6	9,7984	6,4470	12,65	-1,0	0,937634	1,062366	-2,0	0,922839	1,038581
5	15,0	5,0	14,1	13,0585	3,9239	13,36	-1,0	0,52287	1,47713	-2,0	0,483245	1,25838

\*  $M_1$  и  $M_2$  рассчитаны из  $M_{1_0}$ ,  $M_{2_0}$ , выхода и содержания фосфора в полимере. При расчете этих величин в работу [14], по-видимому, вкрадлась ошибка.

Сополимеризация ХП ( $M_1$ ) с 2,3-ДХБ ( $M_2$ ) [15]

Таблица 2

Опыт, №	Исходные количества мономеров, мольные доли		Выход, %	Количество непрореагиро- вавших мономеров, мольные доли		$p_1$	$i_1^{r_1}$	$i_1^{r_2}$	$p_2$	$i_2^{r_1}$	$i_2^{r_2}$
	$M_{1_0}$	$M_{2_0}$		$M_1$	$M_2$						
	0,80	0,20	25	0,645	0,105	-1,0	0,25003	1,74997	-0,50	0,29485	2,41314
2	0,50	0,50	50	0,317	0,183	-1,0	0,28435	1,71565	-0,50	0,43052	2,13897
3	0,75	0,25	55	0,409	0,041	-1,0	0,25634	1,74366	-0,50	0,29888	2,40223
4	0,667	0,333	30	0,52	0,180	-1,0	0,277630	1,72237	-0,50	0,36918	2,26165
5	0,25	0,75	50	0,174	0,326	-1,0	0,06304	1,93696	-0,50	0,37823	2,24355

Несмотря на то, что  $r_1'$  и  $r_2'$  рассчитывали всего по трем опытам вместо пяти для  $r_1$  и  $r_2$ , полученные величины среднеквадратичных ошибок оказались меньше (0,06242 вместо 0,08846 и 0,1503 вместо 0,1927), что говорит о целесообразности отбрасывания данных опытов 2 и 3, слишком сильно отличающихся от средних значений. Именно данные этих опытов и были отброшены авторами работы [14] при расчете констант сополимеризации. Несмотря на это, все-таки вряд ли можно считать надежными константы сополимеризации, вычисленные из данных только трех опытов.

Для системы  $\alpha$ -ФВФК — МАК, используя данные табл. 1 и формулы (24) — (27), (13), (14), (28), (15), (19) и (20), получаем:  $A_1 = 9,36653$ ,  $A_2 = 9,41275$ ,  $C_1 = -0,903343$ ,  $C_2 = 9,47238$ ,  $r_1 = 0,619445$ ,  $r_2 = 1,34232$ , откуда  $\Delta_1^2 = 0,0053749$ ,  $\Delta_2^2 = 0,0057300$ ,  $\Delta_3^2 = 0,0006344$ ,  $\Delta_4^2 = 0,3896323$ ,  $\Delta_5^2 = 0,0808225$ .

Вычисляем  $\Delta^2 = 0,16073$ , откуда получаем  $r_1 = 0,619443 \pm 0,155$  и  $r_2 = 1,342321 \pm 0,155$ .

Как видно из значений  $\Delta_i^2$ , наиболее явно выпадает опыт 4 ( $\Delta_4^2 = 0,38963$ ). Если исключить данные опыта 4, то  $A_1' = 7,80682$ ,  $A_2' = 8,79075$ ,  $C_1' = -1,34836$ ,  $C_2' = +9,74918$ ,  $r_1' = 0,51577$ ,  $r_2' = 1,34371$ ,  $\Delta_1'^2 = 0,0007650$ ,  $\Delta_2'^2 = 0,000000196$ ,  $\Delta_3'^2 = 0,0111102$ ,  $\Delta_5'^2 = 0,00160753$ , откуда  $\Delta'^2 = 0,00674146$  и  $r_1' = 0,5158 \pm 0,0336$ ,  $r_2' = 1,3437 \pm 0,0316$ .

Подставляя данные табл. 2 в уравнения (24) — (27), (13), (14), (28), (15), (19) и (20), получаем для системы ХП — 2,3-ДХБ следующие величины:  $A_1 = 40,08641$ ,  $A_2 = 1,67526$ ,  $C_1 = 1,31956$ ,  $C_2 = 1,975575$ ;  $r_1 = 0,28763$ ,  $r_2 = 2,03513$ , откуда  $\Delta_1^2 = 0,0083542$ ,  $\Delta_2^2 = 0,0267393$ ,  $\Delta_3^2 = 0,0024034$ ,  $\Delta_4^2 = 0,0109277$ ,  $\Delta_5^2 = 0,0148772$ ,  $\Delta^2 = 0,02110059$ ,  $r_1 = 0,28763 \pm 0,02896$ ,  $r_2 = 2,03513 \pm 0,14165$ .

Представлялось интересным сопоставить вычисленные нами величины констант сополимеризации и среднеквадратичных ошибок для этих пар мономеров со значениями, полученными авторами [14, 15] методом пересечений Майо — Льюиса:  $r_1 = -0,06524 \pm 0,06242$ ,  $r_2 = 1,4607 \pm 0,1503$  у нас и  $r_1 = 0,06 \pm 0,04$ ,  $r_2 = 3,30 \pm 0,2$  [14] для пары  $\alpha$ -ФВФК — ММА;  $r_1 = 0,5158 \pm 0,0336$ ,  $r_2 = 1,3437 \pm 0,0316$  у нас и  $r_1 = 0,36 \pm 0,12$ ,  $r_2 = 3,50 \pm 0,2$  [14] для пары  $\alpha$ -ФВФК — МАК,  $r_1 = 0,28763 \pm 0,02896$ ,  $r_2 = 2,03513 \pm 0,14165$  у нас и  $r_1 = 0,335 \pm 0,055$ ,  $r_2 = 2,15 \pm 0,25$  [15] для пары ХП — 2,3-ДХБ.

Прежде всего бросается в глаза очень большая разница для пар  $\alpha$ -ФВФК с ММА и МАК. Такая разница не может происходить из-за различий в методике расчета и является следствием ошибок, допущенных при вычислении концентраций непрореагировавших мономеров  $M_1$  и  $M_2$  для этих пар.

Отличия между значениями констант сополимеризации для пары ХП — 2,3-ДХБ, вычисленными нами и авторами [15], гораздо меньше и являются следствием различий в методике расчета. Все же, учитывая, что эти величины из одних и тех же экспериментальных данных, следует признать разницу между ними весьма значительной.

Сопоставление этих данных показывает влияние неизбежной субъективности при вычислении констант сополимеризации методом пересечений Майо — Льюиса.

Возвращаясь к константам сополимеризации для пар  $\alpha$ -ФВФК — ММА и  $\alpha$ -ФВФК — МАК, необходимо отметить, что наличие в статье [14] экспериментальных данных позволяет вычислить значения соответствующих констант сополимеризации. В то же время имеются работы, в которых приводятся константы сополимеризации и не приводятся те экспериментальные данные, которые были использованы для их вычисления. Естественно, что проверка в этих случаях исключена, а надежность и ценность информации, даваемой такими константами сополимеризации, уменьшается.

Учитывая простоту и объективность расчета констант сополимеризации по предлагаемому методу, представляется целесообразным использовать его для пересчета описанных в литературе констант сополимеризации в тех случаях, когда в статьях приводятся исходные экспериментальные данные, что позволит исключить неточности, вызванные субъективностью выбора наилучшей точки пересечения.

### Выводы

1. Проанализированы недостатки известных методов вычисления констант сополимеризации из экспериментальных данных.

2. Предложен простой аналитический метод вычисления констант сополимеризации линеаризацией с использованием симметричных уравнений, позволяющий также вычислять среднеквадратичные ошибки определения констант сополимеризации. Показано, что этот метод в равной степени применим к экспериментам, описываемым дифференциальным уравнением Майо — Льюиса, приближенным интегральным уравнением Уоллинга — Бриггса и точным интегральным уравнением Майо — Льюиса.

3. Полученные выражения применены для расчета констант сополимеризации по литературным данным. Сопоставление вычисленных нами значений констант сополимеризации с литературными показывает возможность уточнения определяемых величин за счет исключения субъективных ошибок, связанных с известными методами расчета.

Всесоюзный научно-исследовательский институт  
синтетического каучука  
им. С. В. Лебедева  
Ленинградский институт текстильной  
и легкой промышленности  
им. С. М. Кирова

Поступила в редакцию  
25 VI 1968

### ЛИТЕРАТУРА

1. T. Alfrey, G. Goldfinger, J. Chem. Phys., **12**, 205, 1944.
2. F. R. Mayo, F. M. Lewis, J. Amer. Chem. Soc., **66**, 1594, 1944.
3. F. T. Wall, J. Amer. Chem. Soc., **66**, 2050, 1944.
4. C. Walling, E. R. Briggs, J. Amer. Chem. Soc., **67**, 1774, 1945.
5. G. E. Ham, Copolymerisation, Interscience Publishers, New York, 1964.
6. Т. Алфрей, Дж. Борер, Г. Марк, Сополимеризация, Изд-во иностр. лит., 1953.
7. М. Fineman, S. D. Ross, J. Polymer Sci., **5**, 269, 1950.
8. А. Д. Абкин, С. С. Медведев, Ж. физ. химии, **21**, 1269, 1947.
9. R. M. Joshi, S. L. Karig, J. Polymer Sci., **14**, 77, 508, 1954.
10. Г. А. Штрайхман, Ж. физ. химии, **32**, 512, 1958.
11. D. W. Behnken, J. Polymer Sci., **A2**, 645, 1964.
12. P. W. Tidwell, G. A. Mortimer, J. Polymer Sci., **A3**, 369, 1965.
13. В. Уиттекер, Г. Робинсон, Математическая обработка результатов наблюдений, ОНТИ, 1935.
14. Г. С. Колесников, А. С. Тевлина, А. Б. Аловитдинов, Высокомолек. соед., **7**, 1913, 1965.
15. Н. Г. Карапетян, И. С. Боняков, А. С. Маргарян, Высокомолек. соед., **7**, 1993, 1965.

### ANALYTICAL METHOD FOR DETERMINATION OF COPOLYMERIZATION RATIOS

*A. I. Ezritlev, E. L. Brokhina, E. S. Roskin*

### Summary

Advantages and drawbacks of the existing methods for calculations of copolymerization constants have been analyzed. Analytical method for calculation of copolymerization constants and mean square errors on experimental data have been proposed.