

УДК 541.64 : 539.107

**К ВОПРОСУ ОБ АНАЛИЗЕ ИНТЕГРАЛЬНЫХ КРИВЫХ
КОМПОЗИЦИОННОЙ НЕОДНОРОДНОСТИ СТАТИСТИЧЕСКИХ
СОПОЛИМЕРОВ**

В. А. Мягченков, И. А. Кукушкина, С. Я. Френкель

При построении интегральных кривых распределения сополимеров по составу (ИКРС) наиболее часто используют метод Скейста [1] или Медведева — Абкина [2]. В том и другом случае построение ИКРС требует значительного времени, особые затруднения возникают при необходимости одновременного анализа большого количества ИКРС одного «семейства» (т. е. ИКРС для систем с фиксированными значениями относительных реакционных способностей мономеров, $r_1 = k_{11} / k_{12} = \text{const}$; $r_2 = k_{22} / k_{21} = \text{const}$, варьируются состав исходной мономерной смеси и степень конверсии ψ). Использование аналитических выражений для мольной [3] и весовой [4] функций распределения по составу бинарной статистической сополимеризации существенно упрощает процедуру построения ИКРС, но и в этом случае необходимы довольно громоздкие расчеты зависимостей $(1 - \psi)$ от c_1 для каждого состава исходной мономерной смеси (c_1 — текущая весовая концентрация первого мономера в мономерной смеси). В то же время из самых общих соображений можно ожидать существования простых зависимостей между отдельными кривыми распределения по составу одного семейства. В данной работе рассматриваются возможности экстраполяционного и суперпозиционного метода построения ИКРС, применение которого существенно упрощает построение ИКРС и при благоприятных условиях позволяет судить о характерных особенностях самого процесса сополимеризации при сопоставлении экспериментальных и модельных ИКРС.

Будем рассматривать «классическую» модель сополимеризации ($r_1 = \text{const}$ и $r_2 = \text{const}$) [5], причем вначале остановимся на системах, не имеющих точки азеотропа. Как известно, для таких систем константы сополимеризации связаны неравенством $r_1 > 1$, $r_2 < 1$ или же $r_1 < 1$, $r_2 > 1$, т. е. происходит либо монотонное увеличение ($r_1 < 1$, $r_2 > 1$), либо уменьшение ($r_1 > 1$, $r_2 > 1$) содержания первого компонента в сополимере при нарастании степени конверсии. Соответственно процесс сополимеризации может быть статистически охарактеризован семейством монотонно изменяющихся функций распределения по составу. Здесь и в дальнейшем мы будем оперировать с весовыми концентрациями и с весовыми функциями распределения по составу; на преимущества такого рассмотрения указывалось ранее [5]. Принцип взаимосвязанности кривых распределения по составу одного семейства впервые четко сформулирован Маркертом [6], который проиллюстрировал такую взаимосвязь при анализе дифференциальных кривых распределения по составу (ДКРС). Однако при сопоставительном анализе кривых распределения по составу гораздо удобнее оперировать не ДКРС, а ИКРС и вместо мольных — весовыми функциями распределения [5].

Очевидно, что и в случае ИКРС существует однозначная связь между отдельными ИКРС одного семейства. Основополагающей предпосылкой для существования такой зависимости является то, что для различных начальных составов исходной мономерной смеси на разных стадиях сополимеризации могут получаться фракции одного и того же состава; в то же время можно предсказать состав вновь образующихся фракций при нарастании ψ , если известен состав фракций $a_0 = \alpha\psi = \psi_0$ определенного полимеризационного инкремента $\Delta\psi$ вблизи ψ_0 . Взаимосвязанность

отдельных ИКРС одного семейства проще всего проиллюстрировать рассмотрением зависимостей $(1 - \psi)$ от c_1 . В работе [4] получены весовые аналитические функции, связывающие $(1 - \psi)$ со значениями r_1 , r_2 , g и c_1 :

$$1 - \psi = \left(\frac{c_1}{c_1^0} \right)^{\frac{r_2}{1-r_2}} \left(\frac{1 - r_1 c_1}{1 - c_1^0} \right)^{\frac{r_1}{1-r_1}} \left(\frac{c_1 - \frac{g(1-r_2)}{1+g-r_1-r_2g}}{c_1^0 - \frac{g(1-r_2)}{1+g-r_1-r_2g}} \right)^{\frac{1-r_1r_2}{(r_1-1)(1-r_2)}} \quad (1)$$

Здесь g — отношение молекулярных весов первого и второго мономеров, c_1^0 — исходное значение c_1 . На рис. 1 приведены расчетные зависимости $(1 - \psi)$ от c_1 для двух моделей сополимеризации («бланковые системы»).

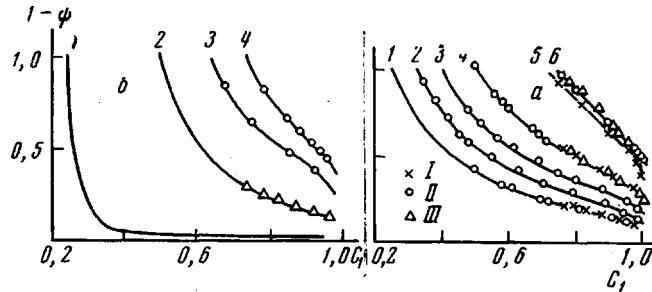


Рис. 1. Зависимости $(1 - \psi)$ от c_1 для бланковых систем:

$a - r_1 = 7,0$; $r_2 = 0,09$; $g = 1,63$ [7], $c_1^0 = 0,75$ (1); $0,68$ (2); $0,6$ (3); $0,5$ (4); $0,27$ (5); $0,25$ (6); кривые 1, 4, 6 построены по формуле (1); точки I, II и III получены по данным кривых 6, 4 и 1 соответственно; по формуле (3); б — $r_1 = 0,1$; $r_2 = 0,7$; $g = 0,8$ [8], $c_1^0 = 0,25$ (1); $0,5$ (2); $0,65$ (3); $0,75$ (4); точки I, II получены по данным кривых 2 и 4 по формуле (3)

мы»). Для построения ИКРС по этим данным подсчитывается состав образующихся макромолекул α для определенных значений c_1 (а значит и для определенного полимеризационного инкремента $\psi \pm d\psi$) по формуле

$$\alpha = \frac{c_1^2(r_1 - g) + c_1g}{c_1^2(r_2g + r_1 - 1 - g) + c_1(1 + g - 2r_2g) + r_2g} \quad (2)$$

На рис. 2 приведены диаграммы составов сополимеров для тех же двух моделей сополимеризации. С использованием диаграммы состава по заданному c_1 легко определяется мгновенное значение α для любого полимеризационного инкремента.

По формулам (1) и (2) легко перейти к зависимости $(1 - \psi) = f(\alpha)$, а значит и к построению теоретических ИКРС. Уже из простого сопоставления кривых видно, что между отдельными кривыми рис. 1, а существует простая связь. Так, кривые 2—б описывают как бы часть процесса сополимеризации, отображенную кривой 1; аналогично кривые 3—б являются составной частью кривой 2 и т. д. Кривая 2, например, описывает тот же самый процесс, что и кривая 1 после достижения степени конверсии $\psi = 0,27$; аналогично кривые 3—б являются частью кривой 1 после достижения степени конверсии (естественно, для процесса с $c_1^0 = 0,75$) 0,44; 0,58; 0,76; 0,73 соответственно.

Нетрудно установить аналогичную корреляцию между другими кривыми рис. 1, а, т. е. между кривыми 2 и 3—б; 4 и 5; 6; 5 и 6, а также между всеми кривыми рис. 1, б. Это отчетливо прослеживается и из анализа формы соответствующих кривых. Различие между кривыми 2 и частью кривой 1 для $\psi \geq 0,27$, между кривой 3 и частью кривой 1 с $\psi \geq 0,44$ и частью кривой 2 с $\psi \geq 0,25$ лишь в масштабном факторе, которым в данном случае является степень конверсии ψ .

Легко показать, что при переходах от одной кривой семейства к другой справедлива формула

$$(1 - \psi)_k = (1 - \psi)_{(k+1)} \cdot (1 - \psi_{k+1, k}), \quad (3)$$

где $\psi_{k+1, k}$ — степень конверсии k -й кривой, которая соответствует c_1^0 для $(k+1)$ -й кривой.

На рис. 1, а и б отмечено соответствие между расчетными значениями $(1 - \psi)$ непосредственно по формулам (1) и (2) и при использовании формулы (3).

Из сказанного следует неизбежность существования однозначной зависимости между отдельными ИКРС одного семейства, так как наличие корреляции кривых, описывающих зависимость $(1 - \psi)$ от c_1 , с неизбежностью означает существование однозначной связи и между ИКРС. К нахождению связи между отдельными ИКРС мы и будем стремиться в дальнейшем.

Следует указать, что мы учитываем лишь конверсионную неоднородность по составу и молчаливо отождествляем изменение состава в пределах полимеризационного инкремента с составом образующихся макромолекул, т. е. пренебрегаем вкладом «мгновенной» неоднородности [9]. Последнее условие выполняется практически для всех случаев радикальной полимеризации, так как время жизни макрорадикалов, как правило, много меньше времени, необходимого для изменения ψ на величину $\Delta\psi$, к тому же подразумевается, что осуществляется синтез достаточно высокомолекулярных продуктов ($M > 10^4$) [9]. На рис. 3, а приведена базисная ИКРС (кривая 1), построенная по данным рис. 1 и 2. В связи с тем, что состав образующихся фракций может изменяться либо в сторону уменьшения, либо в сторону увеличения α при нарастании ψ , возможны лишь два случая экстремальных значений α

$$\begin{aligned} \alpha_n &= \alpha_{\psi=0}, \quad \alpha_k = \alpha_{\psi=\psi_0} \text{ для } r_1 < 1 \text{ и } r_2 > 1; \\ \alpha_n &= \alpha_{\psi=\psi_0}, \quad \alpha_k = \alpha_{\psi=0} \text{ для } r_1 > 1 \text{ и } r_2 < 1 \end{aligned}$$

Переход от первого случая ко второму легко осуществить, если вместо зависимости $x_n - \alpha_1$ (x_n — интегральная весовая доля состава α) оперировать данными $(1 - x_n)$ от $\alpha_2 = (1 - \alpha_1)$, т. е. переход к другому аргументу (средневесовой состав по второму компоненту) позволяет для всех значений r_1 и r_2 иметь дело лишь с определенным типом ИКРС. Здесь и для всех последующих ИКРС $\alpha_n = \alpha_{\psi=0}$ и $\alpha_k = \alpha_{\psi=\psi_0}$, т. е. начальный участок ИКРС ($x_i = 0$) соответствует началу сополимеризации ($\psi = 0$). Для рассматриваемой базисной кривой 1 $\alpha_n = \alpha_{\psi=0}$ и $\alpha_k = \alpha_{\psi=0.6}$. Вначале рассмотрим наиболее простой случай, когда «производные» ИКРС (т. е. ИКРС, построенные с помощью масштабных и суперпозиционных преобразований из базисной кривой) содержат лишь фракции с составом, определяемым α_n и α_k базисной кривой; α_n и α_k — начальное и конечное, а значит — в силу сказанного — минимальное и максимальное значения состава, описываемого базисной кривой. Таким образом, выполняется условие, что значение α_n' лежит в интервале $\alpha_n \leq \alpha_n' < \alpha_k$, где $\psi = \psi_0'$ таково, что $\alpha_k' \leq \alpha_n$; здесь и в дальнейшем штрих означает, что данный

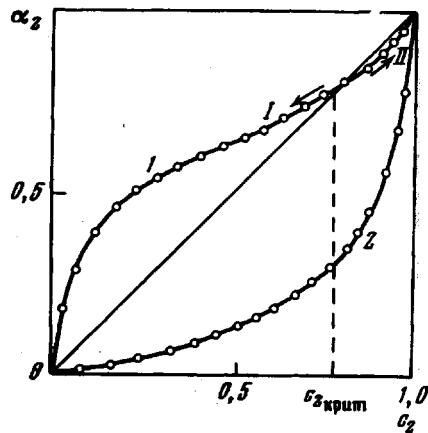


Рис. 2. Зависимость $d\alpha_2 = \alpha_2$ от α_2 (диаграмма состава) для двух моделей сополимеризации:

$$1 - r_1 = 0,1; \quad r_2 = 0,7; \quad g = 0,8; \quad 2 - r_1 = 7,0; \\ r_2 = 0,09; \quad g = 1,63$$

параметр относится к производной ИКРС. Очевидно, что при выполнении этих граничных условий сополимерный образец содержит лишь фракции состава $\alpha_n \leqslant \alpha' \leqslant \alpha_k$, причем весовая доля фракций определенного состава зависит от значений α_n и α_k и ψ_0'/ψ_0 . Можно показать, что для этого случая ординаты производной и базисной ИКРС связаны зависимостью:

$$x_n' = \left[(x_n - x_n) \cdot \frac{1}{x_n - x_n} \right] \left[\frac{\psi_0(x_n - x_n)}{(1 - x_n \psi_0) \psi_0'} \right]; \quad x_n \geqslant x_n \quad (4)$$

В формуле (4) первая квадратная скобка сдвигает начало участка кривой I к значению α_n' и нормирует производную кривую к 1, второй множитель учитывает различие в степенях конверсии базисной и производной ИКРС.

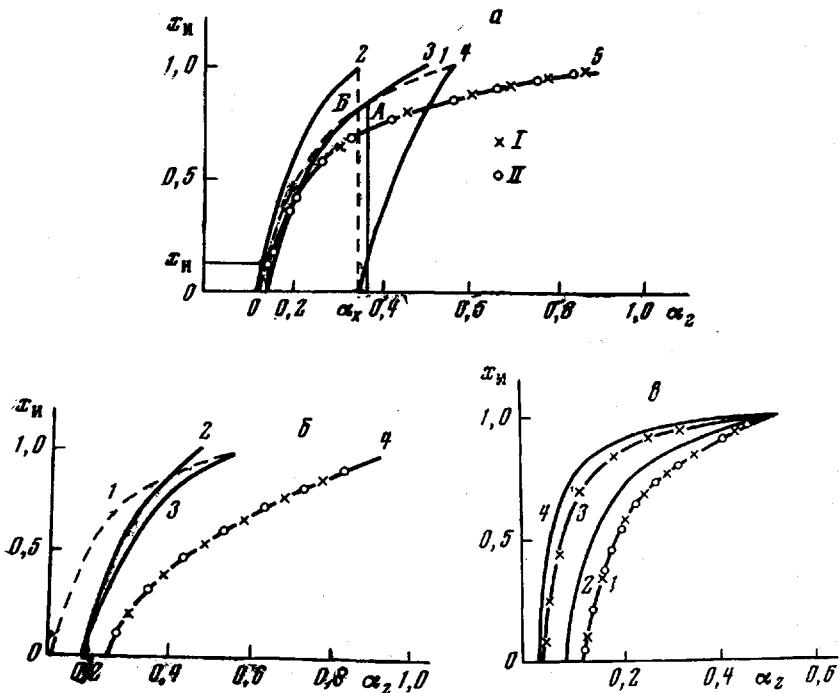


Рис. 3. Интегральные кривые распределения по составу бланковой системы: $r_1 = 7,0$; $r_2 = 0,09$; $g = 1,63$:

a — $c_1^0 = 0,5$ (1, 2, 3); 0,535 (3); 0,81 (4); $\psi = 0,6$ (1); 0,5 (2); 0,55 (3); 0,2 (4); 0,7 (5); 1 — построена по формуле (2); 2 — по формуле (7) с использованием базисной кривой I; 3 — по формуле (5) по данным кривой I; 4 — по формуле (5) с использованием базисной кривой I; 5 — по формуле (7) по данным кривой I; б — $c_1^0 = 0,5$ (1); 0,37 (2); 0,27 (4); $\psi = 0,6$ (1); 0,4 (2); 0,445 (3); 0,52 (4); 1 — по формуле (2); 2 — по формуле (9) с использованием базисной кривой I; 3 — по формуле (9); 4 — по формуле (9) с использованием в качестве базисной кривой 5а; в — $c_1^0 = 0,5$ (1); 0,6 (2); 0,75 (3); 0,82 (4); $\psi = 0,6$ (1); 0,7 (2); 0,84 (3); 0,88 (4); I, II — точки на ИКРС получены соответственно по методу Скейста и по формулам (1), (2)

водной ИКРС. Множитель $(1 - x_n \psi_0)$ равен отношению суммарных весов мономеров для $\Psi_n = \Psi_{x_n=x_n}$ и в начальный период времени ($\psi = 0$; $x_n = 0$). Формула (4) после сокращений принимает вид

$$x_n' = (x_n - x_n) \cdot \frac{\psi_0}{(1 - x_n \psi_0) \psi_0'} \quad (5)$$

По формуле (5), используя базисную кривую I, легко построить целый набор ИКРС, удовлетворяющих граничным условиям (рис. 3, a),

x_n легко определяется по данным базисной ИКРС, а α находится из диаграммы состава. Интересно отметить, что при $\alpha = \alpha_n$ производная ИКРС (кривая 3) пересекает базисную кривую в точке A с ординатой:

$$x_n = x_n' = \frac{x_n \psi_0}{\psi_0' (1 - x_n \psi_0)} / \left[1 - \frac{\psi_0}{\psi_0' (1 - x_n \psi_0)} \right] \quad (6)$$

Естественно, что $\psi_0' < \psi_0$. Если же $\alpha_n = \alpha_n'$, то $x_n = 0$ и для производной ИКРС, имеющей тот же состав исходной мономерной смеси, что и базисная

$$x_n' = x_n \frac{\psi_0}{\psi_0'} \quad (7)$$

Кривая 2 построена именно для этого случая.

Рассмотрим переход к производным ИКРС (рис. 3, a), для которых $\alpha' > \alpha_n$. Остановимся на случае, когда производная и базисная ИКРС имеют один и тот же состав исходной мономерной смеси, но $\psi_0' > \psi_0$. Легко показать, что в этом случае справедлива формула (7) и, если ψ_0 было достаточно велико, то в принципе возможно провести экстраполяцию базисной кривой до $\psi_0' = 1$, тогда

$$x_n' = x_n \psi_0 \quad (8)$$

Однако экстраполяция вблизи $\alpha = 1 - \delta$, где $\delta \rightarrow 0$ неточна.

Если же $\alpha_n'(2) = \alpha_n'(4)$ и $\alpha_n(1) = \alpha_n'(4)$, то базисная кривая 1 является в то же время как бы и суперпозиционной кривой, построенной из производных ИКРС (2 и 4). Здесь и в дальнейшем индекс в скобках характеризует принадлежность параметра к соответствующей кривой.

Из рис. 3, a видно, что при увеличении ψ до 0,5 (т. е. при движении до точки B кривой 1) в сополимере образуются фракции того же состава, что и для сополимеризации, описываемой кривой 2, а при движении вправо от точки B по кривой 1 образуются фракции того же состава, что и для случая, описываемого кривой 4. Отсюда вытекает очень важное свойство ИКРС, а именно, по части ИКРС (например, участку OB) можно построить всю ИКРС, т. е. кривую 1. Это становится возможным потому, что увеличение ψ сопровождается появлением в образце фракций другого состава, но состав этих фракций и их весовая доля заранее предопределены принадлежностью всех ИКРС к одному семейству (в нашем случае $r_1 = 7,0$ и $r_2 = 0,09$ — речь идет о классическом варианте сополимеризации).

Переходим к случаю, когда c_1^0 производной ИКРС больше c_1^0 базисной (рис. 3, б). Здесь переход от базисной кривой к производной наиболее удобно осуществлять в два этапа (кривые 2 и 3 на рис. 3, б): 1) построение ИКРС для $\alpha_n' > \alpha_n$ и $\psi_0' < \psi_0$, аналогично первому варианту (кривая 3 на рис. 3, a); 2) увеличение $\psi_0' > \psi_0$ для того же α_n' вплоть до значений $\psi = 1$, аналогично другому рассматриваемому случаю.

Расчет x_n' можно производить и непосредственно по формуле

$$x_n' = (x_n - x_e) \frac{\psi_0}{\psi_0' (1 - x_n \psi_0)} \quad (9)$$

Понятно, что расчет x_n' по формуле (9) следует проводить лишь до значений $x_n' = 1$. Это же значение $x_n' = 1$ является критическим при экстраполяции производных ИКРС.

В качестве базисной ИКРС можно использовать и производные ИКРС, например, кривая 4 на рис. 3, б получена путем обработки кривой 5 на рис. 3, a по формуле (9). Такое продвижение кривых в сторону увеличения α можно, в принципе, продолжать до значений $\alpha = 1$.

Рассмотрим случай, когда начало производных ИКРС желательно сдвинуть в сторону меньших значений α по сравнению с базисной кривой. Пусть вначале $\alpha'_k = \alpha_k$ и тогда, естественно, $\psi'_0 > \psi_0$. Для этого случая (кривые 2—4 на рис. 3, в) можно показать, что

$$x'_n = x_n' + x_n(1 - x_n'\psi_0') \frac{\psi_0}{\psi'_0} \quad (10)$$

x'_n определяется из условия, что $x_n = x'_n = 1$, т. е. $\alpha'_k = \alpha_k$, и тогда из уравнения (9)

$$x'_n = \frac{\psi'_0 - \psi_0}{\psi'_0(1 - \psi_0)} \quad (11)$$

естественно, $\psi'_0 > \psi_0$.

Формула (11) справедлива для случая $\psi_0' < 1$. Значение c_1^0 для производной ИКРС лучше не уточнять заранее, а задаваться лишь ψ_0' и α'_k .

Таким образом, с помощью одной базисной ИКРС для достаточно большого ψ , по формулам (4) — (11) в принципе можно построить производные ИКРС, охватывающие все возможные значения α ($0 \leq \alpha \leq 1$). Естественно, что производные ИКРС строятся в некотором приближении; точность построения ИКРС зависит от значений r_1 , r_2 и ψ_0 . С увеличением ψ_0 базисной кривой построение производных ИКРС, как видно из рис. 3, облегчается. Для рассматриваемой нами модели сополимеризации рассчитанные производные ИКРС хорошо согласуются с ИКРС, полученными по методу Скейста или из аналитических зависимостей $(1 - \psi)$ от c_1 .

Некоторые осложнения при построении производных ИКРС возникают для систем, имеющих точку азеотропа. Как известно, наличие азеотропа характерно для такой статистической сополимеризации, когда $r_1 < 1$ и $r_2 < 1$ или $r_1 > 1$ и $r_2 > 1$ [10]. Последний случай [7, 9] на практике реализуется крайне редко, поэтому рассмотрим системы с $r_1 < 1$ и $r_2 < 1$. Диаграмма состава для одной из таких сополимерных систем приведена на рис. 2. Характерным для нее является наличие точки перегиба, т. е. для определенных составов исходной смеси по мере увеличения ψ в макромолекулах образующегося сополимера либо увеличивается (участок I кривой 1 на рис. 2), либо уменьшается (участок II) содержание первого компонента. Естественно поэтому, что для построения производных ИКРС необходимо иметь как минимум две базисные кривые (для $c_1^0 > c_{1\text{крит}}$ и $c_1^0 < c_{1\text{крит}}$). На рис. 4, а приведены некоторые производные ИКРС, построенные по формулам (4) — (11), для систем, имеющих точку азеотропа. Следует отметить, что построение производных ИКРС для случаев $c_1^0 > c_{1\text{крит}}$ и $c_1^0 < c_{1\text{крит}}$ удобнее всего осуществлять с использованием двух аргументов: α_2 и $1 - \alpha_2$, т. е. для одного случая оперировать средневесовым составом сополимера по первому компоненту, а для второго — средневесовым составом по второму компоненту. При таком подходе отпадает необходимость в преобразовании формул (4) — (11). Переход от ИКРС для одного аргумента к ИКРС для другого осуществляется очень просто.

Построение производных ИКРС можно осуществлять и другим путем, а именно, построить несколько (практически достаточно двух или трех) базисных ИКРС и, опираясь на них, перейти к построению производных кривых. При таком подходе можно полностью исключить процедуру экстраполяции ИКРС и тем самым повысить точность в построении производных ИКРС. На рис. 4, б приведены три таких перекрывающихся ($\alpha_k(1) > \alpha_k(2)$; $\alpha_k(2) > \alpha_k(3)$; $\alpha_k(3) = 1$, а $\alpha_n(1)$ мало) базисных ИКРС, которые охватывают практически все возможные значения c_1^0 для сополимеров.

Пусть для производных ИКРС задано c_1^0 (4) и ψ_0' (4). Используя базовую кривую 1, можно определить весовые доли фракций, а значит

и $x_n'(4)$ в интервале составов $\alpha_n'(4) \leq a \leq \alpha_n(1)$ по формуле

$$x_n'(4) = [x_n(1) - x'(1)] \frac{1}{1 - x'(1)\psi_0(1)} \frac{\psi_0(1)}{\psi_0'(4)} \quad (12)$$

Само собой разумеется, что $\alpha_n'(4)$ легко определяется по известному $c_1^0(4)$ из диаграммы составов.

В интервале составов $\alpha_n(1) \leq a \leq \alpha_n(2)$, т. е. когда

$$\frac{1 - x'(1)}{1 - x'(1)\psi_0(1)} \psi_0(1),$$

для построения производной кривой 4 $\psi_0'(4)$

лучше применить не экстраполяцию, а воспользоваться информацией о весовых долях и составах полимерных инкрементов, даваемой базисной кривой 2. Величина $x'(4)$ легко определяется по данным построенного (на

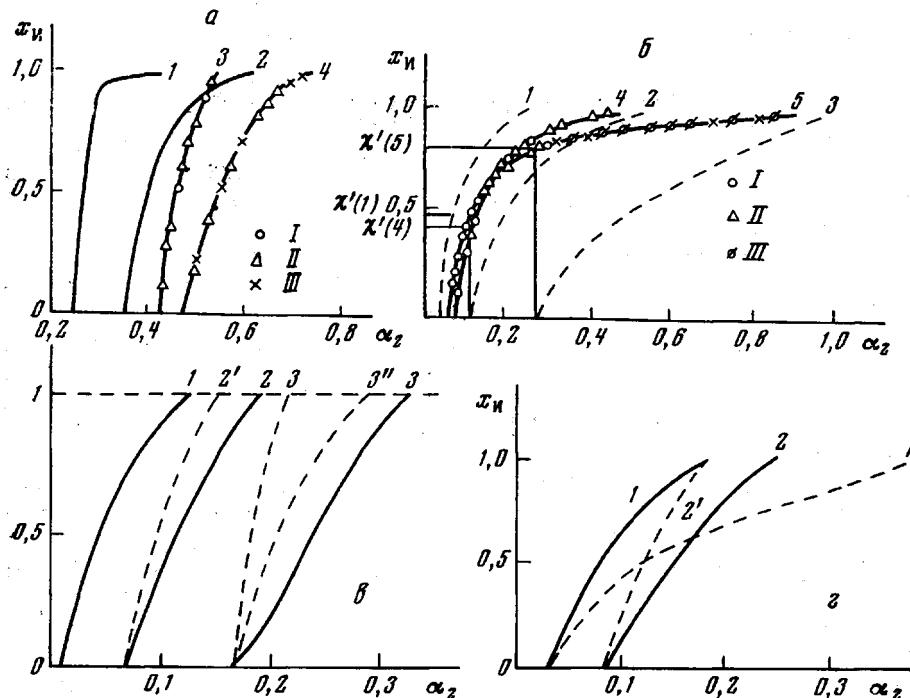


Рис. 4. Интегральные кривые распределения по составу:

а — для бланковой системы с $r_1 = 0,1$; $r_2 = 0,7$; $g = 0,8$; 1, 2, 4 получены с использованием аналитического выражения (2); 1 — точки получены по зависимости (1—4) от $c_1^0(1)$; по уравнению Скейста (II); из кривой 2 по формуле (5) (III); $c_1^0 = 0,25$ (1); 0,5 (2); 0,64 (3); 0,75 (4); $\psi = 0,497$ (1); 0,83 (2); 0,51 (3, 4); б — для бланковой системы

$c r_1 = 7,0$, $r_2 = 0,09$, $g = 1,63$. с — 0,75 (1); 0,5 (2); 0,25 (3); 0,625 (4); 0,68 (5); $\psi = 0,75$ (1); 0,6 (2); 0,545 (3); 0,7 (4); 0,85 (5). 1—3 построены с использованием аналитического выражения (2); 4 — производная ИКРС построена по данным базисных кривых 1 и 2 по формулам (12) и (13); 5 — производная ИКРС построена по данным базисных кривых 1—3 по формулам (12) — (14); точки получены из базисных кривых 1 по формуле (12) (1); 2 по формуле (13) (II) и 3 по формуле (14) (III); в — для системы акриламид — цитраконовая

кислота; $c_1^0 = 0,8$ (1); 0,6 (2); 0,5 (3); $\psi = 0,45$ (1); 0,24 (2); 0,18 (3); 1—3 — экспериментальные кривые, 2' и 3' — производные ИКРС, полученные из базисной кривой 1 по формуле (5); 3'' — производная ИКРС, полученная при использовании в качестве базисной кривой 2; г — для системы акриламид — Na-малеинат: $c = 0,6$ (1); 0,4 (2); $\psi = 0,47$ (1); 0,30 (2); 1, 2 — экспериментальные кривые; 1'—2' — производные ИКРС, полученные при использовании в качестве базисной кривой 2 и 1 соответственно; б — для бланковых систем с $r_2 = \text{const}$, $\psi = \text{const}$, $c_1^0 = \text{const}$; 1 и 3 — стационарный процесс для различных значений r_1 ; 2 — нестационарный процесс (варьируется r_1)

основании базисной кривой 1) участка кривой 4. Ордината $x_{\text{и}}'(4)$ для $x_{\text{и}}' > x'(4)$ определяется с использованием базисной кривой 2 по формуле

$$x_{\text{и}}'(4) = x'(4) + x_{\text{и}}(2) [1 - x'(4)\psi_0'(4)] \cdot \frac{\psi_0(2)}{\psi_0'(4)} \quad (13)$$

В области составов $\alpha_{\text{и}}(2) \leq a \leq \alpha_{\text{и}}(1)$ происходит наложение точек производной кривой 4 при обработке данных по формулам (12) и (13), что обусловлено перекрытием базисных кривых 1 и 2. Соответствие точек от двух и более базисных кривых на кривой 4 является дополнительным свидетельством правильности построения производных ИКРС. Если окажется, что и при использовании базисной кривой 2 производная ИКРС не доведена до $\psi_0 = \psi_0'(4)$, тогда вместо экстраполяции можно воспользоваться информацией, даваемой базисной кривой 3. В этом случае $\alpha_{\text{и}}(2) \leq a \leq \alpha_{\text{и}}(3)$ и уравнение для определения ординаты производной ИКРС примет вид

$$x_{\text{и}}(5) = x'(5) + x_{\text{и}}(3) [1 - x'(5)\psi_0'(5)] \cdot \frac{\psi_0(3)}{\psi_0'(5)} \quad (14)$$

$x'(5)$ легко находится из участка производной ИКРС (5) для составов фракций $\alpha_{\text{и}}(3) \leq a \leq \alpha_{\text{и}}(2)$, построенного аналогично кривой 4 по базисной кривой 2.

Как видно из рис. 4, б, использование суперпозиционного принципа обеспечивает быстрое и надежное построение ИКРС для классических систем. Построенная производная ИКРС является в то же время как бы и образующей ИКРС данного семейства. Этот принцип суперпозиции ИКРС особенно важен при проведении сопоставительного анализа набора экспериментальных ИКРС, для которых может и не существовать простой корреляции между отдельными ИКРС (в так называемых «особых» случаях сополимеризации [5]).

Обобщая все варианты перехода от базисных ИКРС к производным, можно указать, что для классической модели сополимеризации характерно существование однозначной зависимости между отдельными ИКРС одного семейства; в то же время такой однозначности нельзя ожидать, в общем случае, для особых систем. Особые случаи сополимеризации можно разделить на три группы.

1. Сама схема сополимеризации более сложна, чем в классическом случае. Сюда, в первую очередь, следует отнести такие процессы сополимеризации, когда относительная реакционная способность мономеров зависит не только от характера концевого, но и предконцевого и более далеких звеньев, а также при протекании достаточно интенсивных реакций с разрывом цепи [11, 12], при наличии деполимеризационного процесса [13] и при возникновении в системе нескольких реакционных центров (в случае, если состав образующихся макромолекул зависит от протекания реакции в том или ином направлении [14]).

2. Относительная реакционная способность мономеров изменяется при увеличении ψ и изменении c_1^0 [5, 15]. Этот нестационарный случай сополимеризации можно формально интерпретировать введением спектра констант сополимеризации (само понятие «константа» здесь несколько условно и лучше пользоваться изначальным термином Майо и Льюиса «отношение активностей». Полезно, в связи с этим, заметить, что сами Майо и Льюис принципиально не исключали различные варианты «аномальных» сополимеризаций и не несут никакой ответственности за последующие злоупотребления их классической моделью при анализе любых сополимеризаций (см. [16])). Сюда же надо отнести системы, в которых изменяется вероятность комплексообразования при вариации ψ и c_1^0 [17, 18].

3. Процесс сополимеризации является гетерофазным, и уже одно это может обусловить его аномальность, даже если $r_1 = \text{const}$ и $r_2 = \text{const}$ [19, 20].

Полезно указать, что нарушение обычной корреляции между отдельными ИКРС, выражаемой формулами (4) — (14), уже является достаточным критерием аномальности процесса, однако возможна случайная корреляция между отдельными ИКРС и для особых систем. Это получается тогда, когда вклад аномального фактора в композиционную неоднородность оказывается одинаковым для ИКРС различных семейств.

Сопоставительный анализ ИКРС совместно с данными по зависимостям

$$\frac{c}{(1 - c_2)} \cdot \left(g - \frac{1 - a_2}{a_2} \right) \text{ от } \left(\frac{c_2}{1 - c_2} \right)^2 \frac{(1 - a_2)}{a_2} \text{ и значениями } f_3 \text{ отдель-}$$

ных ИКРС позволяет надеяться провести правильную оценку «особого» характера сополимеризации.

Ранее отмечалось [21], что об особенностях процесса сополимеризации можно судить и по значению параметра

$$f_3 = (\bar{a}_z - \bar{a}_w) \bar{a}_w = \left\{ \frac{\sum_{i=1}^k a_i w_i^2}{\sum_{i=1}^k a_i w_i} - \sum_{i=1}^k a_i w_i \right\} \sum_{i=1}^k a_i w_i, \quad (15)$$

здесь w_i — весовая доля i -й фракции состава a_i , k — общее число фракций. Наиболее удобно оперировать не абсолютным значением параметра f_3 , а относительной функцией $\gamma = f_3 / f_3' - 1$, где f_3' — значение f_3 для бланковой системы.

Полезные сведения об особенностях процесса сополимеризации можно получить не только из сопоставительного анализа совокупности ИКРС, но и при анализе отдельной ИКРС в координатах $c_2 / (1 - c_2)$ [$g = (1 - a_2) / a_2$] от $c_2 / (1 - c_2)^2 [(1 - a_2) / a_2]$ [16].

Проиллюстрируем приложение рассмотренных принципов анализа для некоторых конкретных случаев сополимеризации. Необходимо, прежде всего, отметить, что в научной литературе крайне мало систематизированных данных о распределении по составу для определенных сополимерных систем [5, 22]. Это, в основном, объясняется как трудностями в получении самих ИКРС [23], так и тем, что в некоторых случаях построенные экспериментальные ИКРС не отражают истинную неоднородность по составу в образце, что всегда надо иметь в виду при интерпретации данных по фракционированию сополимеров [24, 25].

На рис. 4, в приведены экспериментальные данные о полидисперсности по составу при сополимеризации акриламида с цитраконовой кислотой в 5 %-ном водном растворе [26]. При переходе от базисной кривой 1 к производным кривым 2' и 3' по формулам (4) — (14) видно, что отличие производных (2' и 3') и экспериментальных кривых (2 и 3) превосходит ошибку эксперимента. То же самое несоответствие имеет место и при использовании в качестве базисной кривой 2 (см. положение кривых 3 и 3''). В данном случае несоответствие базисных и производных ИКРС обусловлено непостоянством pH для различных c_1^0 ; кроме того, pH зависит и от ψ [27]. В то же время известно [28], что для изученной системы относительные реакционные способности мономеров существенно зависят от pH среды, что в данном случае и обуславливает аномальность процесса и несоответствие между отдельными экспериментальными ИКРС.

На рис. 4, г приведены ИКРС для системы акриламид — Na-маленат; данные по ИКРС получены с помощью препаративного фракционирования [29]. И здесь взаимосвязь между производными и базисной кривой

(см. кривые 1—2') более сложна, чем следует из формул (4) — (14). В данном случае кривые 1 и 2 относятся к разным семействам, потому что процесс сополимеризации, частично отображенный кривыми 1 и 2, протекает в системах с различной ионной силой, и в то же время относительные активности мономеров в рассматриваемых системах зависят от эффективной ионной силы.

На рис. 4, ∂ приведены данные по ИКРС для стационарной и нестационарной моделей сополимеризации [30]. Из сопоставления кривых с достаточной очевидностью следует, что в этом случае не существует простой корреляции между отдельными кривыми. Здесь необходимо отметить, что при определенных значениях функции f_1 и f_2 ($r_1 = f_1(\psi)$, $r_2 = f_2(\psi)$) возможен такой случай, когда при нестационарном процессе сополимеризации неоднородность по составу близка к нулю и при достаточно большом значении ψ . В этом случае состав макромолекул остается постоянным не за счет того, что $c_1 \neq \varphi(\psi)$, а потому, что при изменении ψ , c_1 и r_1 , r_2 изменяются так, что $a \neq f(\psi)$ для определенной области значений ψ и c_1^0 .

Выводы

1. Выведены соотношения, связывающие весовые интегральные кривые распределения сополимеров (ИКРС) для «классических» систем при бинарной статистической сополимеризации.

2. Построенные «производные» ИКРС хорошо согласуются с ИКРС, построенными по методу Скейста, что подтверждено анализом двух «бланковых» систем: без азеотропа ($r_1 = 7,0$, $r_2 = 0,09$, $g = 1,63$) и с азеотропом ($r_1 = 0,1$, $r_2 = 0,7$, $g = 0,8$).

3. Применение суперпозиционного принципа особенно перспективно при сопоставительном анализе большого числа ИКРС; в этом случае можно не только зафиксировать появление «аномалий» в системе, но и получить информацию о причине этой аномалии.

4. При сопоставительном анализе экспериментальных ИКРС ряда «обычных» систем получены более сложные соотношения между отдельными ИКРС, чем для классических систем, что позволило подтвердить прямые выводы об особом характере сополимеризации в этих системах.

Казанский филиал Всесоюзного
научно-исследовательского института
синтетического каучука им. С. В. Лебедева
Казанский химико-технологический институт
Институт высокомолекулярных соединений
АН СССР

Поступила в редакцию
26 II 1971

ЛИТЕРАТУРА

1. J. Skeist, J. Amer. Chem. Soc., 68, 1781, 1946.
2. Л. М. Гиндин, А. Д. Абкин, С. С. Медведев, Ж. физ. химии, 21, 1969, 1947.
3. V. E. Meuer, G. G. Lowry, J. Polymer Sci., A3, 2843, 1965.
4. B. A. Мягченков, С. Я. Френкель, Высокомолек. соед., A11, 2348, 1969.
5. B. A. Мягченков, С. Я. Френкель, Успехи химии, 37, 2247, 1968.
6. G. Markert, Makromolek. Chem., 103, 109; 109, 112, 1967.
7. Ц. Тэйдзи, Реакции получения синтетических полимеров, Госхимиздат, 1963.
8. F. Lewis, J. Young, J. Polymer Sci., 54, 411, 1961.
9. К. Бемфорд, У. Барб, А. Дженинс, П. Оньон, Кинетика радикальной полимеризации виниловых соединений, Изд-во иностр. лит., 1961.
10. Т. Алфрей, Д. Борер, Г. Марк, Сополимеризация, Изд-во иностр. лит., 1953.
11. Н. С. Ениколопян, В. И. Иржак, Б. А. Розенберг, Успехи химии, 35, 714, 1966.
12. Н. С. Ениколопян, Сб. Химическая кинетика и цепные реакции, изд-во «Наука», 1966, стр. 452.
13. G. Walling, J. Polymer Sci., 16, 315, 1955.
14. А. А. Дургарян, Высокомолек. соед., 8, 790, 1966.
15. В. А. Мягченков, В. Ф. Куренков, Е. В. Кузнецов, Промышленность химических реагентов и особо чистых веществ, 1968, вып. 12, стр. 167.
16. В. А. Мягченков, С. Я. Френкель, Докл. АН СССР, 186, 631, 1969.

17. В. Б. Голубев, В. П. Зубов, Л. И. Валуев, Г. С. Наумов, В. А. Кабанов, В. А. Каргин, Высокомолек. соед., А11, 2689, 1969.
18. Л. И. Валуев, Диссертация, 1970.
19. В. А. Мягченков, В. Ф. Куренков, J. Polymer Sci., 7, A-1, 3279, 1969.
20. В. А. Мягченков, В. Ф. Куренков, С. Я. Френкель, Международный симпозиум по макромолекулярной химии, Будапешт, 1969.
21. В. А. Мягченков, В. Ф. Куренков, С. Я. Френкель, Докл. АН СССР, 181, 147, 1968.
22. Copolymerization, Ed. by G. Ham, N. Y., 1964.
23. А. Д. Литманович, А. Л. Изюмиников, В кн.: Новое в исследовании полимеров, изд-во «Мир», 1968, стр. 200.
24. O. Fuchs, Ber. Bunsen Ges. phys. Chem., 70, 267, 275, 1966.
25. Л. Г. Кудрявцева, А. Д. Литманович, Высокомолек. соед., А9, 1016, 1967.
26. В. А. Мягченков, В. Ф. Куренков, С. Я. Френкель, Высокомолек. соед., А11, 1789, 1969.
27. В. А. Мягченков, В. Ф. Куренков, Труды КХТИ им. С. М. Кирова, 1969, вып. 40, 378.
28. D. J. Currie, F. S. Dainton, W. S. Watt, Polymer, 6, 451, 1965.
29. В. А. Мягченков, В. Ф. Куренков, Е. В. Кузнецов, С. Я. Френкель, Europ. Polymer J., 6, 63, 1970.
30. В. А. Мягченков, В. Ф. Куренков, Е. В. Кузнецов, Международный симпозиум по макромолекулярной химии, Монреаль, 1968.

ON THE ANALYSIS OF THE INTEGRAL CURVES OF THE COMPOSITION INHOMOGENEITY OF RANDOM COPOLYMERS

V. A. Myagchenkov, I. A. Kukushkin, S. Ya. Frenkel',

Summary

In a comparative analysis of the integral composition distribution curves (ICDC) of fundamental importance is classification of a particular system as «peculiar» or «classic». The relations between ICDC deduced allow to judge not only of the presence or absence of an «anomaly» in the system, but also (under favorable conditions) of the reasons of the appearance of this «anomaly». The relations deduced are applied to «blank» systems with and without an azeotrope point ($r_1 = 0,1$, $r_2 = 0,7$, $g = 0,8$ and $r_1 = 7,0$, $r_2 = 0,09$, $g = 1,63$). A good agreement has been obtained between «derived» ICDC and those calculated by Skeist's method. The application of the relations obtained to analysis of experimental ICDC of «peculiar» systems has confirmed the previous conclusions about the «peculiar» nature of copolymerization in these systems. An important advantage of this approach is that it eliminates the necessity to use «blank» systems.
