

## ЛИТЕРАТУРА

1. Р. В. Узина, Шинный корд, состояние и основные пути совершенствования технологии его обработки, ЦНИИТЭНефтехим, 1970.
  2. В. Е. Басин, Каучук и резина, 1966, № 8, 36.
  3. И. Л. Шмурек, Н. М. Никитин, Р. В. Узина, Каучук и резина, 1969, № 11, 48.
  4. G. Jaume, K. Valseg, Papier, 19, 572, 1965.
  5. В. А. Берестнев, Н. И. Гречушкина, М. Б. Лыткина, В. А. Каргин, Химич. волокна, 1962, № 3, 45.
  6. В. А. Берестнев, Л. С. Дубова, Е. С. Алексеева, Химич. волокна, 1963, № 5, 29.
  7. Р. Бэррер, Диффузия в твердых телах, Изд-во иностр. лит., 1948.
  8. И. Л. Шмурек, Высокомолек. соед., A11, 1378, 1969.
- 

УДК 541.64 : 681.142

### РАСЧЕТ КРИВЫХ НЕОДНОРОДНОСТИ СОПОЛИМЕРОВ ПО СОСТАВУ НА ЦИФРОВОЙ ВЫЧИСЛИТЕЛЬНОЙ МАШИНЕ

*В. А. Мягченков, С. Я. Френкель, В. М. Центовский,  
В. С. Центовская*

Важной характеристикой сополимеров является функция распределения по составу. Для бинарной сополимеризации в случае, если процесс может быть охарактеризован двумя константами сополимеризации  $r_1$  и  $r_2$ , получение интегральных (ИКРС) и дифференциальных (ДКРС) кривых распределения по составу можно проводить по методу Скейста [1]. Однако этот широко распространенный метод имеет существенный недостаток — он не обеспечивает получения функций распределения в аналитическом виде. В работах [2, 3] получены аналитические функции  $(1 - \psi)$  и  $\Delta c_1$ , описывающие полидисперсность по составу при бинарной сополимеризации для разных стадий процесса. Для перехода к ИКРС строили зависимости  $1 - \psi = f(c_1)$  и  $\Delta c_1 = f(c_1)$  и рассчитывали их функции по формулам

$$1 - \psi = \left( \frac{c_1}{c_1^0} \right)^{\frac{r_2}{1-r_2}} \left( \frac{1 - c_1}{1 - c_1^0} \right)^{\frac{r_1}{1-r_1}} \left( \frac{c_1 - y}{c_1^0 - y} \right)^z \quad (1)$$

$$y = \frac{g(1 - r_2)}{1 + g - r_1 - r_2 g}; \quad z = \frac{1 - r_1 \cdot r_2}{(r_1 - 1) \cdot (1 - r_2)} \\ \Delta c_1 = \frac{c_1^2(r_1 - g) + c_1 g}{c_1^2(r_2 g + r_1 - 1 - g) + c_1(1 + g - 2r_2 g) + r_2 g} \quad (2)$$

Здесь  $g$  — отношение молекулярных весов первого и второго мономеров,  $c_1$  — весовое содержание первого мономера в мономерной смеси при степени конверсии  $\psi$ ;  $c_1^0 = c_1$  при  $\psi = 0$ .

По известным  $\Delta c_1$  и  $\psi$  строили ИКРС (в координатах  $X - \Delta c_1$ , где  $X_i = \psi_i/\psi_0$  — интегральная весовая доля  $i$ -фракции,  $\psi_0$  — максимальное значение данной функции) и ДКРС [4]. По данным ИКРС подсчитывали параметр  $f$  [5], являющийся численной характеристикой неоднородности по составу

$$f = \left( \sum_{i=1}^k \omega_i a_i^2 \mid \sum_{i=1}^k \omega_i a_i - \sum_{i=1}^k \omega_i a_i \right) \cdot \sum_{i=1}^k \omega_i a_i, \quad (3)$$

$\omega_i$  — весовая доля фракции состава  $a_i$ .

Построение ИКРС и подсчет параметра  $f$  требуют больших затрат времени, особенно если необходимо построить набор ИКРС при вариации  $r_1, r_2, g, c_1^0$ . О такого рода трудностях в обработке данных указано и в работе [6], где приведены оценки неоднородности по составу в случае концептной и предконцептной моделей сополимеризации. В связи с этим был разработан алгоритм решения данной задачи.

Для построения интегральных кривых распределения вычисляют значения функций  $X(c_1, c_1^0, g)$  и  $\Delta c_1(c_1, g)$  при одинаковых значениях  $c_1$  согласно приведенной операторной схеме алгоритма

$$I_0 \quad A_1 \quad A_2 P_3 \stackrel{13}{\overline{\quad}} A_4 \quad A_5^{jk} \Pi_6 A_7 \stackrel{14}{\overline{\quad}} A_8^{ijk} \Pi_9 P_{10} \stackrel{14}{\overline{\quad}} A_{11}^i P_{22} \stackrel{16}{\overline{\quad}}; \\ \stackrel{3}{\overline{\quad}} A_{13} \stackrel{10}{\overline{\quad}}; \stackrel{10}{\overline{\quad}} A_{14}^i P_{15} \stackrel{12}{\overline{\quad}} A_{16} \Pi_{17} A_{18}^j P_{19} \stackrel{2}{\overline{\quad}} A_{20}^k P_{21} \stackrel{1}{\overline{\quad}} Y_{22},$$

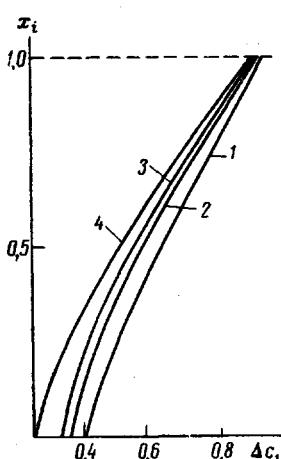
где  $I_0$  — ввод исходных данных  $r_1, r_2, c_{1\max}, c_{1\min}, h'c_{1k}, h''c_{1k}, c_{1k}^0, g_j, k = 1, 2, \dots, m, j = 1, 2, \dots, n; A_1, A_{20}$  — присваивание значений  $k$ , начиная с 1 до  $m$  соответственно  $k := 1$  и  $k := k + 1$ ;  $A_2, A_{18}^j$  — аналогичны предыдущим операторам, выполняются только для  $j := 1$  и  $j := j + 1$ ;  $P_3 P_{10}$  — проверка выполнения условия  $(r_1 - 1)' > 0$ : если условие выполнено, производятся вычисления для пар  $(r_1 > 1, r_2 < 1)$ , если нет — для пар  $(r_1 < 1, r_2 > 1)$ ;  $A_4, A_{13}$  — присваивание значений  $c_{10} := c_{1\min}$  и  $c_{10} := c_{1\max}$ ;  $A_5$  — вычисление  $\psi_0$  по формуле (1);  $A_7$  — присваивание значения  $c_{1i} := c_{1i}^0$ ;  $A_8$  — вычисления значений  $x_i$  и  $\Delta c_1$  по формулам (1), (2);  $A_{11}^i, A_{14}^i$  — изменение значения  $c_{1i}$  на величину шага соответственно  $c_{1i+1} = c_{1i} + h_{c_i}'$  и  $c_{1i+1} = c_{1i} - h_{c_i}''$ ;  $P_{12}, P_{16}$  — проверка выполнения условия  $c_{1i+1} - c_{1i}^0 \leq 0$  и  $c_{1i}^0 - c_{1i+1} \leq 0$ ; если условие выполняется, управление передается оператору  $A_8$ , если нет — оператору  $A_{16}$ ;  $A_{16}$  — вычисление параметра  $f$  по формуле (3);  $P_{19}, P_{21}$  — проверка выполнения условия  $j + 1 \leq n$  и  $k + 1 \leq m$ ; если условие выполняется, управление передается соответствующим операторам  $A_2$  и  $A_1$ , если нет — следующему по номеру оператору;  $\Pi_6, \Pi_9, \Pi_{17}$  — печать полученных результатов;  $Y_{22}$  — конец вычислений.

ИКРС для  $r_1 = 5$  и  $r_2 = 0,1$  при  $c_1^0 = 0,2$ ;  $g = 0,1$  (1);  $0,2$  (2);  $1,0$  (3);  $10$  (4) и  $\psi = 0,978$  (1, 2);  $0,975$  (3) и  $0,966$  (4)

Анализ функций  $\psi = f(c_1, c_1^0, g)$  показал, что она всегда положительна ( $0 < \psi < 1$ ) для пар  $(r_1 > 1, r_2 < 1)$  при  $0 < c_1 \leq c_1^0$ , а для пар  $(r_1 < 1, r_2 > 1)$  при  $c_1^0 \leq c_1 < 1$ .

В приведенном алгоритме каждому значению  $c_1^0$  соответствуют определенные шаги изменения  $c_1 = h_{c_i}'$  и  $h_{c_i}''$ , которые выбирают таким образом, чтобы получить  $\sim 20$  значений  $\Delta c_1$  и  $x$ : значения  $c_1$  принимали равными 0,99 и 0,01. Для каждой кривой распределения подсчитан параметр  $f$  по формуле (3), где  $\omega_i = X_i - X_{i+1}$ .

Расчеты произведены на ЦВМ «Наира». На рисунке и в таблице приведены расчетные ИКРС и значения параметра  $f$  для различных моделей сополимеризации. Приведенные данные свидетельствуют о зависимости ИКРС (и, как следствие этого, значения параметра  $f$ ) от отношения молекулярных весов мономерных компонентов в бинарной сополимеризации. Эта зависимость имеет довольно сложный вид для различных моделей сополимеризации, поэтому возникает необходимость дальнейших исследований в этой области.



**Значения параметра неоднородности по составу  $f$  для различных моделей сополимеризации**

$r_1$	$r_2$	$c_1^0$	$f$						
			$g = 0,1$	$g = 0,2$	$g = 0,5$	$g = 1$	$g = 2,0$	$g = 5$	$g = 10$
5	0,1	0,2	0,02203	0,021578	0,0224	0,02458	0,027699	0,031657	0,033737
		0,4	0,04214	0,03973	0,03733	0,03714	0,03875	0,042599	0,04543
		0,6	0,04429	0,04132	0,037446	0,03541	0,03479	0,036144	0,038002
		0,2	0,001295	--	0,004104	0,005414	0,006390	0,007141	0,007427
1,1	0,5	0,4	0,00137	--	0,00565	0,00929	0,01299	0,01657	0,01815
		0,6	0,0086	--	0,00301	0,00595	0,01034	0,01628	0,01952
		0,2	0,008135	0,008823	0,010337	0,011656	0,012773	0,013722	0,014107
2	0,333	0,4	0,02006	0,02079	0,02299	0,02564	0,02861	0,031871	0,03344
		0,6	0,02371	0,02410	0,025617	0,02789	0,03106	0,035556	0,03823
		0,2	0,012443	0,012841	0,014161	0,015737	0,017605	0,020061	0,021603
0,05	10	0,4	0,023943	0,023913	0,025285	0,027579	0,030649	0,034947	0,037716
		0,6	0,033361	3,032207	0,031951	0,03452	0,036332	0,041052	0,044293
		0,2	0,023074	0,020659	0,017645	0,016038	0,015091	0,014555	0,014440
0,333	2	0,4	0,038235	0,035556	0,031068	0,027890	0,025617	0,024105	0,023715
		0,6	0,038448	0,031871	0,028613	0,025641	0,022990	0,020791	0,020068
		0,2	0,008775	0,005807	0,002423	0,001097	0,000552	--	0,000233
0,5	1,1	0,4	0,019523	0,016285	0,010340	0,005951	0,003017	--	0,000864
		0,6	0,015154	0,016579	0,012993	0,009296	0,005656	--	0,001378

## Выводы

Предложена программа расчетов на цифровой вычислительной машине параметра  $f$  и весовых и мольных функций распределения по составу для моделей сополимеризации, подчиняющихся уравнению Майо — Льюиса.

Казанский химико-технический институт им. С. М. Кирова

Поступила в редакцию  
22 I 1971

## ЛИТЕРАТУРА

1. J. Skeist, J. Amer. Chem. Soc., 68, 1781, 1946.
2. V. E. Meuseg, G. G. Lougge, J. Polymer Sci., A3, 2843, 1965.
3. В. А. Мягченков, С. Я. Френкель, Высокомолек. соед., А11, 2348, 1969.
4. В. А. Мягченков, С. Я. Френкель, Успехи химии, 37, 2245, 1968.
5. В. А. Мягченков, В. Ф. Куренков, С. Я. Френкель, Докл. АН ССР, 181, 147, 1968.
6. А. Л. Изюмников, Ю. П. Вирский, Высокомолек. соед., А9, 1936, 1937

УДК 541 (64 + 8) : 547.458

## ИЗУЧЕНИЕ РАСТВОРОВ АЦЕТАТОВ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ МЕТОДОМ ДИСПЕРСИИ ОПТИЧЕСКОГО ВРАЩЕНИЯ

*А. С. Бунтяков, В. М. Аверьянова*

Ранее было показано [1, 2], что растворитель принимает активное участие в формировании структуры полимера. Однако механизм специфического влияния растворителя мало исследован.

В данной работе изучены растворы ацетатов целлюлозы (АЦ) с различным содержанием связанной уксусной кислоты (АЦ-1 — 60,3, АЦ-2 — 55,5%) в различных растворителях методом дисперсии оптического вращения (ДОВ). Этот метод широко используется для решения стереохимических, конформационных и структурных вопросов оптически-активных веществ [3].

Измерения ДОВ проводили на спектрополяриметре СПУ-Е в диапазоне длин волн 300—600 мкм в стеклянной термостабильной поляриметрической трубке длиной 1 дм с кварцевыми окошками при  $20 \pm 0,1^\circ$ .

Коэффициенты преломления растворителей измеряли на рефрактометре ИРФ-23 при трех длинах волн 589, 547 и 436 мкм. Коэффициенты преломления для других длии волн в изучаемом диапазоне вычисляли по двухчленной формуле Коши [4]. Растворители перед приготовлением растворов высушивали и подвергали перегонке.

В работе исследовали растворы АЦ с концентрацией 0,01 г/мл, которые давали значительные наблюдаемые углы вращения во всех использованных растворителях. Изменение концентрации полимера в пределах от 0,005 до 0,03 г/мл заметно не изменяет удельное вращение.

В предварительных экспериментах показано, что агрегация молекул и присутствующие гемицеллюлозы существенно не влияют на ДОВ растворов АЦ.

Наблюдаемые углы вращения пересчитывали на молекулярное вращение по формуле [5]  $[m']_\lambda^{20} = \frac{3}{n_\lambda^2 + 2} \cdot \frac{M_0}{100} [\alpha]_\lambda^{20}$ , где  $M_0$  — молекулярный вес мономерного звена;  $n$  — коэффициент преломления растворителя;  $[\alpha]$  — удельное вращение;  $\lambda$  — длина волны падающего света.

Полученные для образца АЦ-1 данные приведены на рисунке, а. В уксусной кислоте (УК), диметилформамиде (ДМФА) и нитрометане (НМ) оптическое вращение АЦ имеет небольшие абсолютные значения, и вся дисперсионная кривая аномальна [5], в то время как в метиленхлориде (МХ),