

УДК 541.64

О ДВУХЭТАПНОЙ СХЕМЕ АНАЛИЗА БИНАРНЫХ
СТАТИСТИЧЕСКИХ СОПОЛИМЕРОВ

В. А. Мягченков, В. Ф. Буренков, Е. В. Кузнецов,
А. Е. Ваганова

При обработке экспериментальных данных во многих работах без предварительного анализа постулируется постоянство относительных активностей мономеров реакции сополимеризации. Такой подход в отношении «особых» [1] систем является заведомо ошибочным и, как следствие этого, полученные формальной обработкой данных значения констант сополимеризации r_A и r_B являются по существу лишь кажущимися характеристиками процессов. Поэтому особую значимость приобретает вопрос, является ли конкретный процесс сополимеризации «классическим» или «особым». Наиболее прост и в то же время наименее надежен анализ диаграмм состава. При наличии систематизированных экспериментальных данных по зависимости $\alpha_A = f(\beta_A^\circ, \psi)$ (здесь ψ — степень конверсии, α_A и β_A° — весовое содержание компонента А в сополимере и в исходной мономерной смеси соответственно) и достаточно высокой точности в определении α_A и ψ в принципе можно вынести суждение о наличии или отсутствии зависимостей $k_{AA}/k_{AB} = f(\beta_A^\circ, \psi)$ и $k_{BB}/k_{BA} = f(\beta_A^\circ, \psi)$, где k_{AA} и k_{AB} — константы скорости и взаимодействия макрорадикалов с концевыми звеньями А и с мономерами А и В; k_{BB} и k_{BA} — то же с концевыми звеньями В и с мономерами В и А соответственно.

В этом направлении наиболее перспективно проводить обработку данных эксперимента по методике, предложенной Мортимером и Тидвеллом [2]. Однако и при такой обработке данных остается открытым вопрос об интерпретации отклонений $\alpha_A = f(\beta_A^\circ, \psi)$, а именно обусловлены ли эти отклонения аномальностью процесса сополимеризации или же являются следствием экспериментальных ошибок. Для достижения однозначности в этом вопросе необходимо, как минимум, тщательное сопоставление экспериментальных погрешностей при определении констант сополимеризации Δr_A и Δr_B с расчетными значениями этих величин. Значения Δr_A и Δr_B зависят главным образом от следующих факторов: от степени чистоты анализируемого сополимера; точности метода определения состава сополимера; абсолютных значений r_A и r_B ; точности определения ψ ; от величины мгновенной неоднородности по составу (влияние этого фактора регламентируется степенью полимеризации; для полимеров с молекулярным весом $M > 10^5$ эта зависимость для бинарной сополимеризации несущественна [3]) и от погрешности методики обработки экспериментальных данных, и эта ошибка, в свою очередь, косвенно зависит от значений r_A и r_B .

При корректном учете всех шести перечисленных факторов в расчетной оценке Δr_A и Δr_B и после сопоставления этой суммарной величины погрешности с величинами Δr_A и Δr_B , полученными формальной обработкой экспериментальных данных, можно сделать выводы о характерных особенностях процессов.

Гораздо более надежные суждения об особенностях процесса сополимеризации можно сделать при сопоставлении кривых распределения по составу. Ранее [4] отмечалось, что об аномальности процесса сополимеризации можно судить как по положению и форме, так и по ширине кривых распределения по составу. Последнее обстоятельство можно зафиксировать сопоставлением параметров количественной оценки неоднородности по составу F для экспериментальных кривых со значениями F для модельных систем [5].

$$F = \sum_{i=1}^k \omega_i \alpha_i \left(\frac{\sum_{i=1}^k \omega_i \alpha_i^2}{\sum_{i=1}^k \omega_i \alpha_i} - \sum_{i=1}^k \omega_i \alpha_i \right),$$

здесь k — число анализируемых фракций, ω_i — весовая доля фракций состава α_i — $-d\alpha \leq \alpha \leq \alpha_i + d\alpha$.

В работе [6] отмечается, что об особом характере сополимеризации можно судить непосредственно из анализа кривых распределения по составу (без использова-

ния модельных систем), так как информация, заключенная в самих кривых, оказывается достаточной для построения зависимостей

$$\frac{\beta_i}{1 - \beta_i} \left[\frac{M_A}{M_B} - \frac{1 - \alpha_i}{\alpha_i} \right] = f \left[\frac{(1 - \alpha_i) \beta_i^2}{(1 - \beta_i)^2 \alpha_i} \right],$$

здесь M_A и M_B — молекулярные веса мономеров А и В.

Линейность зависимости

$$\frac{\beta_i}{1 - \beta_i} \left[\frac{M_A}{M_B} - \frac{1 - \alpha_i}{\alpha_i} \right]$$

от $\beta_i^2(1 - \alpha_i) / \alpha_i(1 - \beta_i)^2$ свидетельствует о классическом характере процесса. Величина отрезка, отсекаемого по оси ординат, и значение тангенса угла наклона прямой однозначности определяют значения r_A и r_B . В то же время нелинейность этой зависимости является свидетельством аномальности процесса сополимеризации.

Изложенные общие соображения проиллюстрируем на конкретной модели. Для системы винилпирролидон — кротоновый альдегид по данным работы [7] $r_A = 0,5 \pm 0,1$; $r_B = 0,03 \pm 0,03$. Из совокупности допустимых значений r_A и r_B рассмотрим следующие крайние случаи: 1) $r_A = 0,6$; $r_B = 0$; 2) $r_A = 0,6$; $r_B = 0,06$; 3) $r_A = 0,4$; $r_B = 0$; 4) $r_A = 0,4$; $r_B = 0,06$.

Для определенности примем $\psi = 0,7$ для всех модельных систем, рассмотрим ограничение двумя составами исходной мономерной смеси $\beta_A^\circ = 0,8$ и $0,2$.

На рис. 1 приведены расчетные диаграммы составов для четырех модельных систем, а на рис. 2 — интегральные кривые распределения по составу (ИКРС), расчет которых произведен по методу Скейста (X_i — интегральная весовая доля i -й фракции). Из сопоставления данных рис. 1 и 2 можно сделать вывод о том, что для $\beta_A^\circ = 0,8$ и $\psi = 0,7$ допустимые значения средних составов для модельных ИКРС лежат в пределах от 0,195 до 0,225. А это означает, что все ИКРС, средневесовой состав которых находится в пределах

$$0,195 \leq \sum_{i=1}^k \omega_i \alpha_i \leq 0,225,$$

формально удовлетворяют интегральному уравнению Майо — Льюиса для $r_A = 0,5 \pm 0,1$ и $r_B = 0,03 \pm 0,03$. На рис. 2 схематически показаны две

такие ИКРС (кривые 5 и 6). Для $\beta_A^\circ = 0,2$ область допустимых значений

$$\sum_{i=1}^k \omega_i \alpha_i$$

существенно шире (от 0,37 до 0,55). Отметим, что при переходе от точки азеотропа меняется и сама форма кривых (сравните кривые 7, 8 с кривыми 9, 10). Схематические кривые 11 и 12 формально также удовлетворяют уравнению Майо — Льюиса, если

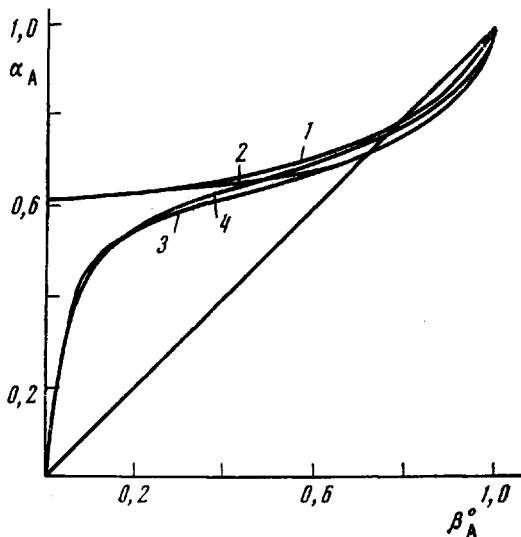


Рис. 1. Диаграммы составов для ряда модельных систем:

1 — $r_A = 0,6$; $r_B = 0$; 2 — $r_A = 0,4$; $r_B = 0$; 3 — $r_A = 0,6$; $r_B = 0,06$; 4 — $r_A = 0,4$; $r_B = 0,06$

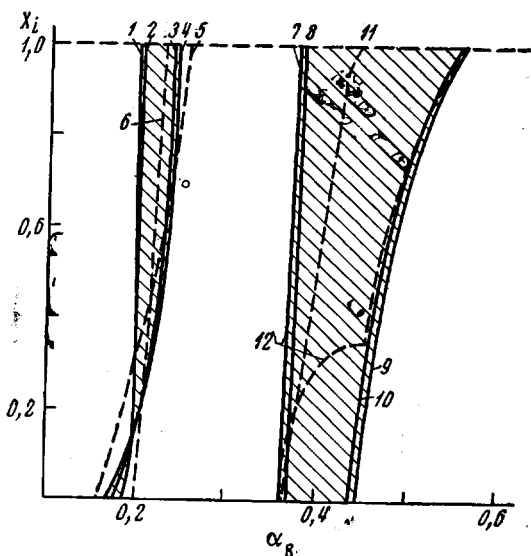


Рис. 2. Расчетные ИКРС для ряда модельных систем при $\psi = 0,7$:

1 — $r_A = 0,6$; $r_B = 0$; $\beta_A^\circ = 0,8$; 2 — $r_A = 0,6$; $r_B = 0,06$; $\beta_A^\circ = 0,8$; 3 — $r_A = 0,4$; $r_B = 0$; $\beta_A^\circ = 0,8$; 4 — $r_A = 0,4$; $r_B = 0,06$; $\beta_A^\circ = 0,8$; 5 — $r_A = 0,6$; $r_B = 0$; $\beta_A^\circ = 0,2$; 6 — $r_A = 0,4$; $r_B = 0$; $\beta_A^\circ = 0,2$; 7 — $r_A = 0,6$; $r_B = 0,06$; $\beta_A^\circ = 0,2$; 8 — $r_A = 0,4$; $r_B = 0,06$; $\beta_A^\circ = 0,2$; 9 — $r_A = 0,6$; $r_B = 0,06$; $\beta_A^\circ = 0,2$; 10 — $r_A = 0,4$; $r_B = 0,06$; $\beta_A^\circ = 0,2$. Кривые 5, 6 и 11, 12 — схематические

оперировать лишь $\sum_{i=1}^k \omega_i \alpha_i$. Однако уже один вид кривой 12 (характерное бимодальное распределение) свидетельствует об особом характере процесса [8]. Естественно, что для кривых типа 12 схема Майо — Льюиса вообще неприменима. Эти наиболее общие рассуждения лишней раз свидетельствуют о том, что, оперируя лишь одними данными о $\sum_{i=1}^k \omega_i \alpha_i$, можно сделать ошибочные суждения о самом процессе сополимеризации. Вероятность ошибочных выводов возрастает для систем, где особый характер сополимеризации (в частности появление гетерофазности) проявляется лишь при некоторых фиксированных значениях β_V° . Следует подчеркнуть и еще одно важное преимущество анализа ИКРС — анализ одной кривой вблизи точки азеотропа может сразу уточнить и сами значения r_A и r_B . Так, для $\beta_V^\circ = 1 - \beta_A^\circ = 0,2$ выпуклость кривых 1—4 по отношению к оси абсцисс является однозначным свидетельством увеличения α_B по мере нарастания ψ . Для кривых 7—10 с увеличением ψ α_B уменьшается, и кривые вогнуты по отношению к оси абсцисс.

Значение параметра F для кривых 1—12 рис. 2

Кривые рис. 2	$\sum_{i=1}^k \omega_i \alpha_i$	$\frac{\sum_{i=1}^k \omega_i \alpha_i^2}{\sum_{i=1}^k \omega_i \alpha_i}$	$F \cdot 10^3$	Кривые рис. 2	$\sum_{i=1}^k \omega_i \alpha_i$	$\frac{\sum_{i=1}^k \omega_i \alpha_i^2}{\sum_{i=1}^k \omega_i \alpha_i}$	$F \cdot 10^3$
1	0,1991	0,1992	0,019	7	0,3715	0,3720	0,186
2	0,2025	0,2026	0,020	8	0,3770	0,3775	0,188
3	0,2206	0,2215	0,185	9	0,4828	0,4850	0,966
4	0,2223	0,2243	0,312	10	0,4899	0,4320	0,980
5	0,2166	0,2200	0,736	11	0,4033	0,4050	0,685
6	0,2166	0,2168	0,043	12	0,4606	0,4675	3,174

Об аномальности кривой 12 лишней раз свидетельствует относительно большое значение параметра F (таблица). Если процесс сополимеризации подчиняется классической схеме Майо — Льюиса, то анализируя ИКРС в области $0,7 \leq \beta_A^\circ \leq 0,81$, можно сделать выводы о том, какие из значений r_A и r_B предпочтительнее для описания процесса полимеризации. И в то же время отсутствие ИКРС с $F \approx 0$, $\psi > 0,5$ в области $0,7 \leq \beta_A^\circ \leq 0,81$ должно вызвать чувство настороженности в отношении применимости «классической» системы Майо — Льюиса. При сравнении данных таблицы с ИКРС рис. 2 особенно отчетливо видно, что возможен целый набор кривых (в частности, кривая 12, являющаяся типичной для гетерофазного процесса сополи-

меризации), которые формально удовлетворяют (по значению $\alpha_A = \sum_{i=1}^k \omega_i \alpha_i$) схеме

Майо — Льюиса, однако по существу эти кривые характеризуют нестационарный процесс сополимеризации, и поэтому попытки интерпретации данных экспериментов с помощью фиксированных r_A и r_B будут заведомо неправильными.

Обобщая изложенное, можно считать, что в общем случае анализа сополимерных систем первым приближением должно быть построение диаграммы состава в координатах α_A от β_A° и нахождение по этим данным средних значений \bar{r}_A и \bar{r}_B . На втором этапе исследований необходимо построение теоретических ИКРС по найденным \bar{r}_A и \bar{r}_B и сопоставление этих данных с экспериментальными ИКРС. Из положения, формы, ширины и других характеристик экспериментальных и модельных ИКРС можно сделать вывод о том, являются ли найденные \bar{r}_A и \bar{r}_B истинными константами или же процесс сополимеризации не укладывается в рамки схемы Майо — Льюиса. В последнем случае можно перейти к направленным исследованиям по установлению причины появления аномалии. Такой двухэтапный подход к исследованию процесса сополимеризации несравненно более трудоемок по сравнению с одноэтапным, но зато он гарантирует от неверной оценки характерных особенностей процесса.

ВЫВОДЫ

Произведена сопоставленная оценка возможностей анализа диаграмм состава и двухэтапного анализа, когда на втором этапе исследований производится сопоставительная оценка экспериментальных и модельных интегральных кривых распределения по составу. Показано, что обычный одноэтапный подход не гарантирует против

ошибочного суждения о характерных особенностях процесса сополимеризации, двух-этапный же анализ гарантирует от такой ошибки и позволяет уточнить значения \bar{r}_A и \bar{r}_B для классических систем.

Казанский филиал ВНИИСК
им. С. В. Лебедева
Казанский химико-технологический
институт им. С. М. Кирова

Поступила в редакцию
7 VI 1971

ЛИТЕРАТУРА

1. В. А. Мягченков, С. Я. Френкель, Успехи химии, **37**, 2247, 1968.
2. P. W. Tidwell, G. A. Mortimer, J. Polymer Sci., **A3**, 369, 1965.
3. G. Ham, Copolymerization, New York — London — Sidney, 1964.
4. В. А. Мягченков, Труды Казанского химико-технологич. ин-та, **40**, 287, 1969.
5. В. А. Мягченков, В. Ф. Куренков, С. Я. Френкель, Докл. АН СССР, **181**, 147, 1968.
6. В. А. Мягченков, С. Я. Френкель, Докл. АН СССР, **186**, 631, 1969.
7. С. Н. Ушаков, Л. Б. Трухманова, Т. М. Маркелова, В. А. Кропачев, Высокомолек. соед., **A9**, 999, 1967.
8. В. А. Мягченков, В. Ф. Куренков, J. Polymer Sci., **7**, A-1, 3279, 1969.

ON THE TWO-STAGE SCHEME OF ANALYSIS OF BINARY RANDOM COPOLYMERS

*V. A. Myagchenkov, V. F. Kurenkov, E. V. Kuznetsov,
A. K. Vagapova*

Summary

The potentialities of the composition diagrams analysis and of the two-stage analysis involving in the second stage a correlation of the experimental and model integral curves of the composition distribution are compared. Unlike the one-stage scheme of analysis, the two-stage analysis allows to avoid an erroneous assumption about the «peculiar» or «classic» nature of the copolymerization process.