

**СООТНОШЕНИЯ МЕЖДУ ВЕСОВЫМИ И МОЛЬНЫМИ ФУНКЦИЯМИ
КОМПОЗИЦИОННОГО РАСПРЕДЕЛЕНИЯ
БИНАРНЫХ СОПОЛИМЕРОВ**

A. L. Илюмников

Исследование композиционной неоднородности сополимеров может дать ценные сведения о механизме сополимеризации и комплексе физико-химических свойств сополимеров. Как правило, существующие экспериментальные методы позволяют охарактеризовать композиционную неоднородность сополимеров весовым композиционным распределением или некоторыми статистическими параметрами этого распределения [1], тогда как теоретические расчеты удобнее выполнять с мольными распределениями.

В данной работе получены соотношения, связывающие весовые и мольные функции композиционного распределения бинарных сополимеров, позволяющие легко осуществлять переход от одних функций к другим.

Пусть dW и dN — соответственно весовая и мольная доли молекул сополимера с составами в узких интервалах $(x_w, x_w + dx_w)$ и $(x, x + dx)$, где x_w и x — весовая и мольная доли компонента I в этих интервалах. Нормированные весовая $q_w(x_w)$ и мольная $q(x)$ дифференциальные функции композиционного распределения (по аналогии с MMP [2]) определяются соотношениями

$$dW = q_w(x_w) dx_w \text{ и } dN = q(x) dx \quad (1)$$

Так как весовая и мольная доли компонента I в узкой фракции с составами x_w и x равны $dW_1 = x_w dW$ и $dN_1 = x dN$, то $x_w dW \sim x dN$, а из условий нормировки функций распределения следует, что

$$\frac{x_w}{\bar{x}_w} dW = \frac{x}{\bar{x}} dN, \quad (2)$$

где \bar{x}_w и \bar{x} — средние значения весового и мольного составов сополимера соответственно. Очевидно, что

$$x_w = \frac{x}{\rho + x(1 - \rho)} \text{ и } \bar{x}_w = \frac{\bar{x}}{\rho + \bar{x}(1 - \rho)}, \quad (3)$$

где $\rho = m_2/m_1$ — отношение молекулярных весов сомономеров. Тогда из соотношений (1) — (3) получаем

$$q_w(x_w) = \frac{[\rho + x(1 - \rho)]^3}{\rho[\rho + \bar{x}(1 - \rho)]} q(x) \quad (4)$$

С помощью этого соотношения нетрудно преобразовать мольную функцию композиционного распределения в весовую или наоборот. В частности, если для $q(x)$ использовать функцию композиционного распределения систем, подчиняющихся уравнению Майо — Льюиса [3], расчет по отношению (4) дает выражение для $q_w(x_w)$, идентичное полученному непосредственно из дифференциального уравнения состава сополимера в весовыхолях [4]. Интегрирование (4) дает соотношение между весовой $\Psi_w(x_w)$ и мольной $\Psi(x)$ интегральными функциями композиционного распределения

$$\Psi_w(x_w) = \frac{\rho + \bar{x}_1(1 - \rho)}{\rho + \bar{x}(1 - \rho)} \Psi(x), \quad (5)$$

где \bar{x}_1 — среднее значение состава в диапазоне от x_0 (при $\Psi(x) = 0$) до x .

На практике для пересчета интегральных кривых можно использовать следующее соотношение:

$$\Delta \Psi_{w_i} = \frac{\rho + x_i(1 - \rho)}{\rho + \bar{x}(1 - \rho)} \Delta \Psi_i \quad (6)$$

Для этого, например, мольную интегральную кривую разбивают на ряд участков $\Delta \Psi_i$, находят соответствующие значения x_i и вычисляют x_{w_i} и $\Delta \Psi_{w_i}$ по (3) и (6). Далее строят обычным способом интегральную кривую $\Psi_w(x_w)$.

На рис. 1 изображены дифференциальная и интегральная кривые мольного композиционного распределения гипотетической системы с кон-

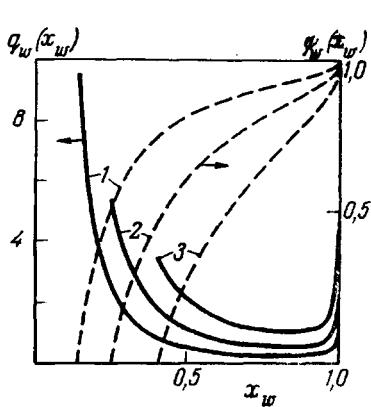


Рис. 1.

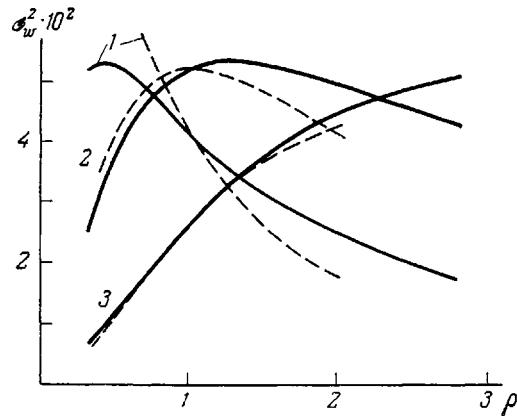


Рис. 2.

Рис. 1. Дифференциальные (сплошные линии) и интегральные (пунктир) кривые весового композиционного распределения сополимера ($\bar{x} = 0,5$; $r_1 = 1/r_2 = 1/3$) при различных значениях отношения молекулярных весов мономеров

$$\rho = 2 (1), 1 (2), 0,5 (3)$$

Рис. 2. Зависимость дисперсии σ_w^2 от ρ при различных средних составах
 $\bar{x} = 0,25 (1), 0,5 (2), 0,75 (3)$, пунктир — расчет по формуле (7)

stantами сополимеризации $r_1 = 1/r_2 = 1/3$ ($\bar{x} = 0,5$), а также нанесены соответствующие кривые весового распределения, рассчитанные по соотношениям (4) и (5) для вполне реальных случаев $\rho = 2$ и $\rho = 0,5$. Как видно из рисунка, характер кривых весового композиционного распределения существенно зависит от молекулярных весов сомономеров. Представляет интерес проследить, как при этом изменяются значения статистических параметров, характеризующих композиционную неоднородность. В качестве таковых могут быть использованы значения дисперсий мольного σ^2 и весового σ_w^2 композиционного распределения [1, 5]. Введение таких параметров оправдано тем, что один из широко используемых методов определения композиционной неоднородности (метод светорассеяния) позволяет определить значение Q/M_w , которое в случае монодисперсного сополимера совпадает с σ_w^2 [6].

На рис. 2 представлена зависимость σ_w^2 от ρ , рассчитанная для рассмотренной выше системы, при различных средних составах сополимера. Из рисунка видно, что дисперсия σ_w^2 неоднозначно характеризует композиционную неоднородность сополимера: при данном значении σ^2 при $\rho = 1$ соответствующие значения σ_w^2 могут быть больше или меньше в зависимости от значений ρ и \bar{x} . Характер кривых остается примерно таким же и в случае зависимости относительной дисперсии $\sigma_w^2/\sigma_{w\max}^2$ от ρ , где $\sigma_{w\max}^2 = \bar{x}_w(1 - \bar{x}_w)$ — максимально возможное значение σ_w^2 при данном среднем составе сополимера.

Таким образом, из приведенных данных следует, что при сопоставлении композиционной неоднородности различных образцов сополимеров необходимо сравнивать их мольные композиционные распределения (или дисперсии этих распределений). В случае нешироких композиционных распределений или при небольшом различии в молекулярных весах мономеров для пересчета значений дисперсий σ_w^2 и σ^2 можно использовать приближенное соотношение

$$\sigma_w^2 \cong \rho^2 \left(\frac{\bar{x}_w}{\bar{x}} \right)^4 \sigma^2$$

Это иллюстрирует рис. 2, где для сравнения нанесены зависимости σ_w^2 от ρ (пунктир), рассчитанные по данному соотношению.

Научно-исследовательский
Физико-химический институт
им. Л. Я. Карпова

Поступила в редакцию
29 V 1975

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Д. Литманович, А. Л. Изюмников, Сб. Новое в методах исследования полимеров, «Мир», 1968.
2. С. Я. Френкель, Введение в статистическую теорию полимеризации, «Наука», 1965.
3. F. R. Mayo, F. M. Lewis, J. Amer. Chem. Soc., 66, 1594, 1944.
4. В. А. Мягченков, С. Я. Френкель, Высокомолек. соед., A11, 2348, 1969.
5. А. Л. Изюмников, Ю. П. Вырский, Высокомолек. соед., A9, 1996, 1967.
6. В. Е. Эскин, Рассеяние света растворами полимеров, «Наука», 1973.

УДК 541.64:547(398 + 82)

СИНТЕЗ ВОДОРАСТВОРIMЫХ СОПОЛИМЕРОВ АКРИЛОНИТРИЛА С ЧЕТВЕРТИЧНОЙ СОЛЬЮ 1,2-ДИМЕТИЛ-5-ВИНИЛПИРИДИНИЙМЕТИЛСУЛЬФАТА

Л. С. Абрамова, Г. А. Габриелян, З. А. Роговин

Исследование особенностей реакции полимеризации и сополимеризации четвертичных солей метилвинилпиридина посвящен ряд работ и обзорных статей [1—2]. Однако до настоящего времени не изучена сополимеризация акрилонитрила (АН) с четвертичной солью 1,2-диметил-5-винилпиридинийметилсульфата, хотя образующийся сополимер может представлять наибольший практический интерес для получения волокон, обладающих специальными свойствами.

В настоящей статье приведены результаты исследования процесса сополимеризации АН с четвертичной солью 1,2-диметил-5-винилпиридинийметилсульфата в диметилсульфоксиде и водной среде.

АН (т. кип. 77,3°, d_4^{20} 0,8060 g/cm^3) использовали свежеперегнанный. Четвертичную соль получали по методике [3].

В качестве инициатора при сополимеризации в водной среде использовали окисительно-восстановительную систему персульфат калия — метабисульфит натрия, а при проведении сополимеризации в диметилсульфоксиде — ДАК (1 % от массы мономеров). Концентрация мономеров в реакционной среде 12,5 %. Смеси мономеров в растворителе продували аргоном 15—20 мин., затем добавляли необходимое количество инициатора и повышали температуру реакционной смеси до 60°. Состав сополимеров рассчитывали по содержанию серы в образцах [9]; кроме того, для сополимеров, нерастворимых в воде, состав рассчитывали по содержанию четвертичного азота, определяемого методом обменной емкости по HCl [4].

В ряде случаев состав водорастворимых сополимеров определяли по количеству четвертичной соли, не вступившей в реакцию, методом УФ-спектроскопии [5].