

7. Л. З. Виленчик, В. И. Колегов, Б. Г. Беленький, Ж физ. химии, 46, 1114, 1972.
8. H. Benoit, Z. Grubisic, P. Rempp, D. Decker, J. G. Zilliox, J. Chim. Phys., 63, 1507 1966.
9. В. В. Нестеров, Е. В. Чубарова, В. Д. Красиков, Л. Д. Туркова, Б. Г. Беленький, Высокомолек. соед., A20, 2320, 1978.

**THE DETERMINATION OF AVERAGE MOLECULAR MASS
AND OF SHULTZ'S INHOMOGENEITY COEFFICIENTS
FOR NARROW DISPERSED POLYMERS USING GEL PERMEATION
CHROMATOGRAPHY WITH THE ACCOUNT OF AN INSTRUMENT
WIDENING AND WITHOUT EMPLOYMENT OF COMPUTERS**

Nesterov V. V., Chubarova Ye. V., Vilenchik L. Z.

Summary

An approach to the interpretation of gel permeation chromatography data to determine average molecular parameters of polymers has been elaborated taking into account an instrument widening. The approach is based on the usage of logarithmically normal function as an approximation of molecular-mass distribution of narrow dispersed standards, and at the existense of a linear molecular-mass calibrating dependence his realization does not need any computers. The approach was proved on the example of mechanical blends of standard polystyrenes and on a number of block copolymers

УДК 541.64:542.952

**ПРИНЦИПЫ АНАЛИЗА БИНАРНОЙ СОПОЛИМЕРИЗАЦИИ
«ОСОБЫХ» СИСТЕМ ПЕРВОГО РОДА**

Мягченко В. А., Куренков В. Ф.

Проанализированы различные модели классических и «особых» систем первого рода, для которых отношения активностей r_A и r_B зависят от состава исходной мономерной смеси. Для построения интегральных кривых распределения по составу для «особых» систем первого рода разработаны два новых метода. В первом методе, используя диаграммы составов, подсчитывали состав сополимера и степень конверсии ϕ для участков; во втором методе использовали аналитическое выражение для $(1-\phi)$ на каждом участке. Было показано, что такие характеристики сополимеров, как положение, ширина, форма интегральных кривых распределения по составу, приложимость и неприложимость принципа экстраполяции, анализ экспериментальных данных в координатах уравнения Файнемана – Росса позволяют четко зафиксировать отличие «особых» систем первого рода от классических систем.

Критический анализ большого числа работ по сополимеризации позволяет сделать выводы о том, что основные закономерности синтеза для подавляющего большинства исследованных систем существенно сложнее закономерностей, характерных для классических систем [1]. Уже одно это предопределяет необходимость всестороннего учета топологических особенностей процесса сополимеризации. И дело не только в том, что без знания топологических особенностей сополимеризации нельзя достаточно аргументированно подойти к оценке механизма и таких важнейших параметров процесса, как скорости отдельных стадий, средняя молекулярная масса и средний состав макромолекул для различных полимеризационных инкрементов. Не менее существенным является и то, что сам аппарат исследования сополимеризации обязательно должен учитывать топологические особенности процесса. Наиболее наглядно это прослеживается при переходе от классических к «особым» системам [2]. В связи со сказанным актуальными представляются исследования по сопоставительному анализу конкретных моделей с целью установления наиболее чувствительных (критериальных) параметров, позволяющих зафиксировать различия между классическими и «особыми» системами. Несмотря на очевидную теоретическую и практическую значимость работ по сопоставительному анализу классических и «особых» систем сожалению нужно констатировать, что публикации по этим вопросам единичны и касаются главным образом анализа «особых» систем второго рода [2–4].

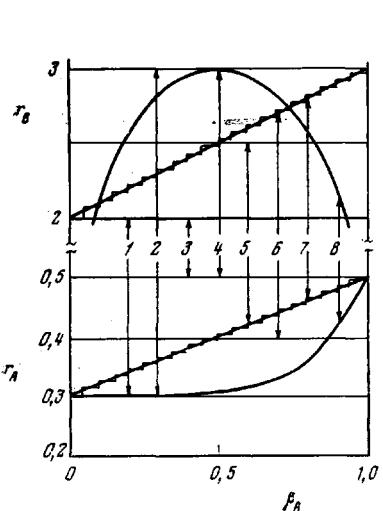


Рис. 1. Зависимости $r_A=f(\beta_A)$ и $r_B=f(\beta_A)$ для моделей сополимеризации 1–8

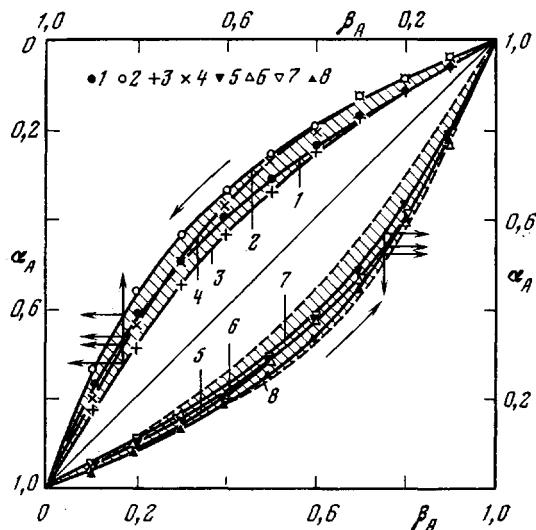


Рис. 2. Диаграммы составов для моделей сополимеризации 1–8

В настоящей работе проведен сопоставительный анализ четырех моделей классических систем и четырех моделей «особых» систем первого рода. Напомним, что для классических систем основная информация о процессах, включая данные о составе, неоднородности по составу и химической структуре, может быть получена

с использованием лишь двух параметров: отношений активностей $r_A = \frac{k_{AA}}{k_{AB}} = \text{const}$ и $r_B = \frac{k_{BB}}{k_{BA}} = \text{const}$. Для «особых» систем первого рода при сохранении однозначной зависимости между составом исходной мономерной смеси и составом образующихся макромолекул процесс сополимеризации более сложен и не может быть охарактеризован двумя параметрами $r_A=\text{const}$ и $r_B=\text{const}$ [4].

Исследовали систему винилиденхлорид (А) – метакрилонитрил (В), для которой $r_A=0,4\pm 0,1$ и $r_B=2,5\pm 0,5$ [5]. Для получения наиболее полной информации о сополимерной системе для четырех классических моделей (модели 1–4) взяты экстремальные значения $r_A(0,3 \text{ и } 0,5)$ и $r_B(2 \text{ и } 3)$. Основным отличительным признаком «особых» систем первого рода (модели 5–8) от классических моделей (1–4) была зависимость отношений активностей r_A и r_B от состава исходной мономерной смеси β_A . Для пятой модели сополимеризации $r_B=\text{const}$, в то время как r_A с изменением β_A от 0 до 1 линейно возрастала от 0,3 до 0,5. Для шестой модели $r_A=\text{const}$, а r_B линейно возрастала от 2 до 3 с изменением β_A от 0 до 1. Для седьмой и восьмой моделей варьировали одновременно r_A и r_B . Об отличительных признаках, используемых для последующих расчетов моделей, можно судить по схематическому рис. 1. Особо следует остановиться на восьмой модели сополимеризации. Для этой модели сложный характер зависимостей $r_A=f(\beta_A)$ и $r_B=f(\beta_A)$, показанный на рис. 1, был получен по данным анализа химической структуры сополимеров винилиденхлорида с метакрилонитрилом с помощью метода ЯМР высокого разрешения [5].

Целью настоящего сообщения не является выяснение причин непостоянства относительных активностей при сополимеризации конкретной системы – винилиденхлорида с метакрилонитрилом, однако зафиксированный Саггати [5] экспериментальный факт существования функциональных зависимостей $r_A=f(\beta_A)$ и $r_B=f(\beta_A)$ сразу выдвигает задачу о нахождении других путей фиксации «особого» характера сополимеризации (естественно, помимо анализа химической структуры сополимера [5–7]).

Сопоставление между собой различных моделей сополимеризации начнем с анализа диаграмм составов. На рис. 2 приведены расчетные данные для всех восьми моделей в координатах $\alpha_A-\beta_A$, где β_A и α_A – массовое содержание компонента А в исходной мономерной смеси и в сополимере. В своих последующих расчетах мы всегда будем оперировать массовыми концентрациями и массовыми функциями распределения. Преимущества такого подхода (по сравнению с использованием мольных концентраций и численных функций распределения по составу) мы отмечали неоднократно [2–4, 8]. Значения α_A подсчитывали по формуле (1)

$$\alpha_A = \frac{\beta_A^2(r_A-g) + \beta_A g}{\beta_A^2(r_B g + r_A - 1 - g) + \beta_A(1 + g - 2r_B g) + r_B g}, \quad (1)$$

где $g = M_A/M_B = 1,45$ – отношение молекулярных масс винилиденхлорида и метакрилонитрила.

При расчете α_A для моделей «особых» систем первого рода по данным рис. 1 находили вначале текущие значения r_A и r_B для определенных составов исходной мономерной смеси β_A и затем подставляли β_A , r_A и r_B в формулу (1). Из рис. 2 видно, что для классических моделей сополимеризации 1–4 область допустимых значений α_A (на рис. 2 эта область заштрихована) довольно широка. Так, например для $\beta_A=0,5$ допустимые значения α_A лежат в пределах от 0,25 до 0,37. Для всех моделей «особых» систем первого рода значения α_A лежат в той же области, что наглядно показано на рис. 2. А это означает, что весьма затруднительно вынести суждение об «особом» характере процесса сополимеризации по данным диаграммы составов. Можно зафиксировать лишь небольшое различие в форме кривых $\alpha_A=f(\beta_A)$ в области экстремальных значений аргумента $\beta_A \rightarrow 0$ и $\beta_A \rightarrow 1$.

Гораздо более существенного различия между «особым» и классическим процессами сополимеризации следует ожидать при сопоставительном анализе кривых распределения по составу, в частности интегральных кривых распределения по составу (ИКРС). Мы неоднократно подчеркивали, что информация о процессе сополимеризации, заложенная в ИКРС, несравненно более емкая по сравнению с информацией, содержащейся в диаграммах состава. Поэтому на следующем этапе анализа логичной представляется попытка из сопоставления ИКРС для моделей 1–8 вынести заключение об отличительных особенностях процесса сополимеризации классических систем и «особых» систем первого рода.

Способы построения ИКРС для моделей классических систем 1–4 известны и для этих целей, в частности, могут быть применены методы Скейста, Мейера – Ловри, Медведева – Абкина, Крузе и различные модификации их. Методы построения ИКРС для «особых» систем первого рода не описаны в литературе. Для расчета ИКРС «особых» систем первого рода нами разработаны два метода. В первом методе используется аналитическое выражение для $(1-\psi)$ [8]. Однако в отличие от известных методов расчета ИКРС по данным аналитического выражения для $(1-\psi)$ для моделей «особых» систем первого рода 5–8 отношение активностей мономеров A и B в процессе сополимеризации не остаются постоянными, так как с изменением степени конверсии ψ изменяется величина β_A , а значит и r_A и r_B . Для того чтобы можно было использовать выражение для $(1-\psi)$ плавные кривые $r_A=f(\beta_A)$ и $r_B=f(\beta_A)$ разбивали на 20–25 участков (полимеризационных инкрементов), внутри которых r_A и r_B оставались постоянными. Схематически для трех участков I, II и III такая разбивка кривых $r_A=f(\beta_A)$ и $r_B=f(\beta_A)$ показана на рис. 3, a. Используя значения $r_A(I)$ и $r_B(I)$ для первого полимеризационного инкремента, по соотношению (2) подсчитывали $1-\psi(I)$, а для второго и третьего полимеризационных инкрементов по формулам (3) и (4) с использованием значений $r_A(II)$, $r_B(II)$ и $r_A(III)$, $r_B(III)$ подсчитывали $1-\psi(II)$ и $1-\psi(III)$.

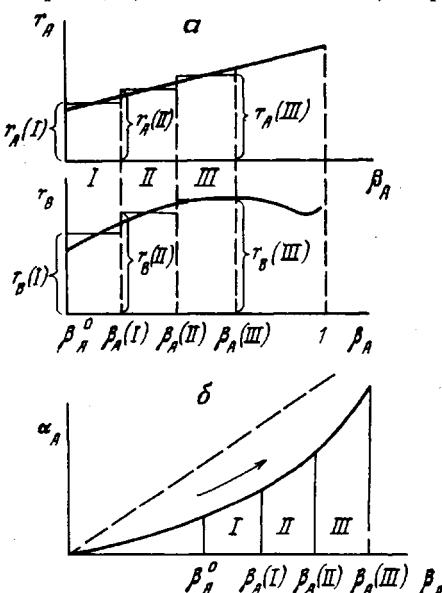


Рис. 3. Схематическая иллюстрация построения ИКРС для «особых» систем первого рода по первому (a) и второму (б) методам

ментов), внутри которых r_A и r_B оставались постоянными в трех участках I, II и III такая разбивка кривых $r_A=f(\beta_A)$ и $r_B=f(\beta_A)$ показана на рис. 3, a. Используя значения $r_A(I)$ и $r_B(I)$ для первого полимеризационного инкремента, по соотношению (2) подсчитывали $1-\psi(I)$, а для второго и третьего полимеризационных инкрементов по формулам (3) и (4) с использованием значений $r_A(II)$, $r_B(II)$ и $r_A(III)$, $r_B(III)$ подсчитывали $1-\psi(II)$ и $1-\psi(III)$.

$$1 - \psi(I) = \left[\frac{\beta_A(I)}{\beta_A^0} \right]^{r_B(I)/1-r_B(I)} \left[\frac{1 - \beta_A(I)}{1 - \beta_A^0} \right]^{r_A(I)/1-r_A(I)} \times \\ \times \left\{ \frac{\beta_A(I) - \frac{g[1-r_B(I)]}{1+g-r_A(I)-r_B(I)g}}{\beta_A^0 - \frac{g[1-r_B(I)]}{1+g-r_A(I)-r_B(I)g}} \right\}^{\frac{1-r_A(I)r_B(I)}{[r_A(I)-1][1-r_B(I)]}} \quad (2)$$

$$1 - \psi(II) = \left[\frac{\beta_A(II)}{\beta_A(I)} \right]^{r_B(II)/1-r_B(II)} \left[\frac{1 - \beta_A(II)}{1 - \beta_A(I)} \right]^{r_A(II)/1-r_A(II)} \times$$

$$\times \left\{ \frac{\beta_A (II) - \frac{g [1 - r_B (II)]}{1 + g - r_A (II) - r_B (II) g}}{\beta_A (I) - \frac{g [1 - r_B (II)]}{1 + g - r_A (II) - r_B (II) g}} \right\}^{\frac{1 - r_A (II) r_B (II)}{[r_A (II) - 1] [1 - r_B (II)]}} [1 - \psi (I)] \quad (3)$$

$$1 - \psi (III) = \left[\frac{\beta_A (III)}{\beta_A (II)} \right]^{r_B (III)/1 - r_B (III)} \left[\frac{1 - \beta_A (III)}{1 - \beta_A (II)} \right]^{r_A (III)/1 - r_A (III)} \times \quad (4)$$

$$\times \left\{ \frac{\beta_A (III) - \frac{g [1 - r_B (III)]}{1 + g - r_A (III) - r_B (III) g}}{\beta_A (II) - \frac{g [1 - r_B (III)]}{1 + g - r_A (III) - r_B (III) g}} \right\}^{\frac{1 - r_A (III) r_B (III)}{[r_A (III) - 1] [1 - r_B (III)]}} [1 - \psi (I)] \times \\ \times [1 - \psi (II)]$$

Множители $1 - \psi (I)$ и $[1 - \psi (I)][1 - \psi (II)]$ в выражениях (3) и (4) учитывают расход мономеров А и В на участках I и II и как бы нормируют к единому масштабу конверсию на участках I, II и III. Используя соотношения типа (2)–(4) для каждого k -го полимеризационного инкремента подсчитывается $\psi(k)$, и, поскольку $\beta_A (k)$ известно, то легко определяется $\alpha_A (k)$, и после этого строятся ИКРС.

Во втором методе построения ИКРС используются диаграммы составов (рис. 3, б). Для всех моделей 1–8 $\alpha_A < \beta_A$ и с увеличением степени конверсии β_A

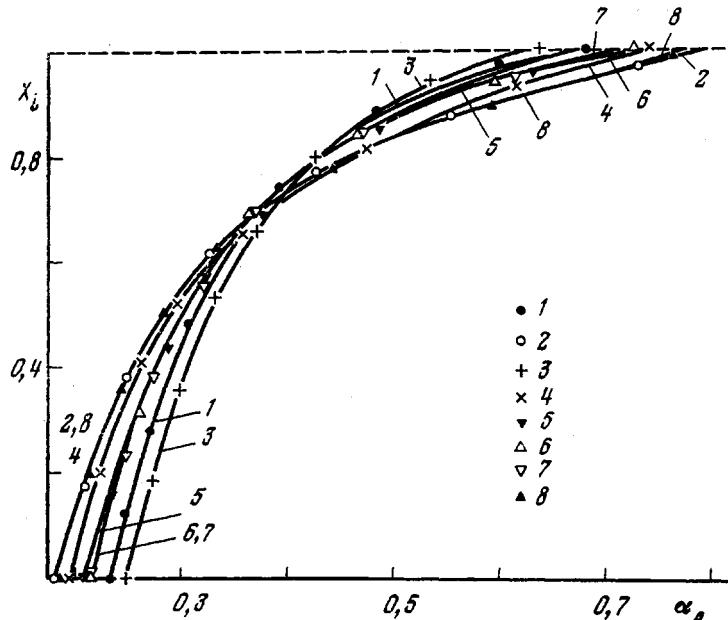


Рис. 4. ИКРС для моделей 1–8 ($\beta_A^0=0,4$; $\psi=0,9$) (сплошные линии – расчет по первому методу, точки – по второму методу)

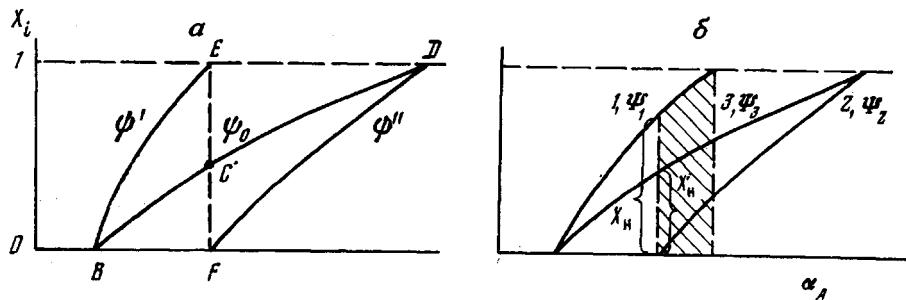


Рис. 5. Схема принципов суперпозиции (а) и экстраполяции (б) ИКРС

увеличивается, а значит увеличивается и α_A , т. е. для всех моделей 1–8 направление развития процесса одно и то же (оно показано на рис. 3, б стрелкой). Для построения ИКРС рабочую область составов исходной мономерной смеси $\beta_A > \beta_A^0 = -\beta_A|_{\psi=0}$ разбивали на 20–25 равных участков и для каждого участка подсчитывали $1-\psi(k)$ по формулам типа

$$1-\psi(I) = \frac{\beta_A(I) - \beta_A^0}{\beta_A(I) - \bar{\alpha}_A(I)} \quad (5)$$

$$1-\psi(II) = \frac{\beta_A(II) - \beta_A(I)}{\beta_A(II) - \bar{\alpha}_A(II)} \cdot [1-\psi(I)] \quad (6)$$

$$1-\psi(III) = \frac{\beta_A(III) - \beta_A(II)}{\beta_A(III) - \bar{\alpha}_A(III)} \cdot [1-\psi(I)][1-\psi(II)] \quad (7)$$

($\bar{\alpha}_A(I)$, $\bar{\alpha}_A(II)$, $\bar{\alpha}_A(III)$ – средний состав сополимера на I, II и III участках).

Так же как и в первом методе расчета ИКРС множители $1-\psi(I)$ и $[1-\psi(I)][1-\psi(II)]$ вводятся для нормирования к единой степени конверсии всех участков кривой. После подсчета $\psi(I)$, $\psi(II)$, $\psi(III)$... и зная $\alpha_A(I)$, $\alpha_A(II)$, $\alpha_A(III)$... не представляет труда и построение ИКРС [2].

Переходим к анализу ИКРС для моделей 1–8. Для получения сопоставимых данных во всех случаях расчеты проведены для одного и того же $\beta_A^0=0,4$ и $\psi=0,9$. При сопоставлении ИКРС прежде всего необходимо отметить очень хорошее соответствие данных, полученных двумя независимыми методами расчета (рис. 4). Сравнение между собой кривых 1–8 позволяет зафиксировать заметные различия в положении начала $\alpha_{A,n}$, конца $\alpha_{A,k}$ и ширины (т. е. $|\alpha_{A,k}-\alpha_{A,n}|$) отдельных ИКРС.

Сравнение ИКРС классических систем и «особых» систем первого рода позволяет зафиксировать еще одно специфическое различие между ними. Для классических систем (в частности, для моделей 1–4) отдельные части ИКРС взаимосвязаны между собой, и эта взаимосвязь проявляется в применимости к классическим системам принципов суперпозиции и экстраполяции.

Принцип суперпозиции может быть наиболее просто показан на примере трех ИКРС (рис. 5, а). Пусть кривые BCD и BE описывают системы с $\beta_A=\beta_A^0$ и ψ соответственно ψ_0 и ψ' (естественно $\psi_0>\psi'$), а кривая FD характеризует процесс сополимеризации с $\beta_A=\beta_A''$ и $\psi=\psi''(\psi_0>\psi'')$. Исходя из самых общих соображений о процессе сополимеризации, легко понять, что кривые BE и FD при совмещении друг с другом в совокуп-

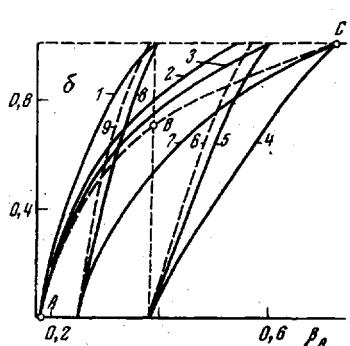
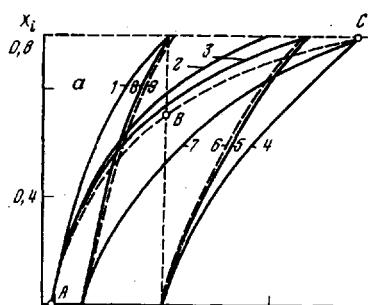


Рис. 6

Рис. 6. ИКРС для четвертой (а) и восьмой (б) моделей сополимеризации
Кривые ABC для $\beta_A^0=0,4$ и $\psi=0,9$; 1–4, 6, 7, 9 – производные ИКРС для ψ соответственно: 0,63; 0,8; 0,85; 0,73; 0,608; 0,85; 0,452; 5 и 8 – расчетные ИКРС для ψ соответственно 0,608 и 0,452

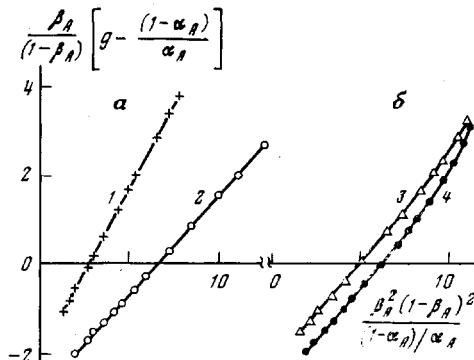


Рис. 7

Рис. 7. Зависимости $\frac{\beta_A}{1-\beta_A} \left(g - \frac{1-\alpha_A}{\alpha_A} \right)$ от $\frac{\beta_A^2}{(1-\beta_A)^2} \cdot \frac{1-\alpha_A}{\alpha_A}$, полученные обратной ИКРС, для классической сополимеризации (а) и для «особых» систем первого рода (б); 1–4 – соответственно для моделей сополимеризации 2, 3, 6 и 8

ности дают кривую BCD . Понятно, что отмеченный принцип совмещения (суперпозиции) будет справедлив и при увеличении числа участков. Другими словами, любая ИКРС для конечных ψ содержит в себе информацию о процессах сополимеризации с другими начальными составами исходной мономерной смеси. Принцип экстраполяции показан на рис. 5, б. Если ИКРС принадлежат одному «семейству» ($r_A = \text{const}$ и $r_B = \text{const}$), то при переходе в область более высоких значений α_A , в частности переход от кривой 1 (базисная ИКРС) к кривой 2 (производная ИКРС) можно осуществлять, используя соотношение (8). При переходе в область более низких значений α_A (в частности, переход от базисной кривой 2 к производной кривой 3 рис. 5, б) можно использовать экстраполяционные соотношения (9) [9]

$$X_i' = (X_i - X_H) \cdot \frac{\psi_1}{(1 - X_H \psi_1) \psi_2} \quad (8)$$

$$X_i' = X_H' + X_i (1 - X_H' \psi_3) \cdot \frac{\psi_2}{\psi_3} \quad (9)$$

Это означает, что ИКРС одного «семейства» взаимосвязаны между собой не только в области перекрытия кривых (заштрихованная область на рис. 5, б), но и в более широкой области значений α_A .

Оценим приложимость суперпозиционного и экстраполяционного принципов для моделей 1–8. На рис. 6, а приведены данные для четвертой (классической) модели. Производная кривая 6 (штриховая линия), построенная с использованием в качестве базисной кривой 1 и промежуточных кривых 2 и 3 (значения ψ даны в подписи к рисунку), достаточно хорошо соответствует кривой 5, полученной прямым расчетом с применением аналитического выражения для $(1 - \psi)$. При использовании в качестве базисной кривой 4 и промежуточной кривой 7 производная кривая 9 (штриховая линия) близка к расчетной кривой 8 для тех же значений β_A и ψ . Хорошее соответствие между собой кривых 5 и 6, 8 и 9 для модели 4 является косвенным подтверждением классического характера процесса сополимеризации.

Иной характер зависимости между производными и расчетными ИКРС наблюдается для моделей 5–8. На рис. 6, б показан переход от базисных кривых к производным с использованием ИКРС с теми же значениями β_A и ψ , что и для модели 4. Для восьмой модели расчетные и производные кривые 5 и 6, и 8 и 9 плохо сопоставимы между собой. На примере восьмой модели легко показать, что принцип суперпозиции ИКРС остается в силе и для «особых» систем первого рода. Об этом можно судить хотя бы по тому, что по данным кривых 1 и 4 возможен переход к кривой ABC , и наоборот, из кривой ABC могут быть получены кривые 1 и 4 (рис. 6, б). Но принцип экстраполяции для восьмой модели не выполняется, т. к. соответствие кривых 5 и 6, и 8 и 9 неудовлетворительное. Это означает, что начало, ИКРС («голова») и ее конец («хвост») принадлежат ИКРС разного «семейства», т. е., к «голове» кривой одного «семейства» присоединен «хвост» кривой другого «семейства». Нарушение принципа экстраполяции имеет место не только для модели 8, но и для других моделей «особых» систем первого рода и это свойство является отличительным свойством ИКРС «особых» систем первого рода по сравнению с классическими системами.

Необходимо подчеркнуть, что информация, содержащаяся в кривых распределения по составу, достаточна для вынесения суждения об «особом» или классическом характере процесса сополимеризации. О характере и топологии процесса сополимеризации можно судить по виду зависимостей типа Файнемана – Росса (или его модифицированного варианта в координатах $\frac{\beta_A}{1 - \beta_A} \left(g - \frac{1 - \alpha_A}{\alpha_A} \right) - \frac{\beta_A^2}{(1 - \beta_A)^2} \times \frac{(1 - \alpha_A)}{\alpha_A}$), которые могут быть получены из ИКРС с помощью простых расчетов [2]. Немаловажным обстоятельством является и то, что зависимости типа Файнемана – Росса могут быть получены обработкой лишь одной ИКРС. Подтверждением сказанному могут служить данные рис. 7, полученные обработкой ИКРС

рис. 5. Для классических систем (модели 2 и 3) зависимости $\frac{\beta_A}{1 - \beta_A} \left(g - \frac{1 - \alpha_A}{\alpha_A} \right)$ от $\frac{\beta_A^2}{(1 - \beta_A)^2} \cdot \frac{1 - \alpha_A}{\alpha_A}$ прямолинейны (рис. 7, а), в то же время для «особых» систем первого рода (модели 6 и 8) указанные зависимости носят ясно выраженный нелинейный характер (рис. 7, б). Нелинейность этих зависимостей является следствием нестабильности отношения активностей мономеров в процессе совместной полимеризации.

473

Для более всесторонней оценки различных моделей сополимеризации в таблице приведены значения дисперсии по составу σ для различных ψ . По данным таблицы можно отметить заметные различия в значениях параметра σ для моделей 1–8, при этом прослеживается тенденция повышения полидисперсности по составу ($\sim \sigma$) при переходе от классических систем к «особым» системам первого рода и отмеченный эффект возрастает с увеличением ψ . Однако несмотря на заметные различия в значениях σ для моделей 1–8 очень сложно зафиксировать по этому параметру «особый» характер процесса для «особых» систем первого рода и положительных

Значения дисперсии по составу σ для различных моделей сополимеризации *

Топологические особенности сополимеризации	Модель, №	$\sigma \cdot 10^4$			
		$\psi = 0,3$	$\psi = 0,5$	$\psi = 0,7$	$\psi = 0,9$
Классические процессы	1	1,328	5,702	21,49	66,74
	2	6,402	39,55	69,47	202,8
	3	1,441	6,342	23,06	70,86
	4	1,96	10,85	42,54	143,5
«Особые» системы первого рода	5	3,002	10,46	35,02	155,8
	6	1,965	8,816	31,27	146,8
	7	2,080	9,011	32,34	147,8
	8	6,904	42,13	74,19	216,8

$$* \sigma = \sum_{i=1}^k W_i \alpha_{A,i}^2 - \left(\sum_{i=1}^k W_i \alpha_{A,i} \right)^2, \text{ где } W_i - \text{массовая доля фракций состава } \alpha_{A,i}.$$

результатов следует ожидать лишь при правильном выборе системы сравнения («бланковой» системы). О существенной роли правильного выбора «бланковой» системы свидетельствуют данные о резких различиях в величинах дисперсии по составу (для фиксированных ψ) для различных классических моделей сополимеризации, в частности для второй и первой (или третьей) моделей (таблица).

Проанализируем применимость изложенных принципов для конкретных «особых» систем первого рода. Удобными объектами исследования могут служить различные варианты сополимеризации ионогенных мономеров в ионизирующих средах. Это связано с тем, что реакционная способность ионогенного мономера (для определенности примем, что А – ионогенный мономер) зависит от ионной силы μ . Уже одно это может быть причиной непостоянства отдельных кинетических «констант» (k_i , k_p , k_o – соответственно константы скорости инициирования, роста и обрыва кинетических цепей) при изменении концентрации ионогенного мономера, в частности, непостоянства k_i [10] и $k_p, k_o^{-0.5}$ [11]. О зависимости k_p и k_o от концентрации ионогенного мономера свидетельствуют и данные работы [12]. Зависимость k_p от внутренней ионной силы, создаваемой ионогенным мономером А, ведет к непостоянству по крайней мере одной из «констант» сополимеризации, а именно k_{AA} . Это приводит к зависимости отношения активностей от концентрации мономера А, а значит $r_A = f(\beta_A)$. Это позволяет классифицировать такие системы как «особые» системы первого рода.

Наличие концентрационного эффекта при сополимеризации ионогенных мономеров, проявляющегося в зависимости состава образующихся макромолекул не только от β_A , но и от валовой концентрации мономеров, является прямым следствием «особого» характера процесса [13]. «Особый» характер процесса сополимеризации проявляется и в сдвиге ИКРС в сторону больших значений α_A при введении внешнего электролита [14]. В отличие от классических систем положение и форма ИКРС у сополимеров с ионогенными звенями зависит от валовой концентрации мономеров [13, 15]. В работах [13, 15] отмечена неприменимость принципа экстраполяции к ИКРС для образцов, полученных при сополимеризации ионогенных мономеров в неизоионных условиях. Об этом можно было судить по заметному различию между экспериментальными и производными ИКРС. Наконец, отражением «особого» характера процесса сополимеризации ионогенных мономеров является и нелинейный характер зависимостей в координатах модифицированного соотношения Файнемана – Ресса [13, 16]. В случае достаточно больших ионных сил, создаваемых внешним электролитом (NaCl), становится несущественным эффект изменения реакционной способности ионогенного мономера при изменении β_A . Об этом можно было судить по спрямлению зависимости в координатах модифицированного уравнения Файнемана – Ресса для таких систем с добавками NaCl [16]. Таким образом, появление нелинейности зависимости $\frac{\beta_A}{1-\beta_A} \left(g - \frac{1-\alpha_A}{\alpha_A} \right)$

от $\frac{\beta_A^2}{(1-\beta_A)^2} \frac{1-\alpha_A}{\alpha_A}$, является своеобразным тестом непостоянства отношения активностей.

Проанализированные данные позволяют с оптимизмом оценивать наши возможности в изучении «особых» систем первого рода. Такие характеристики сополимеров, как положение, ширина и форма ИКРС, приложимость или неприложимость принципа экстраполяции, химическая структура, анализ экспериментальных данных в координатах уравнения Файнемана – Росса позволяют четко зафиксировать отличие «особых» систем первого рода от классических систем. После установления топологических особенностей процесса сополимеризации на втором этапе исследований целесообразно конкретизировать модель «особой» системы первого рода с целью получения наилучшего соответствия между теоретическими и экспериментальными данными.

Вполне понятно, что такой сопоставительный анализ экспериментальных и теоретических данных может быть успешным лишь при наличии информации о химической структуре и о распределении по составу у сополимеров.

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

Поступила в редакцию
26 XI 1979

ЛИТЕРАТУРА

1. Д. Хэм, Сополимеризация, «Химия», 1971.
2. В. А. Мягченков, С. Я. Френкель, Успехи химии, 37, 2247, 1968.
3. В. А. Мягченков, С. Я. Френкель, Успехи химии, 42, 827, 1973.
4. В. А. Мягченков, С. Я. Френкель, Успехи химии, 47, 1261, 1978.
5. J. R. Suggate, Makromolek. Chem., 179, 1219, 1978; 180, 679, 1979.
6. Н. А. Платэ, А. Д. Литманович, О. В. Ноа, Макромолекулярные реакции, «Химия», 1977.
7. С. И. Кучанов, Методы кинетических расчетов в химии полимеров, «Химия», 1978.
8. В. А. Мягченков, С. Я. Френкель, Высокомолек. соед., A11, 2348, 1969.
9. В. А. Мягченков, И. А. Кукушкина, С. Я. Френкель, Высокомолек. соед., A14, 2455, 1972.
10. I. Czajlik, T. Földesné-Bereznich, F. Tüdös, E. Vértes, Magy kém. lapja, 33, 240, 1978.
11. D. A. Kangas, J. Polymer Sci., 8, A-1, 1813, 1970.
12. В. А. Мягченков, В. Ф. Куренков, Г. П. Тихонова, С. Я. Френкель, Докл. АН СССР, 247, 624, 1979.
13. В. А. Мягченков, Л. А. Ларионова, А. К. Ваганова, Е. В. Кузнецов, С. Я. Френкель, Докл. АН СССР, 207, 377, 1972.
14. В. Ф. Куренков, И. А. Кукушкина, В. А. Мягченков, В сб. Химия и технология элементоорганических соединений и полимеров, вып. 5, Казань, 1976, стр. 76.
15. В. А. Мягченков, В. Ф. Куренков, И. А. Кукушкина, А. К. Ваганова, В сб. Химия и технология элементоорганических соединений и полимеров, вып. 7, Казань, 1978, стр. 25.
16. В. А. Мягченков, С. Я. Френкель, Докл. АН СССР, 186, 631, 1969.

PRINCIPLES OF THE ANALYSIS OF BINARY COPOLYMERIZATION OF «PARTICULAR» SYSTEMS OF THE FIRST TYPE

Myagchenkov V. A., Kurenkov V. F.

Summary

The various models of classical and «particular» systems of the first type with activities ratios r_A and r_B depending on the composition in initial monomer mixture have been analyzed. Two new methods are proposed to built the integral curves of the composition distribution for «particular» systems of the first type. In the first method the composition of a copolymer and the degree of conversion ψ are calculated for sections using the composition diagrams. In the second method the analytical expression is used for $(1-\psi)$ for each section. It is shown that the disposition, width and shape of integral curves of the composition distribution, the possibility of applying of the extrapolation principle and the analysis of experimental data in coordinates of Feineman-Ross equation permit clearly distinguish the «particular» systems of the first type from the classical systems.