ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Том (А)XXVI 1984 № 11

УДК 541(64+24):539.2

МОЛЕКУЛЯРНО-МАССОВАЯ И КОМПОЗИЦИОННАЯ НЕОДНОРОДНОСТЬ МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ СОПОЛИМЕРОВ

Изюмников А. Л.

Получены аналитические выражения для средних ММ, коэффициентов полидисперсности и параметров композиционной неоднородности многокомпонентных сополимеров, связывающие эти величины с параметрами ММР компонентов, их образующих. Установлены соотношения между числовыми и весовыми функциями распределения сополимера по ММ и весовому составу и соответствующими функциями распределения по степени полимеризации и мольному составу. Для случая, когда распределения по ММ всех компонентов сополимера взаимно независимы и описываются функцией Шульца – Зимма, рассчитана функция многомерного композиционного распределения сополимера.

Совместная полимеризация различных мономеров является одним из наиболее широко используемых способов модификации свойств полимерных материалов. В этом отношении практически неисчерпаемые возможности заложены в многокомпонентной сополимеризации. Вместе с тем хорошо известно, например, для бинарных сополимеров, что свойства их в значительной степени обусловлены молекулярными характеристиками, в частности их ММР и композиционным распределением. В связи с этим возникает необходимость как теоретического, так и экспериментального исследования таких характеристик сополимеров. Одним из аспектов этой проблемы является установление взаимосвязи между ММР и композиционным распределением сополимера и параметрами ММР компонентов, их образующих. Для бинарных сополимеров этот вопрос детально изучен в работах [1—4]. В данной работе аналогичное рассмотрение проведено для многокомпонентных сополимеров.

Для описания многокомпонентного сополимера введем числовую функцию распределения $N^*(M_1, M_2, \ldots, M_k)$, представляющую относительное число его молекул, содержащих k различных компонентов с молекулярными массами $M_1, M_2, \ldots, M_k$, которые будем считать компонентами k-мерного вектора $\mathbf{M}$. При этом переменные величины $M_1, M_2, \ldots, M_k$ относятся к общему содержанию каждого компонента в данной макромолекуле. В ряде случаев оказывается полезным использование других переменных: ММ молекул сополимера $M = \sum_{i=1}^{k} M_i$ и $(k-1)$ величин их весового состава $x_i = M_i \Big/ \sum_{i=1}^{k} M_i$, т. е. весовой доли компонента i, ($i=1, 2, \ldots, k-1$). Необходимо подчеркнуть, что состав x_i представляет суммарную весовую долю i-го компонента в макромолекуле безотносительно к характеру распределения его звеньев по цепи и к характеру их чередования. Замена переменных в функции распределения $N^*(\mathbf{M})$ по этим формулам приводит к функции распределения $N^*(M, \mathbf{X})$, где $\mathbf{X}$ обозначает $(k-1)$-мерный вектор состава. Соответствующая весовая функция распределения $W(M, \mathbf{X})$ связана с числовой функцией, как и в случае бинарных сополимеров [2—4], уравнением

$$W(M, \mathbf{X}) = \frac{M}{\overline{M}_n} N(M, \mathbf{X}), \tag{1}$$

где $\overline{M}_n$ — среднечисленная ММ сополимера.

В результате интегрирования, например, весовой функции совместного распределения $W(M, \mathbf{X})$ по $\mathbf{X}$ или M получаем соответственно частное весовое ММР сополимера $W(M)$ или совместное многомерное композиционное распределение $W(\mathbf{X})$. В свою очередь интегрирование $W(\mathbf{X})$ по k-2 различным составам дает частные распределения по составу x_i (i=1, 2, ..., k−1).

Величины $\overline{M}_n$ и $\overline{M}_w$, а также среднечисленнный $\bar{x}_{ni}$ и средневесовой $\bar{x}_{wi}$ составы определяются следующими соотношениями:

$$\overline{M}_n = \int_M \int_{\mathbf{X}} MN(M, \mathbf{X})\, dM\, d\mathbf{X} \tag{2}$$

$$\overline{M}_w = \int_M \int_{\mathbf{X}} MW(M, \mathbf{X})\, dM\, d\mathbf{X} \tag{3}$$

$$\bar{x}_{ni} = \int_M \int_{\mathbf{X}} x_i N(M, \mathbf{X})\, dM\, d\mathbf{X} \tag{4}$$

$$\bar{x}_{wi} = \int_M \int_{\mathbf{X}} x_i W(M, \mathbf{X})\, dM\, d\mathbf{X} \tag{5}$$

Соответственно среднечисленная и средневесовая молекулярно-массовая компонента i в сополимере определяются как

$$\overline{M}_{ni} = \int_M \int_{\mathbf{X}} M_i N(M, \mathbf{X})\, dM\, d\mathbf{X} \tag{6}$$

$$\overline{M}_{wi} = \overline{M}_{ni}^{-1} \int_M \int_{\mathbf{X}} M_i^2 N(M, \mathbf{X})\, dM\, d\mathbf{X} \tag{7}$$

Из приведенных выше выражений получаем соотношения для $\bar{x}_{wi}$ и средних ММ сополимера, связывающие эти величины с параметрами ММР компонентов, их образующих

$$\bar{x}_{wi} = \overline{M}_{ni}/\overline{M}_n \tag{8}$$

$$\overline{M}_n = \sum_{i=1}^{k} \overline{M}_{ni} \tag{9}$$

$$\overline{M}_w = \sum_{i=1}^{k} \bar{x}_{wi}\overline{M}_{wi} + 2\overline{M}_n \sum_{i<j}^{k} \bar{x}_{wi}\bar{x}_{wj}\mu_{ij}, \tag{10}$$

где μ_{ij} — приведенный смешанный момент распределения сополимера, определяемый соотношением

$$\mu_{ij} = (\overline{M}_{ni}\overline{M}_{nj})^{-1} \int_M \int_{\mathbf{X}} M_i M_j N(M, \mathbf{X})\, dM\, d\mathbf{X} \tag{11}$$

Величину μ_{ij} можно выразить через коэффициент корреляции r_{ij} [5] переменных M_i и M_j

$$\mu_{ij} = 1 + r_{ij}(U_i U_j)^{1/2}, \tag{12}$$

где $U_p = \overline{M}_{wp}/\overline{M}_{np} - 1$ (p=i или j) — коэффициент полидисперсности для соответствующего компонента в сополимере. Тогда для коэффициента полидисперсности сополимера U имеем

$$U = \overline{M}_w/\overline{M}_n - 1 = \sum_{i=1}^{k} \bar{x}_{wi}^2 U_i + 2\sum_{i<j}^{k} \bar{x}_{wi}\bar{x}_{wj} r_{ij} (U_i U_j)^{1/2} \tag{13}$$

Как и в случае бинарных сополимеров, определение $\overline{M}_n$ и различных

$\bar{x}_{wi}$ многокомпонентных сополимеров не должно встречать особых затруднений. Для определения $\bar{M}_w$ и некоторых других статистических параметров может быть использован метод светорассеяния. Есть основания полагать, что и для таких сополимеров зависимость инкремента показателя преломления раствора ν от состава сополимера линейна

$$\nu = \sum_{i=1}^{k} \nu_i x_i, \tag{14}$$

где ν_i — инкремент показателя преломления раствора гомополимера из i-того компонента в том же растворителе. Тогда для величины $M_{каж}$ сополимера, находимой из данных светорассеяния обычным способом [6], имеет место соотношение

$$M_{каж} = \nu_w^{-2}\left(\sum_{i=1}^{k} \nu_i^2 \bar{x}_{wi}\bar{M}_{wi} + 2\bar{M}_n \sum_{i<j}^{k} \nu_i \nu_j \bar{x}_{wi}\bar{x}_{wj}\mu_{ij}\right), \tag{15}$$

где ν_w — средневесовое значение ν. Выражение для $M_{каж}$ можно представить также в виде зависимости от $\bar{M}_w$ и некоторых статистических параметров [6, 7]

$$M_{каж} = \bar{M}_w + 2\sum_{i=1}^{k-1} y_{ik}P_i + \sum_{i=1}^{k-1} y_{ik}^2 Q_i + 2\sum_{i<j}^{k-1} y_{ik}y_{jk}R_{ij}, \tag{16}$$

где $y_{ik}=(\nu_i-\nu_k)/\nu_w$. Параметры P_i, Q_i и R_{ij} определяются следующими уравнениями:

$$P_i = \int_M \int_X (x_i - \bar{x}_{wi})\, MW(M, X)\, dM\, dX \tag{17}$$

$$Q_i = \int_M \int_X (x_i - \bar{x}_{wi})^2\, MW(M, X)\, dM\, dX \tag{18}$$

$$R_{ij} = \int_M \int_X (x_i - \bar{x}_{wi})(x_j - \bar{x}_{wj})\, MW(M, X)\, dM\, dX \tag{19}$$

Каждое из уравнений (15) или (16) содержит по $k(k-1)/2$ неизвестных параметров. Значения этих параметров, в принципе, можно найти, решив систему линейных уравнений типа (15) или (16) (что не должно составить каких-либо трудностей при использовании ЭВМ), если определены значения $M_{каж}$ в соответствующем числе растворителей с различными показателями преломления (т. е. для различных ν_i).

Из соотношений (17), (18) и (19) следует, что значения параметров P_i, Q_i и R_{ij} определяются как ММР, так и композиционным распределением сополимера. Поэтому представляет интерес выразить указанные величины через другие статистические параметры этих распределений, а также через известные параметры ММР компонентов сополимера. В то же время, как видно из этих соотношений, возможна иная трактовка величин P_i, Q_i и R_{ij}, если ввести в рассмотрение функцию z-распределения, определяемую уравнением

$$Z(M, X) = \frac{M}{\bar{M}_w} W(M, X) \tag{20}$$

Тогда, как и в случае бинарных сополимеров [6], параметр P_i, характеризующий корреляцию величин M и x_i весового распределения, можно записать в виде

$$P_i/\bar{M}_w = \bar{x}_{zi} - \bar{x}_{wi}, \tag{21}$$

где $\bar{x}_{zi}$ — z-средний состав сополимера. Эта величина связана с $\bar{x}_{wi}$ зави-

симостью

$$\bar{x}_{zi} = \bar{x}_{wi}\left[1 + \bar{x}_{wi}U_i + \sum_{j\neq i}^{k} \bar{x}_{wj}r_{ij}(U_iU_j)^{1/2}\right](1+U)^{-1} \tag{22}$$

Используя зависимость (22) соотношение (21) можно представить в форме

$$P_i/\overline{M}_n = \bar{x}_{wi}\left[\bar{x}_{wi}U_i - U + \sum_{j\neq i}^{k} \bar{x}_{wi}r_{ij}(U_iU_j)^{1/2}\right] \tag{23}$$

Параметр Q_i, как следует из уравнения (18), связан с дисперсией $\sigma_z^2(x_i)$ соответствующего частного z-распределения по составу соотношением

$$Q_i/\overline{M}_w = \sigma_z^2(x_i) + (\bar{x}_{zi} - \bar{x}_{wi})^2 \tag{24}$$

Принимая во внимание выражение (21), имеем

$$Q_i/\overline{M}_w = \sigma_z^2(x_i) + (P_i/\overline{M}_w)^2 \tag{25}$$

Это соотношение может быть использовано для определения дисперсии $\sigma_z^2(x_i)$ по данным светорассеяния. Можно показать, что

$$\sigma_z^2(x_i) = \bar{x}_{wi}^2(1+U_i)/(1+U) - \bar{x}_{zi}^2 \tag{26}$$

Тогда с учетом соотношения (22), получаем

$$Q_i/\overline{M}_n = \bar{x}_{wi}^2\left[U + U_i(1 - 2\bar{x}_{wi}) - 2\sum_{j\neq i}^{k} \bar{x}_{wj}r_{ij}(U_iU_j)^{1/2}\right] \tag{27}$$

Согласно уравнению (19), параметр R_{ij} характеризует корреляцию величин x_i, x_j и M весовых распределений. Его можно выразить также через коэффициент корреляции $r_z(x_i, x_j)$ величин x_i и x_j соответствующих композиционных z-распределений

$$R_{ij}/\overline{M}_w = r_z(x_i, x_j)\,\sigma_z(x_i)\,\sigma_z(x_j) + P_iP_j/\overline{M}_w^2 \tag{28}$$

С другой стороны, с помощью соотношений (12) и (22) находим

$$R_{ij}/\overline{M}_n = \bar{x}_{wi}\bar{x}_{wj}\left[U - \bar{x}_{wi}U_i - \bar{x}_{wj}U_j + r_{ij}(U_iU_j)^{1/2} - \sum_{l\neq i}^{k} \bar{x}_{wl}r_{li}(U_iU_l)^{1/2} - \right.$$
$$\left. - \sum_{l\neq j}^{k} \bar{x}_{wl}r_{lj}(U_jU_l)^{1/2}\right] \tag{29}$$

Как правило, существующие в настоящее время экспериментальные методы позволяют получить информацию о молекулярно-массовой или композиционной неоднородности сополимеров в виде функций весовых распределений или в виде некоторых статистических параметров этих распределений. Если для гомополимеров между функциями ММР по ММ и по степени полимеризации или моментами этих распределений существует взаимно однозначное соответствие, то для сополимеров из-за возможного различия в ММ мономерных звеньев их компонентов это соответствие нарушается. Поэтому представляется целесообразным для характеристики сополимеров ввести соответствующие функции распределения по степени полимеризации $N = \sum_{j=1}^{k} N_j$ и мольным составам $x_i^0 = N_i \Big/ \sum_{j=1}^{k} N_j$ $(i=1, 2, \ldots, k-1)$. Пусть $N_0(N, \mathbf{X}^0)$ — численная дифференциальная функция распределения ($\mathbf{X}^0$ — многомерный вектор мольного состава). По аналогии с функцией $W(M, \mathbf{X})$ определим также «весовую» функцию распределения $W_0(N, \mathbf{X}^0)$

$$W_0(N, \mathbf{X}^0) = \frac{N}{\overline{N}_n} N_0(N, \mathbf{X}^0), \tag{30}$$

где $\bar{N}_n$ — среднечисленная степень полимеризации сополимера. Следует, однако, иметь в виду, что значения функции $W_0(N, \mathbf{X}^0)$ не равны весовым долям молекул сополимера, если только ММ мономерных звеньев m_i^0 всех компонентов не равны между собой. Очевидно, что в терминах N и $\mathbf{X}^0$ справедливы соотношения, аналогичные соотношениям (2)—(13).

Переход от одних переменных к другим в функциях распределения производится по следующим формулам:

$$M = Nm_k^0 \left[1 + \sum_{j=1}^{k=1} (\rho_{jk} - 1) x_j^0\right], \quad x_i = \rho_{ik} x_i^0 \left[1 + \sum_{j=1}^{k-1} (\rho_{jk} - 1) x_j^0\right]^{-1} \tag{31}$$

$$N = \frac{M}{m_k^0} \left[1 + \sum_{j=1}^{k-1} (\rho_{kj} - 1) x_j\right], \quad x_i^0 = \rho_{ki} x_i \left[1 + \sum_{j=1}^{k-1} (\rho_{kj} - 1) x_j\right]^{-1}, \tag{32}$$

$$(i = 1, 2, \ldots, k-1)$$

где $\rho_{jk} = \rho_{kj}^{-1} = m_j^0/m_k^0$ — отношение ММ мономерных звеньев соответствующих компонентов. В свою очередь переход, например, от функций распределения по M и $\mathbf{X}$ к функциям от N и $\mathbf{X}^0$ может быть осуществлен по соотношениям

$$N_0(N, \mathbf{X}^0) = N[M(N, \mathbf{X}^0), \mathbf{X}(\mathbf{X}^0)]J \tag{33}$$

$$W_0(N, \mathbf{X}^0) = \frac{\bar{M}_n N}{\bar{N}_n M(N, \mathbf{X}^0)} W[M(N, \mathbf{X}^0), \mathbf{X}(\mathbf{X}^0)]J, \tag{34}$$

где J — якобиан перехода от переменных M, $\mathbf{X}$ к N, $\mathbf{X}^0$. Соответствующие выражения для J и якобиана обратного преобразования J^* имеют следующий вид:

$$J = \frac{m_k^0 \prod_{j=1}^{k-1} \rho_{jk}}{\left[1 + \sum_{j=1}^{k-1} (\rho_{jk} - 1) x_j^0\right]^{k-1}}, \quad J^* = \frac{(m_k^0)^{-1} \prod_{j=1}^{k-1} \rho_{kj}}{\left[1 + \sum_{j=1}^{k-1} (\rho_{kj} - 1) x_j\right]^{k-1}} \tag{35}$$

Интегрирование распределений (33) или (34) по N приводит к соотношениям, связывающим функции композиционных распределений сополимера. Так, например, для весовых функций получаем

$$W_0(\mathbf{X}^0) = \frac{\left[1 + \sum_{j=1}^{k-1} (\rho_{jk} - 1) \bar{x}_{wj}^0\right] \prod_{j=1}^{k-1} \rho_{jk}}{\left[1 + \sum_{j=1}^{k-1} (\rho_{jk} - 1) x_j^0\right]^{k+1}} W[\mathbf{X}(\mathbf{X}^0)] \tag{36}$$

Следует отметить, что при выводе всех приведенных выше соотношений не делалось никаких предположений о строении цепей сополимера. Эти соотношения носят общий характер и справедливы для сополимеров любой структуры: блок-сополимеров, статистических и привитых сополимеров.

Если распределения по ММ всех компонентов взаимно независимы, то функция распределения сополимера $N^*(\mathbf{M})$ равна произведению функций распределения этих компонентов $N_i^*(M_i)$, т. е.

$$N^*(\mathbf{M}) = \prod_{i=1}^{k} N_i^*(M_i) \tag{37}$$

Это имеет место, например, для блок-сополимера, полученного последовательным соединением блоков различных гомополимеров, когда их присоединение происходит по статистике случая, т. е. когда реакционная способность активных концевых звеньев не зависит от длины цепей реаги-

рующих молекул [2—4]. В этом случае все коэффициенты корреляции $r_{ij}=0$ и зависимые от них соотношения упрощаются.

Для многоблочного линейного сополимера, в молекулах которого отдельные блоки (субцепи) образованы из молекул соответствующего исходного гомополимера при последовательном и статистическом включении их в цепи, функция распределения каждого из компонентов по ММ в блоках выражается произведением

$$N_i'(M_{i1}, M_{i2}, \ldots, M_{is_i}) = \prod_{j=1}^{s_i} n_i^*(M_{ij}), \quad i = 1, 2, \ldots, k \tag{38}$$

Здесь $n_i^*(M_i)$ — функция ММР исходного гомополимера компонента i, а s_i — число его блоков в каждой макромолекуле, которое предполагается постоянным. Однако на практике это условие может не выполняться. При необходимости оно может быть учтено введением дискретной функции распределения сополимера по числу блоков, как это сделано, например, в случае бинарных сополимеров [2—4].

В принципе такое же ММР для каждого из компонентов должно быть и в случае звездчатого сополимера, лучи которого представляют собой линейные блок-сополимеры, если сочетание блоков из различных гомополимеров и последующее образование звезды с помощью какого-либо сшивающего агента (с постоянной функциональностью) происходит по закону случая.

Если функция ММР $n_i^*(M_i)$ известна, то функцию ММР $N_i^*(M_i)$ компонента i в сополимере можно получить, например, заменив переменные в соотношении (38) по формулам [8]

$$M_{ij} = u_{i1}u_{i2}\ldots u_{ij}(1-u_{i,\,j+1}), \quad j=1,\ 2, \ldots, s_i \tag{39}$$

Якобиан этого преобразования $J' = \prod_{j=1}^{s_i} u_{ij}^{s_i-j}$. Поскольку при этом $M_i = \sum_{j=1}^{s_i} M_{ij} = u_{i1}$, интегрирование выражения (38) по остальным переменным в пределах от нуля до единицы дает искомую функцию

$$N_i^*(M_i)\,dM_i = \overbrace{\int_0^1 \int_0^1}^{s_i-1} \prod_{j=1}^{s_i} n_i^*[u_{i1}u_{i2}\ldots u_{ij}(1-u_{i,\,j+1})]\,u_{ij}^{s_i-j}\,du_{ij} \tag{40}$$

Если число блоков данного компонента сравнительно велико ($s_i>3$), то вычисление интеграла (40) может потребовать значительных затрат машинного времени. В этом случае для расчета интеграла целесообразно использовать метод модельных функций.

Однако независимо от конкретного вида функции $n_i^*(M_i)$ можно получить соотношения между различными средними величинами для сополимера в целом и соответствующими величинами для блоков (или исходных гомополимеров). Так, для средних ММ и коэффициента полидисперсности сополимера имеют место следующие соотношения:

$$\overline{M}_n = \sum_{i=1}^{k} s_i \overline{M}_{ni} \tag{41}$$

$$\overline{M}_w = \sum_{i=1}^{k} \bar{x}_{wi}[\overline{m}_{wi} + (s_i - 1)\overline{m}_{ni}] + 2\overline{M}_n \sum_{i<j}^{k} \bar{x}_{wi}\bar{x}_{wj} \tag{42}$$

$$U = \sum_{i=1}^{k} \bar{x}_{wi}^2 v_i / s_i, \tag{43}$$

где $\overline{m}_{ni}$, $\overline{m}_{wi}$ и v_i — среднечисленная, средневесовая ММ и коэффициент полидисперсности соответственно блоков i-того компонента. Из последнего

выражения, в частности, следует, что с увеличением числа блоков и числа компонентов полидисперсность по ММ сополимера уменьшается.

Можно показать, что для рассмотренного случая соотношения, аналогичные соотношениям (41)—(43), выполняются и для различных средних значений N и x_i^0, которые могут быть использованы для установления формул перехода от одних величин к другим. В частности, из уравнения (43) получаем следующую зависимость между коэффициентами полидисперсности по молекулярной массе U и по степени полимеризации U_0

$$U = U_0 + \sum_{i=1}^{k} \left[\left(\sum_{j=1}^{k} \rho_{ji} \bar{x}_{wj}^0 \right)^{-2} - 1 \right] (\bar{x}_{wi}^0)^2 v_{0i}/s_i \tag{44}$$

Анализ этой зависимости показывает, что в данном случае $U \geqslant U_0$.

На практике функции ММР исходных гомополимеров или блоков в сополимере могут быть неизвестны, но известны их различные средние ММ. В этом случае функцию распределения сополимера по составу и ММ можно рассчитать с помощью различных модельных функций ММР. Для этой цели наиболее часто используют функцию Шульца — Зимма (гамма-распределение) [2—4, 9].

$$n^*(M) = [\alpha_0^{t_0}/\Gamma(t_0)]\, M^{t_0-1} \exp(-\alpha_0 M), \tag{45}$$

где $\Gamma(t_0)$ — гамма-функция, а t_0 и α_0 — параметры этого распределения, связанные с различными средними ММ соотношениями

$$\alpha_0 = t_0/\bar{M}_n = (t_0-1)/\bar{M}_w = (t_0+2)/\bar{M}_z \tag{46}$$

Как было показано на примере бинарных сополимеров, характер их композиционных распределений сравнительно мало зависит от типа ММР исходных гомополимеров и поэтому аппроксимирование реальных ММР гамма-распределением вполне оправдано [4]. К этому следует добавить, что использование этой функции в качестве модельной оправдано также тем, что она описывает распределения, реализуемые во многих полимеризационных процессах, а ее параметры имеют определенный кинетический смысл [9].

Если распределение исходного гомополимера, образующего блоки многоблочного сополимера, описывается функцией Шульца — Зимма, то в результате преобразований, согласно формулам (39) и (40), получаем для $N_i^*(M_i)$ ту же функцию, но с параметрами $\alpha_i = \alpha_{0i}$ и $t_i = t_{0i} s_i$ (см. также работу [4]). Если ММР каждого из компонентов имеет такой же характер, то функция распределения сополимера $N^*(\mathbf{M})$ есть произведение соответствующих гамма-распределений. Переходя к переменным M и $\mathbf{X}$, получаем совместное распределение

$$N(M, \mathbf{X}) = \left[\prod_{i=1}^{k-1} \alpha_i^{t_i}/\Gamma(t_i) \right] \left(\prod_{i=1}^{k-1} x_i^{t_i-1} \right) \left(1 - \sum_{i=1}^{k-1} x_i \right)^{t_k-1} M^{\sum_{i=1}^{k} t_i - 1} \exp[-M\alpha(x)] \tag{47}$$

Здесь $\alpha(x) = \alpha_k \left(1 + \sum_{i=1}^{k-1} \delta_i x_i\right)$, где $\delta_i = \alpha_i/\alpha_k - 1$. Интегрирование этого выражения по M приводит к функции совместного композиционного распределения

$$N(\mathbf{X}) = C_0 \left(\prod_{i=1}^{k-1} x_i^{t_i-1} \right) \left(1 - \sum_{i=1}^{k-1} x_i \right)^{t_k-1} \left(1 + \sum_{i=1}^{k-1} \delta_i x_i \right)^{-\sum_{i=1}^{k} t_i}, \tag{48}$$

где $C_0 = \Gamma\left(\sum_{i=1}^{k} t_i\right) \prod_{i=1}^{k} [(1+\delta_i)^{t_i}/\Gamma(t_i)]$. Дальнейшим интегрированием этой функции по $(k-2)$ различным составам могут быть получены частные композиционные распределения $N(x_i)$ $(i=1, 2, \ldots, k-1)$. Соответственно

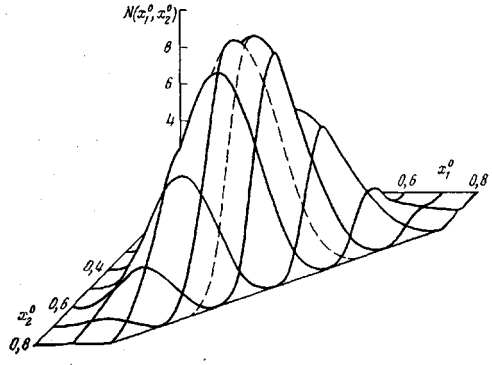

Рис. 1

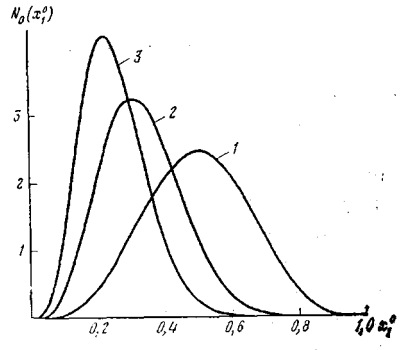

Рис. 2

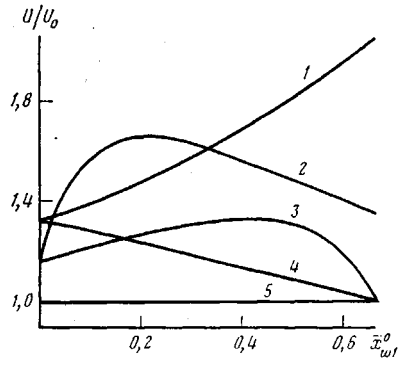

Рис. 3

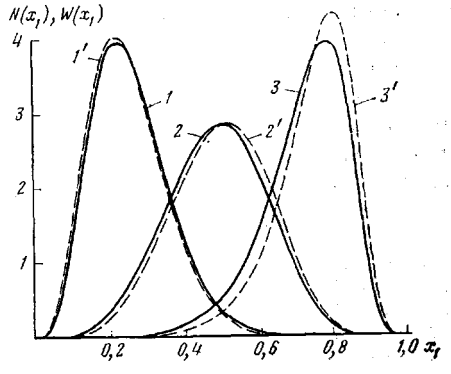

Рис. 4

Рис. 1. Двумерное композиционное распределение тройного сополимера. $\alpha_i=\alpha$ и $t_i=5$ ($i=1, 2, 3$). Здесь и на рис. 2–4 ММР компонентов сополимера является гамма-распределением

Рис. 2. Функции частного распределения N_0 (x_1^0) по составу x_1^0 для двух- (*1*), трех- (*2*) и четырехкомпонентного (*3*) сополимеров, имеющих идентичные ММР компонентов с параметрами $\alpha_i=\alpha$ и $t_i=5$

Рис. 3. Зависимость отношения U/U_0 от среднего состава $\bar{x}_{w1}^0$ тройного сополимера при $\bar{x}_{w2}^0={}^1/_3$ и $\alpha_i=\alpha$ ($i=1, 2, 3$) для различных значений ρ_{ik}: *1* – $\rho_{13}=\rho_{23}^{-1}={}^1/_3$; *2* – $\rho_{13}=\rho_{23}^{-1}=3$; *3* – $\rho_{13}=\rho_{23}={}^1/_3$; *4* – $\rho_{13}=\rho_{23}=3$; *5* – $\rho_{13}=\rho_{23}=1$

Рис. 4. Функции численного N (x_1) (*1–3*) и весового W (x_1) (*1'–3'*) распределений по составу тройного сополимера при $2\alpha_1=\alpha_2=\alpha_3$; $t_i=5$ ($i=1, 2, 3$); $\rho_{13}=1$; $\rho_{13}={}^1/_3$ (*1, 1'*), 1 (*2, 2'*) и 3 (*3, 3'*)

интегрирование распределения (47) по всем x_i должно дать функцию ММР сополимера. Однако получающиеся при этом интегралы в общем случае невозможно взять в замкнутой форме, поэтому соответствующие функции могут быть получены лишь численным интегрированием.

Проиллюстрируем некоторые из полученных результатов на примере тройных сополимеров ($k=3$) для случая, когда ММР компонентов в молекулах сополимера независимы и описываются функцией Шульца – Зимма.

На рис. 1 изображено двумерное композиционное распределение тройного сополимера, компоненты которого имеют сравнительно узкое ММР ($\bar{M}_{wi}/\bar{M}_{ni}=1, 2$; $i=1, 2, 3$). Несмотря на это, сополимер характеризуется довольно широким распределением по составу, хотя в данном случае этот эффект выражен в меньшей степени, чем для бинарных сополимеров. Влияние числа компонентов в сополимере на ширину его композиционного распределения видно из рис. 2, где приведены частные композиционные распределения различных сополимеров с одинаковыми ММР их компонентов. Об этом эффекте можно судить количественно по величинам дисперсии этих распределений [10]. Если $\alpha_i=\alpha$ ($i=1, 2, \ldots, k$), то приведенная

дисперсия частного композиционного распределения $\sigma_w^2(x_i^0)/\sigma_{w,M}^2(\bar{x}_{wi}^0) = \left(1+\sum_{i=1}^{k} t_i\right)^{-1}$, где $\sigma_{w,M}^2(\bar{x}_{wi}^0) = \bar{x}_{wi}^0(1-\bar{x}_{wi}^0)$ — значение $\sigma_w^2(x_i^0)$ для смеси гомополимеров того же среднего состава $\bar{x}_{wi}^0$.

Влияние различия ММ мономерных звеньев на величину полидисперсности сополимера по ММ иллюстрирует рис. 3, на котором представлена зависимость отношения U/U_0 от среднего состава $\bar{x}_{w1}^0$, рассчитанная по формуле (44). Видно, что при вполне реальной разнице в ММ мономерных звеньев между U и U_0 может быть довольно значительным.

Различие в ММ мономерных звеньев оказывает существенное влияние и на композиционное распределение сополимеров. На рис. 4 приведены функции распределения по составу $N_0(x_1^0)$ и $W_0(x_1^0)$ для тройного сополимера и соответствующие функции $N(x_1)$ и $W(x_1)$, рассчитанные с помощью уравнений (33) и (34) при указанных значениях отношений ρ_{ij}. Как видно, характер распределения сополимера по весовому составу существенно зависит от различия в ММ мономерных звеньев компонентов.

Таким образом, из полученных результатов, в частности, следует (см. также работу [11]), что для характеристики молекулярно-массовой и композиционной неоднородности, в особенности для сравнительных целей, необходимо использовать функции распределения или различные параметры этих распределений, выраженные в терминах степени полимеризации и мольного состава.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Cordier P.* J. chim. phys., 1967, t. 64, p. 423.
2. *Kotaka T., Donkai N., Min T. I.* Bull. Inst. Chem. Res., 1974, v. 52, № 2, p. 332.
3. *Kotaka T.* Bull. Inst. Chem. Res., 1977, v. 55, № 2, p. 135.
4. *Stejskal J., Krotochvil P.* Polymer J., 1982, v. 14, № 8, p. 603.
5. *Андерсон Т.* Введение в многомерный статистический анализ. М.: Физматгиз, 1963, с. 500.
6. *Эскин В. Е.* Рассеяние света растворами полимеров. М.: Наука, 1973, с. 352.
7. *Kambe Y., Honda C.* Polymer, 1973, v. 14, № 9, p. 460.
8. *Фихтенгольц Г. М.* Курс дифференциального и интегрального исчисления. 3-е изд. М.: Физматгиз, 1963, т. 3, с. 403.
9. *Френкель С. Р.* Введение в статистическую теорию полимеризации. М.-Л.: Наука, 1965, с. 268.
10. *Изюмников А. Л., Вырский Ю. П.* Высокомолек. соед. А, 1967, т. 9, № 9, с. 1996.
11. *Изюмников А. Л.* Высокомолек. соед. Б, 1976, т. 18, № 3, с. 162.

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

Поступила в редакцию
17.VI.1983

MOLECULAR-MASS AND COMPOSITIONAL HETEROGENEITY OF MULTYCOMPONENT COPOLYMERS

Izyumnikov A. L.

Summary

The analytical expressions for average MM, coefficients of polymolecularity and parameters of compositional heterogeneity of multycomponent copolymers relating these values with parameters of MMD of their components have been derived. The relations between number and weight distribution functions of a copolymer according MM and weight composition and corresponding distribution functions according the degree of polymerization and molar composition were found. For the case of mutual independence of MMD of all components of a copolymer described by Schulz-Zimm function the function of multydimensional compositional distribution of a copolymer was calculated.