

**IR-SPECTROSCOPIC STUDY OF THE PROCESS
OF PHOTOPOLYMERIZATION OF POLYVINYL COMPOUNDS**

**Maslyuk A. F., Khranovskii V. A., Lipatov Yu. S.,
Berezinskii G. K., Sopina I. M., Grishchenko V. K.**

Summary

The process of the change of degree of photochemical transformation of the composition under the action of UV-irradiation deeply into the thickness of formed polymer has been studied by multiply disturbed entire internal reflection method. At the layered photopolymerization of compositions on the basis of polyvinyl compounds the significant gradient of the degree of photocuring deeply into thickness of a polymer is observed. The limit conversion α_l is shown to be equal to $85 \pm 5\%$, while in the interface α ranges in 40-45% limits. At one-sided irradiation in conditions providing the reflection of UV-irradiation the formation of a polymer as a result of motion of two interfaces polymer – photopolymerizable composition moving in opposite directions with various rates is observed.

УДК 541(64+24)

**МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ МОЛЕКУЛЯРНО-МАССОВОГО РАСПРЕДЕЛЕНИЯ
ПОЛИМЕРОВ ПО ДАННЫМ АНАЛИТИЧЕСКОГО СУММИРУЮЩЕГО
ФРАКЦИОНИРОВАНИЯ ИЛИ ТУРБИДИМЕТРИЧЕСКОГО ТИТРОВАНИЯ**

Хлебцов Н. Г.

Предложен метод определения ММР по данным аналитического суммирующего фракционирования или турбидиметрического титрования. Численным экспериментом показано, что итерационный алгоритм метода сходится к точной функции ММР, причем уже вторая итерация дает результаты, превосходящие по точности метод Райнера.

Определение ММР полимеров по данным аналитического суммирующего фракционирования или турбидиметрического титрования растворов полимеров [1] относится к типичным обратным задачам [2] физики полимеров. К настоящему моменту известны как строгие [3], так и приближенные [1, 4] методы решения указанной задачи. Строгие методы типа [3], связанные с обращением интегральных уравнений Фредгольма первого рода, относятся к классу математически некорректных задач [2] и требуют применения специальных методов регуляризации. К тому же сама формулировка исходных интегральных уравнений является далеко не тривиальной задачей [1]. Классические приближенные методы Мори – Темблана и Клессона имеют ряд принципиальных недостатков [5]. Возможности метода, предложенного в работе [4], изучены экспериментально [6] и теоретически [7, 8], причем в работе [8] на примере ряда моделей показано, что метод Райнера позволяет определять характеристики ММР с приемлемой точностью.

В данной статье предлагается новый метод решения обратной задачи фракционирования, который по точности превосходит метод Райнера [4], а его математическая техника существенно проще техники обращения интегральных уравнений и не намного сложнее, чем метод Райнера. Предлагаемый алгоритм устойчив к ошибкам эксперимента (в смысле, сформулированном в работе [2]) и не требует применения методов регуляризации. Теоретическая основа метода объединяет в себе некоторые идеи работы [4] с уравнением материального баланса при фазовом разделении полимерных растворов [9] в форме, предложенной в работе [7].

Введем в рассмотрение функцию

$$I(M) = \int_m^{\infty} f(p) dp, \quad (1)$$

где $f(M)$ – нормированная на единицу дифференциальная функция ММР, M – молекулярная масса. Функция $I(M)$ является дополнительной к обычной интегральной функции ММР $F(M) = 1 - I(M)$ и имеет очевидное условие нормировки $I(0) = 1$. Пусть $c(\gamma, M)$ – растворимость гомомолекулярного полимера (т. е. калибровочная функция растворимости [1], полученная по идеально узкому образцу с молекулярной массой M), γ – параметр фракционирования, который может иметь смысл параметра взаимодействия Флори – Хаггинса χ , объемной доли осадителя, температуры и т. д.

В данной работе предлагается определять функцию $I(M)$ по данным фракционирования или титрования посредством пары соотношений

$$c(\gamma, M) = c_p(\gamma) \quad (2)$$

$$I_n(M) = I_{n-1}(M) + x + c_p \int_0^{\infty} \frac{I_{n-1}(M') \frac{\partial c(\gamma, M')}{\partial M'} dM'}{[c_p + c(\gamma, M')]^2}, \quad I_0 = 0, \quad (3)$$

где $c_p = xc_0$ – концентрация осажденного полимера, x – доля осажденного полимера, c_0 – концентрация полимера в расчете на весь объем (исходная концентрация полимера в растворе). Уравнение (2) совпадает с аналогичным соотношением метода Райнера [4] и служит для определения значения M , соответствующего данному γ . Уравнение (3) есть итерационное соотношение для определения $I(M)$ при значении M , найденном из формулы (2). Можно показать, что итерационный процесс (3) сходится к значению $I(M)$ с точностью, определяемой точностью уравнения материального баланса [7].

Численные эксперименты показали, что уравнение (3) сходится достаточно быстро, так что вторая итерация дает результаты, превосходящие по точности получаемые методом Райнера. Таким образом, второе уравнение предлагаемого метода (в дополнение к уравнению (2)), принимает вид

$$I_2(M) = 2x + c_p \int_0^{\infty} \frac{x(\gamma'(M')) \frac{\partial c(\gamma, M')}{\partial M'} dM'}{[c_p + c(\gamma, M')]^2} \quad (4)$$

Во избежание недоразумений отметим, что значение x в интеграле (4) берется в точке γ' , соответствующей M' по уравнению (2).

Высокая сходимость уравнения (3) и достаточная точность соотношения (4) гарантируются тем, что первая итерация (3) совпадает с уравнением метода Райнера, возможности которого детально изучены в работе [8]

$$I_1(M) = x(\gamma(M)) \quad (5)$$

Предлагаемый метод (как и метод Райнера) позволяет непосредственно рассчитать $I(M)$, а затем уже $f(M) = -dI/dM$. Можно, однако, сформулировать для $f(M)$ уравнение, аналогичное (3). Оно имеет вид

$$f_n(M) = f_{n-1}(M) + f_1(M) \left\{ 1 + c_p \int_0^{\infty} \frac{f_{n-1}(M) g(\gamma, M') dM'}{[c_p + c(\gamma, M')]^2} \right\} \quad (6)$$

$$g(\gamma, M) = [\partial c / \partial \gamma - (c/c_p) dc_p / d\gamma] / dx / d\gamma \quad (7)$$

$$f_1(M) = (dx / d\gamma) (dc / dM) / (\partial c / \partial \gamma - dc_p / d\gamma) \quad (8)$$

Функция $f_1(M)$ – это дифференциальная функция ММР, соответствующая первой итерации.

Следует отметить, что уравнения (6) – (8) содержат производную от экспериментально определяемой функции $x(\gamma)$, что приводит к увеличению ошибок расчета. В связи с этим необходимо проводить слаживание экспериментальных данных по обычным процедурам. Поскольку такие важные характеристики ММР, как интегральные моменты, могут быть определены с использованием $I(M)$, представляется целесообразным рассчитывать не $f(M)$, а $I(M)$ по уравнению (4) или (3), а затем при необходимости находить $f(M)$ путем дифференцирования.

Для проверки эффективности предложенного метода провели численные эксперименты для модельного полимера с ММР типа распределения Танга

$$f(p) = z y p^{z-1} \exp(-y p^z) \quad (9)$$

$$y = (q/p_w)^z, \quad q = \Gamma(1+1/z), \quad (10)$$

где p – отношение мольных объемов полимерного компонента и растворителя (аналог степени полимеризации или M), p_w – средневесовое значение p , z – параметр распределения, $\Gamma(x)$ – гамма-функция. Введем переменную t и функцию $\bar{f}(t)$ посред-

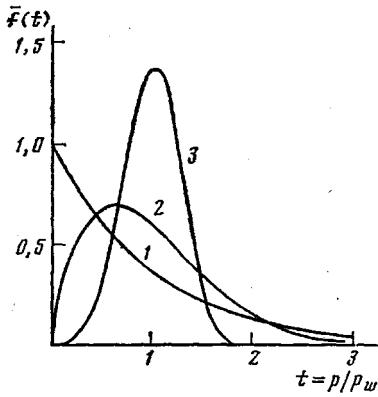


Рис. 1. Дифференциальные функции ММР (формула (11)) с параметрами Шульца $U=\infty$ (1), 2 (2), 1,11 (3)

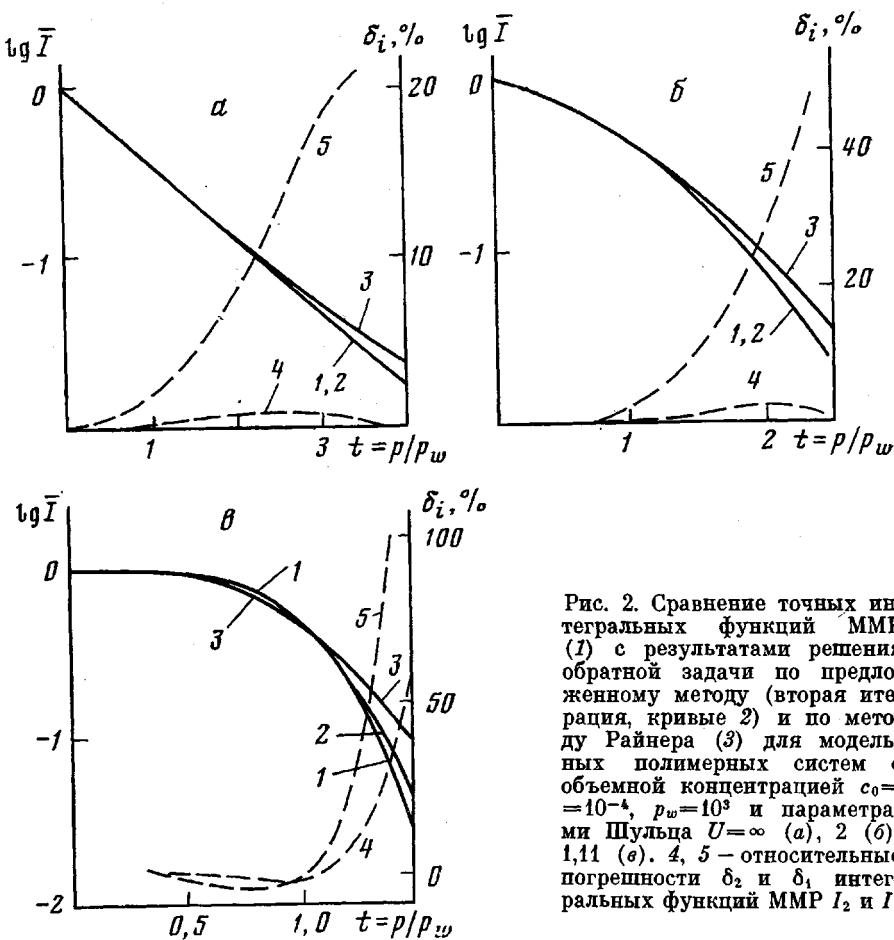


Рис. 2. Сравнение точных интегральных функций MMP (I) с результатами решения обратной задачи по предложенному методу (вторая итерация, кривые 2) и по методу Райнера (3) для модельных полимерных систем с объемной концентрацией $c_0 = 10^{-4}$, $p_w = 10^3$ и параметрами Шульца $U = \infty$ (а), 2 (б), 1,11 (с). 4, 5 — относительные погрешности δ_2 и δ_1 интегральных функций MMP I_2 и I_1

ством соотношений

$$t = p/p_w, \quad f(t) = p_w f(p) \quad (11)$$

Соответствующая функция $I(t)$ имеет вид

$$\bar{I}(t) = \exp[-(qt)^2] \quad (12)$$

В качестве модельной растворимости возьмем растворимость в приближении Скотта [10]

$$c(\chi, p) = \varphi_2 \exp(-\sigma p), \quad (13)$$

где φ_2 , σ и χ связаны соотношениями

$$\sigma = \chi \varphi_2 (2 - \varphi_2) - \varphi_2 \quad (14)$$

$$\varphi_2 + \ln(1 - \varphi_2) + \chi \varphi_2^2 = 0 \quad (15)$$

Наконец, для реализации метода нужно иметь зависимость $x(\chi)$, для чего используем формулу Скотта [10], уточненную в работе [8]

$$x(\chi) = \int_0^\infty \frac{f(p) dp}{1 + \varphi_2 \exp(-\sigma p) / x c_0} \quad (16)$$

Наша задача состоит в определении $\bar{I}(t)$ по алгоритму предлагаемого метода и в сравнении ее с результатом метода Райнера и с точной функцией $I(t)$. Принципиально, что полученные при этом сравнительные оценки методов не связаны со спецификой выбора распределения, модельной растворимости или точности формулы (16), поскольку решается самосогласованная задача.

Кривые осаждения $x(\chi)$ рассчитывали для трех модельных MMP с параметрами Шульца $U = p_w/p_n$, равными ∞ , 2 или 1,11 (рис. 1), при этом значения параметров $c_0 = 10^{-4}$ и $p_w = 10^3$ соответствовали типичным условиям турбидиметрического титрования [1]. Затем восстанавливалиась интегральная функция распределения по методу Райнера и алгоритму (2)–(4).

На рис. 2 для трех модельных ММР представлены точные функции $I(t)$ и функции $\bar{I}_1(t)$, $\bar{I}_2(t)$, восстановленные по методам Райнера и данной работы соответственно. Там же приведены относительные погрешности решения обратной задачи

$$\delta_i = (\bar{I}_i - I)/I, \quad i=1, 2 \quad (17)$$

Из анализа результатов численного эксперимента следуют два основных вывода. Во-первых, предлагаемый алгоритм действительно эффективно сходится к истинному ММР при любой полидисперсности и, следовательно, дает точное обращение интегрального уравнения материального баланса в форме [7]. Это означает, что для реальных полимерных систем предложенный алгоритм позволяет практически точно определять ММР, поскольку в работе [8] показано, что уравнение материального баланса в форме [7] дает весьма точное решение прямой задачи (на примерах расчета \bar{x} для разбавленных разделяющихся растворов, описываемых теорией Флори – Хаггинаса). Во-вторых, из данных рис. 2 следует, что уже вторая итерация (4) в значительной степени устраняет главный недостаток метода Райнера – искажение высокомолекулярной части ММР. Учитывая обычную точность определения исходных данных ($x(\gamma)$, $c(\gamma, M)$), усложнение расчетов за счет более высоких итераций следует признать, по-видимому, нецелесообразным.

Выражаю благодарность В. И. Кленину и С. Ю. Щеголеву за обсуждение работы.

Приложение

Проиллюстрируем применение общих соотношений (2) – (4) на примере осадительного турбидиметрического титрования разбавленных растворов. В этом случае γ имеет смысл объемной доли осадителя, c_0 всюду должно быть заменено на $c_0(1-\gamma)$ [1], а калибровочное уравнение растворимости имеет вид [11]

$$c(\gamma, M) = \exp \{[\alpha - (\gamma - \gamma_0) \sqrt{M}] / \beta\}, \quad (18)$$

где γ_0 , α и β – постоянные, зависящие от природы системы полимер – растворитель – осадитель. Из формул (2) и (18) легко получаем связь между γ и M

$$M = [(\alpha - \beta \ln c_p) / (\gamma - \gamma_0)]^2 \quad (19)$$

Интегральная функция ММР в первом приближении определяется соотношением (5), а формула второго приближения следует из уравнений (4) и (18). При практических вычислениях по формуле (4) предварительно должна быть найдена функция первого приближения. Заметим, однако, что по существу интегрирование в выражении (4) удобнее проводить по системе квадратурных узлов по переменной γ' . Предполагая, что на интервале осаждения ($\gamma_{\min}/\gamma_{\max}$) выбрана соответствующая квадратурная формула интегрирования, соотношение (4) можно записать в виде

$$I_2(M) = 2x - \frac{c_p(\gamma - \gamma_0)}{2\beta} \sum_{i=1}^N A_i K(\gamma, \gamma'_i) \Delta M'_i \quad (20)$$

$$K(\gamma, \gamma'_i) = x(\gamma'_i) c(\gamma, M'_i) / \sqrt{M'_i} [c_p(\gamma) + c(\gamma, M'_i)]^2, \quad (21)$$

где A_i – веса квадратуры, $\Delta M'_i$ – интервалы разбиения по M , соответствующие интервалам разбиения по γ' . Порядок расчета в этом случае следующий. Для выбранного γ по формуле (19) рассчитывается M . Для значений γ'_i , определяемых выбором квадратурной формулы (равноточная, аддитивная и т. п.), по уравнению (19) находятся M'_i , по формуле (21) вычисляются значения подынтегральной функции $K(\gamma, \gamma'_i)$ и, наконец, с помощью соотношения (20) определяется значение интегральной функции ММР в выбранной точке M .

Формула (4) может быть преобразована так, что интегрирование по M' заменяется на эквивалентное интегрирование по γ' . Мы не рассматриваем здесь всех возможных вариантов расчета I_2 , так как в конкретной ситуации нетрудно решить, какой из них наиболее удобен и прост. Во всяком случае, задача вычисления однократного интеграла от гладкой функции (единственное усложнение по сравнению с методом Райнера) легко решается стандартными средствами вычислительной техники.

ЛИТЕРАТУРА

- Гизекус. Турбидиметрическое титрование. В кн.: Фракционирование полимеров. М.: Мир, 1971, с. 168.
- Турчин В. Ф., Козлов В. П., Малкевич М. С. Успехи физ. наук, 1970, т. 102, № 3, с. 345.
- Okamoto H. J. J. Polymer Sci., 1959, v. 41, № 12, p. 535, 537; 1961, v. 55, № 12, p. 597; Rev. Electr. Commun. Lab., 1969, v. 9, № 12, p. 31.
- Rayner M. G. Polymer, 1969, v. 10, № 10, p. 827.
- Cornet C. F. Polymer, 1968, v. 9, № 1, p. 7.
- Peaker F. W., Rayner M. G. Europ. Polymer J., 1970, v. 6, p. 107.
- Щеголев С. Ю. Автореф. дис. на соискание уч. ст. канд. физ.-мат. наук. Л.: ИВС АН СССР, 1982. 24 с.

8. Щеголев С. Ю. Дис. на соискание уч. ст. канд. физ.-мат. наук. Л.: ИВС АН ССР, 1983. 265 с.
9. Flory P. J. Principles of polymer chemistry. Ithaca - N. Y.: Cornell. Univ. Press, 1953.
10. Scott R. L. J. Chem. Phys., 1945, v. 13, № 5, p. 178.
11. Urwin J. R. In: Light scattering from polymer solutions. N. Y. - L.: Acad. Press, 1972, p. 789.

Саратовский государственный
университет им. Н. Г. Чернышевского

Поступила в редакцию
25.XII.1982

**METHOD OF DETERMINATION OF MOLECULAR MASS DISTRIBUTION
OF POLYMERS ACCORDING THE DATA OF ANALYTIC SUMMARIZING
FRACTIONATION OR TURBIDIMETRIC TITRATION**

Khlebtsov N. G.

Summary

The method of determination of MMD according the data of analytic summarizing fractionation or turbidimetric titration is proposed. It is shown by numerical experiments that the iterational algorithm of the method converges to the exact MMD function, and already the second iteration gives results more exact, than ones of the Reiner's method.

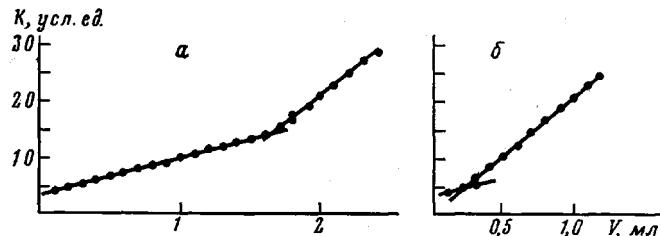
УДК 541.64:543.257.5

**ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОНЦЕВЫХ АМИНОГРУПП В ПОЛИИМИДАХ
КОНДУКТОМЕТРИЧЕСКИМ МЕТОДОМ**

Жубанов Б. А., Бойко Г. И., Неталиева Е. Д.

Разработан метод определения концевых аминогрупп в растворимых полииимидах, полученных на основе диангидридов алициклических тетракарбоновых кислот с диаминами, кондуктометрическим титрованием. Показано, что данный метод может быть использован для кинетических исследований и определения ММ полииимида в интервале 1000—30 000.

Полииимиды, полученные на основе диангидридов алициклических тетракарбоновых кислот с различными диаминами в растворителях фенольного типа одностадийным высокотемпературным способом, хорошо растворимы в амидных и фенольных растворителях [1, 2]. Это дает возможность определения концевых аминогрупп методом кондуктометрического титрования как в высаженных пробах полииимида, так и в пробах, взятых непосредственно из реакционной среды. Этот метод отличается хорошей воспроизводимостью, не дает большой ошибки и легко доступен. Он не предусматривает необходимости предварительного выделения и переосаждения поли-



Кривые кондуктометрического титрования полииимида, полученного из диангидрида трициклодецентетракарбоновой кислоты и 4,4'-диаминодифенилоксида: а — проба взята из реактора через 1 мин после начала реакции; б — проба полимера, высаженного после 4 ч проведения реакции. К — деления шкалы

мера, что обычно влечет большие ошибки измерения, дает возможность судить о степени завершенности реакции и ММ полученного полимера на любой стадии процесса, и может быть использован для кинетических исследований полиязилирования.

Ниже приводится методика определения концевых аминогрупп полимера.