

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ
УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ПРОФЕССИОНАЛЬНОГО ОБРАЗОВАНИЯ
«САМАРСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ»

Кафедра органической, биоорганической и медицинской химии

Г. И. Дерябина

СОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ

Учебное пособие

*Допущено УМО по классическому университетскому образованию
в качестве учебного пособия для студентов высших учебных заведений,
обучающихся по специальности «Фундаментальная и прикладная химия»*

Самара
Издательство «Самарский университет»
2013

УДК541.64:678.5

ББК 24.2

Д 36

Р е ц е н з е н т ы:

д-р хим. наук, проф. С. В. Курбатова;

д-р хим. наук, доц. Д. В. Пушкин

Дерябина, Г. И.

Д 36 Сополимеризация : учебное пособие / Г. И. Дерябина.– Самара :
Изд-во «Самарский университет », 2013. – 48 с.

ISBN 978-5-86465-593-1

В пособии изложены основы количественной теории сополимеризации. Рассмотрены методы расчета важнейших характеристик бинарных и тройных систем: констант сополимеризации и структурных факторов активности мономеров, диаграмм состава двух- и трехкомпонентных сополимеров, внутримолекулярного распределения мономерных звеньев в цепи макромолекул, композиционной неоднородности сополимеров и условий компенсационной сополимеризации. Представлены задачи, в том числе исследовательского характера, для закрепления учебного материала и развития навыков в расчетах с применением теории сополимеризации.

Предназначено студентам университета, изучающим высокомолекулярные соединения по специальности «Фундаментальная и прикладная химия», а также может использоваться при переподготовке специалистов для работы в области химии полимеров.

УДК 541.64:678.5

ББК 24.2

ISBN 978-5-86465-593-1

© Дерябина Г.И., 2013

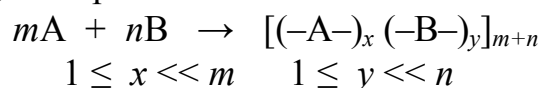
© Самарский государственный университет, 2013

© Оформление. Издательство «Самарский университет», 2013

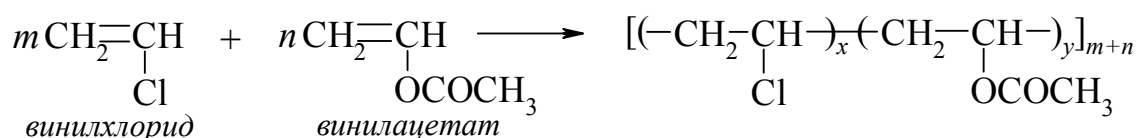
Введение

Сополимеризация – это цепной процесс совместной полимеризации двух и более различных мономеров, который приводит к образованию высокомолекулярных соединений (сополимеров), содержащих в цепных макромолекулах звенья исходных мономеров*.

Полимеризация одного мономера (*гомополимеризация*) отражается в общем виде схемой $nA \rightarrow (-A-)_n$, где n – степень полимеризации или число мономерных звеньев A в макромолекуле полимера. В случае сополимеризации двух мономеров (A и B) общую схему процесса можно представить следующим образом:



Например:



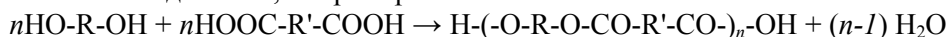
Сополимеры винилхлорида с винилацетатом (3-25% по массе последнего) применяются в производстве строительных материалов (линолеум, плиты для полов, оконные рамы, облицовочные плиты), изоляции для электропроводов и кабелей, искусственной кожи, связующих дисперсий для получения нетканых материалов и др.

Значения x и y характеризуют внутримолекулярное распределение мономерных звеньев в макромолекулах, которое существенно влияет на свойства сополимеров. По этому признаку различают сополимеры:

- *чередующиеся* ($x = y = 1$) $\sim \text{ABABABABAB} \sim$,
- *статистические* (x и y – случайные числа) $\sim \text{AABABVVAABAA} \sim$,
- *блоксополимеры* ($x \gg 1, y \gg 1$) $\sim \text{AAAAA} \dots \sim \text{BBB} \dots \sim \text{AAAAA} \dots \sim$.

В зависимости от числа сомономеров, вступающих в реакцию, сополимеризацию подразделяют на двухкомпонентную (*бинарную*) и многокомпонентную. Наиболее распространены бинарные сополимеры (примерно 90%). Широко используются также *терполимеры* – продукты трёхкомпонентной сополимеризации (*терполимеризации*). Практическое

* К сополимерам часто относят также продукты совместной конденсации би- (реже три-) функциональных соединений, например:



Конденсационная сополимеризация – ступенчатый процесс, который подчиняется иным законам, чем цепная сополимеризация, и в данном пособии не рассматривается. За рамками пособия остаются также блок- и привитые сополимеры, с описанием которых можно ознакомиться по учебникам [1, 2].

применение находят терполимеры этилена, пропилена и несопряженного диена (этиленпропиленовые каучуки), терполимеры винилхлорида и винилацетата с третьим сомономером (акриловой или малеиновой кислотой, монобутилмалеинатом, 2-гидроксипропилакрилатом), терполимер метилметакрилата, стирола с акрилонитрилом, а также некоторые другие трёх- и четырёхкомпонентные сополимеры, выгодно отличающиеся по эксплуатационным характеристикам от гомополимеров. Многокомпонентные сополимеры занимают особое место, поскольку они обладают уникальными потенциальными возможностями придания материалу широкого спектра различных свойств, присущих отдельным компонентам.

По механизму реакции различают *радикальную, катионную и анионную* (включая *анионно-координационную*) сополимеризацию. Механизм реакции определяется типом используемых инициаторов (катализаторов) полимеризации.

Сополимеризация имеет исключительно важное практическое значение благодаря широким возможностям для целенаправленного синтеза полимеров с заданными свойствами и расширения ассортимента полимерных материалов на базе ограниченного числа основных промышленных (крупнотоннажных) мономеров. Изменяя сочетание мономеров различной природы, варьируя соотношение и распределение мономерных звеньев в макромолекулах сополимеров, можно регулировать такие характеристики полимерных материалов, как тепло- и термостойкость, эластичность, прочность, адгезия, прозрачность, способность к вулканизации, стойкость к действию растворителей, ионообменные свойства и т. п. [1-4].

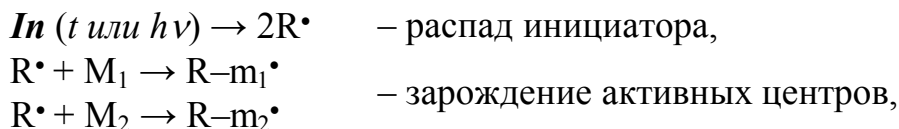
Сополимеризация представляет также научный интерес как надежный метод количественной оценки реакционной способности мономеров.

Приобретение знаний о сущности процесса сополимеризации необходимо для работы в области химии полимеров. Понимание особенностей и возможностей этого процесса требует четких представлений о его химических закономерностях и математическом аппарате теории сополимеризации, умения выполнять расчеты различных параметров и прогнозировать конечный результат.

1. Кинетические схемы сополимеризации

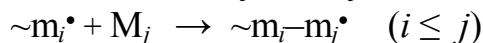
Процесс сополимеризации включает те же стадии, что и гомополимеризация: инициирование, рост цепи, обрыв и передача цепи. Однако описание этих стадий существенно усложняется, поскольку с увеличением числа сомономеров увеличивается количество элементарных реакций на каждой стадии.

Например, в бинарной сополимеризации на стадии инициирования происходят две реакции зарождения активных центров (свободных радикалов или ионов) с участием обоих мономеров. Так, при радикальной сополимеризации в присутствии инициаторов свободнорадикального типа *In* (пероксиды, азосоединения и т.п.) идут реакции:

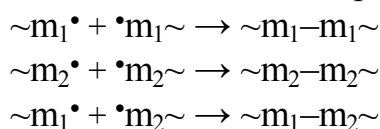


где M_1 и M_2 – мономеры 1-го и 2-го типов; $m_1\cdot$ и $m_2\cdot$ – соответствующие радикальные активные центры.

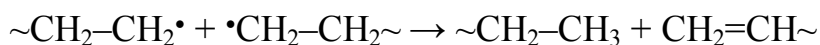
На стадии роста цепи число элементарных реакций возрастает в простейшем случае до четырёх, так как каждый из двух типов активных центров может присоединиться к любому из двух мономеров:



Обрыв цепи в радикальном процессе (деактивация растущих радикалов $\sim m\cdot$) путём рекомбинации включает реакции:



С учётом диспропорционирования макрорадикалов по типу



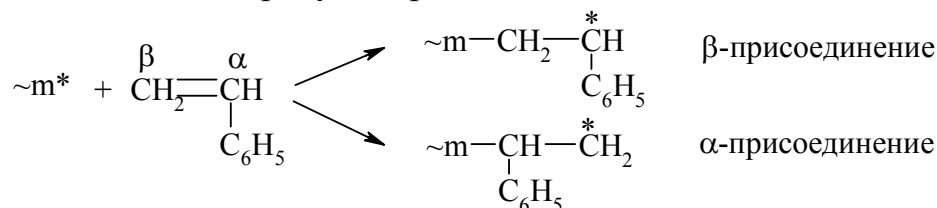
число реакций обрыва ещё более увеличивается.

Многообразие возможных реакций передачи цепи (на мономер, полимер и растворитель) также возрастает.

Наиболее важной с точки зрения строения и свойств сополимеров является **стадия роста цепи**. Эта стадия заключается в последовательном присоединении молекул мономера к растущему активному центру $\sim m^*$ (макрорадикалу $\sim m\cdot$, макрокатиону $\sim m^+$ или макроаниону $\sim m^-$) и полностью определяет как состав сополимера, так и распределение мономерных звеньев в его макромолекулах.

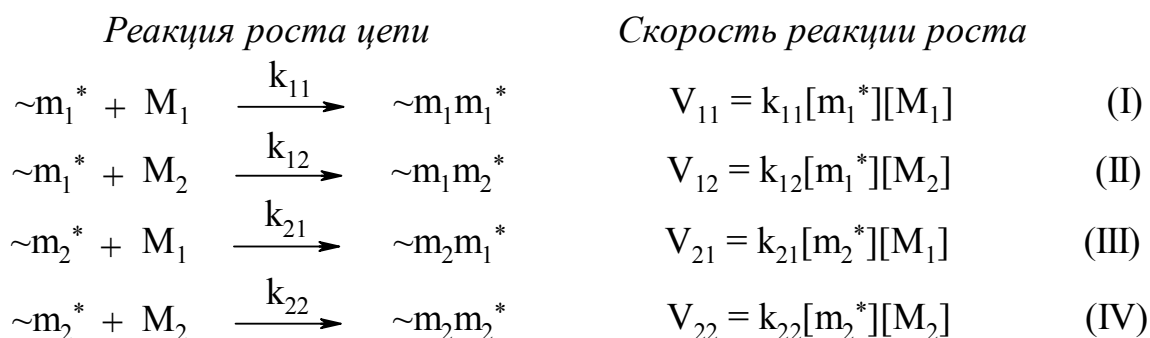
Число реакций роста, которые необходимо учитывать в кинетической схеме сополимеризации, зависит от числа сомономеров и числа отличающихся реакционной способностью активных центров. Данное положение является общим для всех механизмов сополимеризации. Присоединение активного центра к молекуле мономера идёт по пути минимальных энергетических затрат, то есть с образованием более устойчивых промежуточных частиц и меньшими стерическими препятствиями. Поэтому, например, при полимеризации стирола $CH_2=CHC_6H_5$ растущий активный центр преимущественно присоединяется к β -углеродному атому, образуя новый активный центр, в котором неспаренный

электрон или заряд за счёт участия фенильной группы C_6H_5 делокализован в большей степени, чем в продукте присоединения по α -положению:



В большинстве случаев реакционная способность растущего активного центра определяется строением концевой мономерного звена и не зависит от природы предшествующих звеньев (*модель концевого звена*). Иногда требуется учет эффекта предпоследнего звена (*модель предконцевого звена*) и более удаленных звеньев, что ведет к увеличению числа различающихся активных центров и, соответственно, к увеличению числа значимых реакций роста цепи. Эффект предпоследнего звена наблюдается достаточно редко как в радикальной, так и в ионной сополимеризации. В радикальных процессах он проявляется в системах, включающих мономеры с объёмными и полярными заместителями, например, при сополимеризации фумаронитрила (*транс*-NC-CH=CH-CN) со стиролом.

Бинарная сополимеризация. Согласно модели концевого звена при сополимеризации двух мономеров M_1 и M_2 рассматриваются четыре элементарные реакции роста цепи, в которых участвуют эти мономеры и два растущих активных центра $\sim m_1^*$ (цепь с концевым звеном мономера M_1) и $\sim m_2^*$ (цепь с концевым звеном M_2). Символ $*$ может означать неспаренный электрон, положительный или отрицательный заряд.

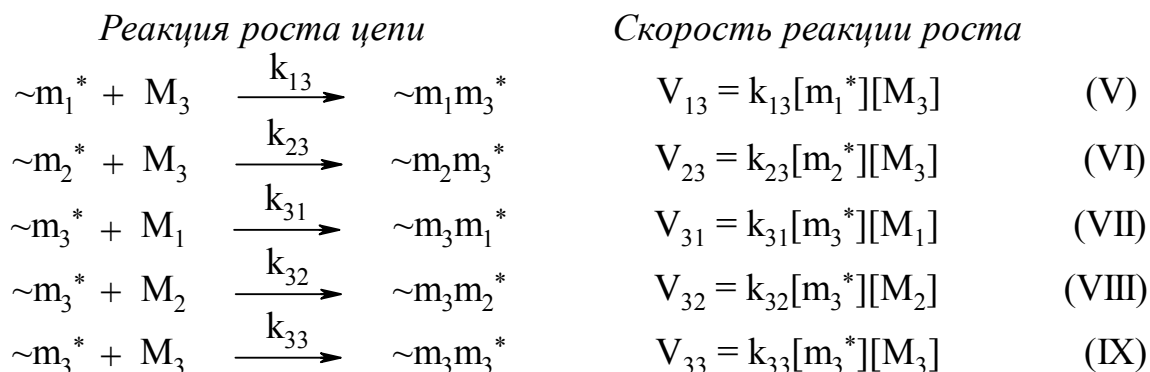


где k_{11} , k_{12} , k_{21} , k_{22} – константы скоростей реакций присоединения мономеров к растущим активным центрам (первая цифра индекса относится к активному центру, вторая – к мономеру);

$[m_1^*]$, $[m_2^*]$, $[M_1]$, $[M_2]$ – мольные концентрации реагентов.

Если необходим учет влияния предпоследнего мономерного звена на реакционную способность активного центра, то число существенных реакций роста при бинарной сополимеризации может увеличиться до 8-ми, и в кинетическую схему необходимо включать константы скоростей соответствующих реакций: k_{111} , k_{112} , k_{121} , k_{122} , k_{222} , k_{221} , k_{212} и k_{211} .

Терполимеризация. В случае сополимеризации трёх мономеров M_1 , M_2 и M_3 на стадии роста цепи кинетическая схема должна учитывать кроме реакций (I)-(IV), свойственных бинарной сополимеризации, еще 5 реакций и соответствующие константы скоростей.



При учете влияния предпоследнего мономерного звена на реакционную способность активных центров число существенных реакций роста может увеличиться до 27.

2. Уравнения состава сополимеров

Важной задачей при синтезе сополимеров с заданными свойствами является установление связи между составом сополимера и составом исходной смеси мономеров. Для нахождения количественных соотношений при цепной сополимеризации принимают ряд допущений, которые позволяют значительно упростить вывод соответствующих уравнений.

1. Все стадии сополимеризации необратимы.
2. Сополимеризация происходит в условиях *псевдостационарного состояния*, когда скорость образования активных центров равна скорости их гибели (принцип стационарности Боденштейна). Это состояние достигается, если в ходе необратимых реакций образуются неустойчивые промежуточные частицы, а именно таковыми являются растущие активные центры $\sim m_1^*$ и $\sim m_2^*$. При этом концентрация активных центров каждого типа быстро достигает постоянного значения и далее не изменяется (*состояние квазистационарных концентраций*).
3. Реакционная способность растущих активных центров не зависит от длины цепи (принцип Флори).
4. Мономеры расходуются только на стадии роста цепи. Это следует из того, что молекулярная масса образующихся макромолекул высока, и поэтому расходом мономеров в реакциях инициирования и передачи цепи можно пренебречь.
5. Скорость инициирования не зависит от состава мономерной смеси.

Эти допущения получили широкое экспериментальное подтверждение в основном для радикальной сополимеризации. При ионной сополимеризации данные условия могут не соблюдаться. Причиной этого являются: отклонение от условия стационарности, сосуществование в равновесии активных центров в виде различных форм (свободных ионов, ионных пар, поляризованных комплексов и др.), значительный расход мономеров в реакциях передачи цепи и т.п. В случае обратимости реакций как в ионной, так и в радикальной сополимеризации (полимеризация сопровождается деполимеризацией), система может переходить к квазиравновесному состоянию.

2.1. Дифференциальное уравнение бинарной сополимеризации

Материальные полимерные цепи формируются на стадии роста цепи, поэтому содержание звеньев M_1 и M_2 в сополимере будет зависеть от соотношения скоростей элементарных реакций роста (I-IV), приведённых выше для модели концевой звена. Мономер M_1 участвует только в реакциях (I) и (III), а мономер M_2 – в реакциях (II) и (IV). Следовательно, скорости изменения мольных концентраций мономеров $[M_1]$ и $[M_2]$ в ходе процесса можно выразить следующим образом:

$$-\frac{d[M_1]}{dt} = k_{11}[m_1^*][M_1] + k_{21}[m_2^*][M_1],$$

$$-\frac{d[M_2]}{dt} = k_{22}[m_2^*][M_2] + k_{12}[m_1^*][M_2],$$

или в виде отношения

$$\frac{d[M_1]}{d[M_2]} = \frac{k_{11}[m_1^*][M_1] + k_{21}[m_2^*][M_1]}{k_{22}[m_2^*][M_2] + k_{12}[m_1^*][M_2]}. \quad (1)$$

Согласно приближению *квазистационарных концентраций* в реакциях роста цепи при сополимеризации выполняется *условие стационарности*:

$$k_{12}[m_1^*][M_2] = k_{21}[m_2^*][M_1], \quad (2)$$

то есть скорости взаимопревращений $\sim m_1^*$ и $\sim m_2^*$ равны и концентрации активных центров обоих типов постоянны. Это позволяет исключить стационарные концентрации $[m_1^*]$ и $[m_2^*]$ при выводе уравнения состава сополимера.

Из уравнения (2) находим

$$[m_1^*] = \frac{k_{21}[m_2^*][M_1]}{k_{12}[M_2]} \quad (3)$$

и подставляем $[m_1^*]$ в уравнение (1):

$$\frac{d[M_1]}{d[M_2]} = \frac{[M_1](k_{11}k_{21}[M_1] + k_{12}k_{21}[M_2])}{[M_2](k_{12}k_{22}[M_2] + k_{12}k_{21}[M_1])}$$

Разделив числитель и знаменатель правой части этого выражения на произведение $k_{12} \cdot k_{21}$, получим *дифференциальное уравнение сополимеризации**

$$\frac{d[M_1]}{d[M_2]} = \frac{[M_1]}{[M_2]} \cdot \frac{r_1 [M_1] + [M_2]}{r_2 [M_2] + [M_1]}, \quad (4)$$

где $r_1 = k_{11}/k_{12}$ и $r_2 = k_{22}/k_{21}$ – константы сополимеризации или относительные активности мономеров. Они представляют собой отношения констант скоростей присоединения к данному активному центру «своего» и «чужого» мономеров, то есть характеризуют избирательность реакций роста.

Константы r_1 и r_2 зависят от химической природы сомономеров и механизма реакции (табл. 1). Для каждой пары M_1 и M_2 они имеют свои собственные значения: от нуля (если преобладает перекрёстный рост цепи, то есть $k_{12} \gg k_{11}$ или $k_{21} \gg k_{22}$) и до величин, значительно превышающих единицу (при $k_{11} \gg k_{12}$ или $k_{22} \gg k_{21}$). Значения констант сополимеризации для различных бинарных систем представлены в Приложении, табл. 1.

Таблица 1. Влияние механизма реакции на константы сополимеризации

M_1	M_2	r_1	r_2	Инициатор (катализатор)	Механизм сополимеризации	T, °C
Стирол	Метил-метакрилат	0,52	0,46	$(C_6H_5COO)_2$	радикальный	60
		10,5	0,1	$SnCl_4$	катионный (электрофильный)	20
		0,12	6,4	$NaNH_2$	анионный (нуклеофильный)	-30

Константы r_1 и r_2 в рамках одного механизма сополимеризации практически не зависят от температуры, так как являются отношением констант скоростей одноподобных реакций с близкой энергией активации.

Дифференциальное уравнение сополимеризации, связывающее состав сополимера с составом мономерной смеси, обычно применяется при малой глубине превращения (5-7% конверсии) в следующем виде:

$$\frac{[m_1]}{[m_2]} = \frac{[M_1]}{[M_2]} \cdot \frac{r_1 [M_1] + [M_2]}{r_2 [M_2] + [M_1]}, \quad (5)$$

где $[m_1]$ и $[m_2]$ – содержание мономерных звеньев M_1 и M_2 в сополимере, выражаемое в тех же единицах, что и концентрации мономеров $[M_1]$ и $[M_2]$ в исходной смеси (в мольных долях, мол.% или в молях).

Справедливость уравнения (5) основана на допущении, что при незначительном изменении в ходе реакции концентрации мономеров и состава мономерной смеси выполняется равенство «мгновенных» составов:

* Уравнение (4) иногда называют уравнением Майо-Льюиса, но при этом следует иметь в виду, что оно было получено в 1944 г. независимо несколькими авторами.

$$d[M_1] / d[M_2] = \Delta[M_1] / \Delta[M_2] = [m_1] / [m_2].$$

Если при сополимеризации наблюдается влияние предпоследнего звена на реакционную способность растущих активных центров (*эффект предпоследнего звена*), используется уравнение состава сополимера в виде:

$$[m_1] : [m_2] = \left[1 + \frac{r'_1 X(r_1 X + 1)}{r'_1 X + 1} \right] : \left[1 + \frac{r'_2 (r_2 + X)}{X(r'_2 + X)} \right], \quad (5a)$$

где $X = [M_1]/[M_2]$, $r_1 = k_{111}/k_{112}$, $r'_1 = k_{211}/k_{212}$, $r_2 = k_{222}/k_{221}$, $r'_2 = k_{122}/k_{121}$ [5].

При условии, что константы сополимеризации не изменяются в ходе процесса, дифференциальное уравнение состава применимо в узких интервалах конверсии на любой глубине превращения, только в расчет при этом должны приниматься не исходные, а текущие концентрации мономеров в данный момент реакции.

Дифференциальное уравнение сополимеризации, отражающее зависимость «мгновенного» состава сополимера от состава мономерной смеси и относительной активности мономеров, широко используется для определения составов синтезируемых сополимеров, в расчетах мономерной смеси для получения сополимера заданного состава, а также для нахождения констант сополимеризации r_1 и r_2 по экспериментальным данным.

Отмечаются случаи, когда состав сополимера не подчиняется уравнению (5). Кроме систем с влиянием предконцевых звеньев к ним относятся системы, в которых процесс сополимеризации сопровождается деполимеризацией – реакцией, обратной реакции роста цепи. Это происходит вследствие того, что предельная температура полимеризации одного или обоих мономеров близка к температуре опыта. Такими свойствами обладает, например, α -метилстирол, верхний температурный предел полимеризации которого равен 61 °С. Обратимость реакций роста цепи приводит к нарушению условия стационарности концентраций активных центров $[m_1^*]$ и $[m_2^*]$, используемого при выводе уравнения (5). В условиях полимеризационно-деполимеризационного равновесия система может переходить к *квазиравновесному состоянию*. Существенные отклонения от уравнения (5) возможны также при наличии реакций межцепного обмена в результате передачи цепи на полимер с разрывом (например, при катионной сополимеризации с участием тетрагидрофурана) и в гетерогенных системах.

2.2. Интегральные уравнения бинарной сополимеризации

Состав сополимера при глубоких степенях превращения в общем случае (кроме азеотропных систем) отличается от состава мономерной смеси, поскольку последний в ходе процесса изменяется: содержание более активного мономера уменьшается, а менее активного – растет. Соответственно изменяется и состав сополимера (в пределе, при конверсии 100%, средний состав сополимера равен составу мономерной смеси). Поэтому для расчета суммарного (валового) состава сополимера при

высоких степенях превращения необходимо использовать уравнение сополимеризации в интегральной форме. Точное интегрирование уравнения (5) в общем виде невозможно. С помощью некоторых упрощений получают интегральное уравнение Абкина

$$r_1 = \frac{\lg[M_1]/[M_{01}]}{\lg[M_2]/[M_{02}]} \left\{ \frac{[M_{02}]}{[M_{01}]} r_2 + 1 \right\} - \frac{[M_{02}]}{[M_{01}]} \quad (6)$$

или более полное уравнение Майо-Льюиса

$$\lg \frac{[M_2]}{[M_{02}]} = \frac{r_2}{1-r_2} \lg \frac{[M_{02}][M_1]}{[M_{01}][M_2]} - \frac{1-r_2}{(1-r_1)(1-r_2)} \lg \frac{(r_1-1) \frac{[M_1]}{[M_2]} - r_2 + 1}{(r_1-1) \frac{[M_{01}]}{[M_{02}]} - r_2 + 1}, \quad (7)$$

где $[M_{01}]$, $[M_{02}]$ – мольные концентрации соответственно мономеров M_1 и M_2 в исходной смеси; $[M_1]$, $[M_2]$ – мольные концентрации M_1 и M_2 в реакционной смеси на данной глубине превращения.

Для определения составов сополимера и мономерной смеси в зависимости от конверсии применяется также интегральное уравнение Скейста

$$\ln \frac{[M]}{[M]_0} = \int_{[M_1]_0}^{[M_1]} \frac{d[M_1]}{[m_1] - [M_1]}, \quad (8)$$

где $[M]$ и $[M]_0$ – число молей (мол. доли или мольные концентрации) обоих мономеров при данной степени превращения и в начальный момент времени; $[m_1]$ и $[M_1]$ – «мгновенные» составы сополимера и мономерной смеси.

2.3. Дифференциальные уравнения терполимеризации

Из кинетической схемы терполимеризации, учитывающей 9 типов реакций роста цепи (раздел 1, стр. 7), следует, что мономер M_1 расходуется в реакциях I, III и VII, мономер M_2 – в реакциях II, IV и VIII, а мономер M_3 – в реакциях V, VI и IX. Поэтому скорости исчезновения каждого мономера можно выразить следующим образом:

$$\begin{aligned} -\frac{d[M_1]}{dt} &= k_{11}[m_1^*][M_1] + k_{21}[m_2^*][M_1] + k_{31}[m_3^*][M_1] \\ -\frac{d[M_2]}{dt} &= k_{12}[m_1^*][M_2] + k_{22}[m_2^*][M_2] + k_{32}[m_3^*][M_2] \\ -\frac{d[M_3]}{dt} &= k_{13}[m_1^*][M_3] + k_{23}[m_2^*][M_3] + k_{33}[m_3^*][M_3] \end{aligned} \quad (9)$$

В условиях стационарности выполняются равенства:

$$\begin{aligned}
k_{12}[m_1^*][M_2] + k_{13}[m_1^*][M_3] &= k_{21}[m_2^*][M_1] + k_{31}[m_3^*][M_1], \\
k_{21}[m_2^*][M_1] + k_{23}[m_2^*][M_3] &= k_{12}[m_1^*][M_2] + k_{32}[m_3^*][M_2], \\
k_{31}[m_3^*][M_1] + k_{32}[m_3^*][M_2] &= k_{13}[m_1^*][M_3] + k_{23}[m_2^*][M_3].
\end{aligned} \tag{10}$$

Комбинируя системы уравнений (9) и (10), получают дифференциальное уравнение Алфрея-Голдфингера для терполимеризации

$$\begin{aligned}
d[M_1] : d[M_2] : d[M_3] &= [m_1] : [m_2] : [m_3] = \\
&= [M_1] \left(\frac{[M_1]}{r_{31}r_{21}} + \frac{[M_2]}{r_{21}r_{32}} + \frac{[M_3]}{r_{31}r_{23}} \right) \left([M_1] + \frac{[M_2]}{r_{12}} + \frac{[M_3]}{r_{13}} \right) : \\
&: [M_2] \left(\frac{[M_1]}{r_{12}r_{31}} + \frac{[M_2]}{r_{12}r_{32}} + \frac{[M_3]}{r_{32}r_{13}} \right) \left([M_2] + \frac{[M_1]}{r_{21}} + \frac{[M_3]}{r_{23}} \right) : \\
&: [M_3] \left(\frac{[M_1]}{r_{13}r_{21}} + \frac{[M_2]}{r_{23}r_{12}} + \frac{[M_3]}{r_{13}r_{23}} \right) \left([M_3] + \frac{[M_1]}{r_{31}} + \frac{[M_2]}{r_{32}} \right),
\end{aligned} \tag{11}$$

$$\begin{aligned}
\text{где } r_{12} &= k_{11}/k_{12}; & r_{21} &= k_{22}/k_{21}; & r_{13} &= k_{11}/k_{13}; \\
r_{31} &= k_{33}/k_{31}; & r_{23} &= k_{22}/k_{23}; & r_{32} &= k_{33}/k_{32}.
\end{aligned}$$

Это уравнение связывает «мгновенный» состав терполимера $[m_1]$, $[m_2]$, $[m_3]$ с составом исходной мономерной смеси $[M_1]$, $[M_2]$, $[M_3]$ и константами бинарной сополимеризации в системах M_1 - M_2 , M_1 - M_3 и M_2 - M_3 .

Возможны частные случаи, когда

$$\begin{aligned}
k_{12}[m_1^*][M_2] &= k_{21}[m_2^*][M_1], \\
k_{23}[m_2^*][M_3] &= k_{32}[m_3^*][M_2], \\
k_{31}[m_3^*][M_1] &= k_{13}[m_1^*][M_3].
\end{aligned}$$

При этом уравнение (11) принимает более простой вид:

$$\begin{aligned}
d[M_1] : d[M_2] : d[M_3] &= [m_1] : [m_2] : [m_3] = [M_1] \left([M_1] + \frac{[M_2]}{r_{12}} + \frac{[M_3]}{r_{13}} \right) : \\
&: [M_2] \frac{r_{21}}{r_{12}} \left(\frac{[M_1]}{r_{21}} + [M_2] + \frac{[M_3]}{r_{23}} \right) : [M_3] \frac{r_{31}}{r_{13}} \left(\frac{[M_1]}{r_{31}} + \frac{[M_2]}{r_{32}} + [M_3] \right).
\end{aligned} \tag{11a}$$

Уравнение состава терполимера имеет решение, если ни одна из констант сополимеризации не равна нулю, то есть все три мономера способны к гомополимеризации: $k_{11} \neq 0$, $k_{22} \neq 0$, $k_{33} \neq 0$. Однако известны мономеры, не образующие гомополимеров, но проявляющие склонность к сополимеризации с другими мономерами за счет реакций перекрестного роста цепи. К таким мономерам относятся, например, малеиновый ангидрид, фумаронитрил, кротоновая кислота и некоторые другие.

В случае, когда один из мономеров, например M_3 , не способен к гомополимеризации, то есть $k_{33} = 0$ и $r_{31} = r_{32} = 0$, но образует сополимеры с мономерами M_1 и M_2 , ($k_{31} \neq 0$ и $k_{32} \neq 0$), уравнение (11) преобразуется к виду

$$\begin{aligned} d[M_1]:d[M_2]:d[M_3] &= [m_1]:[m_2]:[m_3] = \\ &= [M_1] \left(A \frac{[M_1]}{r_{21}} + \frac{[M_2]}{r_{21}} + \frac{[M_3]}{r_{23}} \right) \left([M_1] + \frac{[M_2]}{r_{12}} + \frac{[M_3]}{r_{13}} \right) : \\ &: [M_2] \left(A \frac{[M_1]}{r_{12}} + \frac{[M_2]}{r_{12}} + \frac{[M_3]}{r_{13}} \right) \left(\frac{[M_1]}{r_{21}} + [M_2] + \frac{[M_3]}{r_{23}} \right) : \\ &: [M_3] \left(\frac{[M_1]}{r_{13}r_{21}} + \frac{[M_2]}{r_{12}r_{23}} + \frac{[M_3]}{r_{13}r_{23}} \right) (A[M_1] + [M_2]), \end{aligned} \quad (12)$$

где $A = k_{31}/k_{32}$. Величину A можно определить по уравнению (12), если из эксперимента известны все остальные члены этого выражения, или с помощью схемы **Q – e** (см. раздел 4.1).

Если два мономера, например M_2 и M_3 , не могут образовывать гомополимеры, но образуют сополимеры друг с другом и с мономером M_1 , то есть $k_{22} = k_{33} = 0$ и $r_{21} = r_{23} = r_{31} = r_{32} = 0$, то уравнение терполимеризации записывается следующим образом:

$$\begin{aligned} d[M_1]:d[M_2]:d[M_3] &= [m_1]:[m_2]:[m_3] = \\ &= [M_1] (AB[M_1] + B[M_2] + A[M_3]) \left([M_1] + \frac{[M_2]}{r_{12}} + \frac{[M_3]}{r_{13}} \right) : \\ &: [M_2] \left(A \frac{[M_1]}{r_{12}} + \frac{[M_2]}{r_{12}} + \frac{[M_3]}{r_{13}} \right) (B[M_2] + [M_3]) : \\ &: [M_3] \left(B \frac{[M_1]}{r_{13}} + \frac{[M_2]}{r_{12}} + \frac{[M_3]}{r_{13}} \right) (A[M_1] + [M_2]), \end{aligned} \quad (13)$$

где $B = k_{21}/k_{23}$. Значение B находят аналогично определению параметра A .

Возможен также случай, когда два мономера, например M_2 и M_3 , не способны к гомополимеризации и к сополимеризации друг с другом, то есть $k_{22} = k_{33} = k_{23} = k_{32} = 0$, но могут присоединяться к активному центру мономера M_1 (k_{12} и k_{13} не равны нулю). Тогда уравнение Алфрея-Голдфингера упрощается к виду

$$\begin{aligned} d[M_1]:d[M_2]:d[M_3] &= [m_1]:[m_2]:[m_3] = \\ &= \left([M_1] + \frac{[M_2]}{r_{12}} + \frac{[M_3]}{r_{13}} \right) : [M_2] : [M_3]. \end{aligned} \quad (14)$$

3. Методы определения констант сополимеризации

Константы сополимеризации r_1 и r_2 являются важнейшими характеристиками, позволяющими прогнозировать условия синтеза сополимеров заданного состава и строения. Для расчета констант r_1 и r_2 используются методы, основанные на уравнении бинарной сополимеризации в его дифференциальной или интегральной форме. Более распространенным является определение констант по дифференциальному уравнению (5), справедливому для небольшой глубины превращения. Применяют как графические, так и аналитические способы решения. Константы сополимеризации находят также с помощью полуэмпирических методов.

3.1. Графические методы

Метод пересечений Майо-Льюиса. При решении уравнения (5) относительно r_2 получают выражение, представляющее линейную зависимость в координатах $r_1 - r_2$:

$$r_2 = \frac{[M_1]_i}{[M_2]_i} \cdot \left\{ \frac{[m_2]_i}{[m_1]_i} \left(\frac{[M_1]_i}{[M_2]_i} r_1 + 1 \right) - 1 \right\}, \quad (15)$$

где i – номер опыта.

В серии опытов ($i \geq 3$) с различными исходными соотношениями мономеров $[M_1]_i / [M_2]_i$ определяют состав полученных при малой конверсии образцов сополимера $[m_1]_i$ и $[m_2]_i$, используя элементный анализ или физико-химические методы исследования. Затем по уравнению (15) для каждого i -го опыта строят прямую, подставляя произвольно выбранные значения r_1 . В результате получают серию прямых, которые в идеальном случае должны пересекаться в одной точке с координатами, соответствующими искомым значениям r_1 и r_2 (рис. 1).

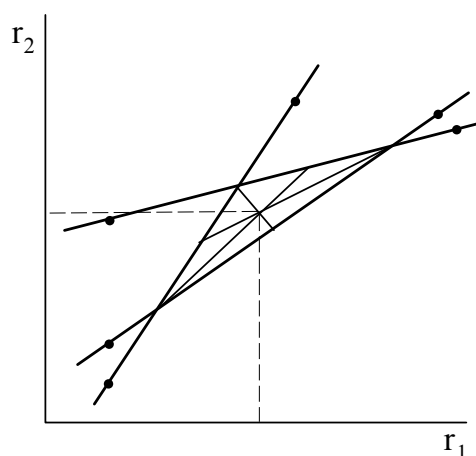


Рис. 1. Определение констант сополимеризации методом Майо-Льюиса.

Наиболее вероятными значениями r_1 и r_2 считают координаты центра тяжести фигуры пересечения (в случае треугольника – точка пересечения медиан). При использовании данных большего, чем три, числа опытов, прямые могут образовать несколько фигур пересечения и определение констант сополимеризации становится неоднозначным.

Метод наклонной прямой Файнмана и Росса. Уравнение (5) в этом случае используется в линеаризованной форме:

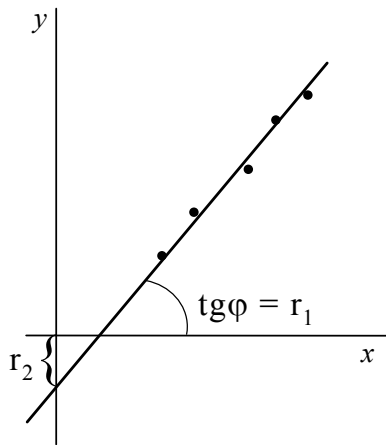


Рис. 2. Определение констант сополимеризации методом Файнмана-Росса.

$$y = r_2 - r_1 x,$$

$$\text{где } y = \frac{f_1(1-2F_1)}{(1-f_1)F_1}; \quad x = \left(\frac{f_1}{1-f_1} \right)^2 \frac{1-F_1}{F_1};$$

f_1 – мольная доля мономера M_1 в исходной смеси; F_1 – мольная доля этого мономера в сополимере.

Согласно уравнению (16) каждому опыту соответствует точка на прямой в координатах $x - y$ (рис. 2). Угловой коэффициент дает значение r_1 , а отрезок, отсекаемый на оси ординат – значение константы r_2 .

Метод Келена и Тьюдоша основан на линеаризации уравнения (5) с учётом степени разброса экспериментальных данных с помощью фактора α :

$$\eta = r_1 \zeta - \frac{r_2}{\alpha} (1 - \zeta), \quad (17)$$

$$\text{где } \eta = \frac{([M_1]/[M_2]) \{ ([m_1]/[m_2]) - 1 \}}{[m_1]/[m_2]} : \left(\alpha + \frac{([M_1]/[M_2])^2}{[m_1]/[m_2]} \right);$$

$$\zeta = \frac{([M_1]/[M_2])^2}{[m_1]/[m_2]} : \left(\alpha + \frac{([M_1]/[M_2])^2}{[m_1]/[m_2]} \right);$$

$$\alpha = \sqrt{\left[\frac{([M_1]/[M_2])^2}{[m_1]/[m_2]} \right]_{\min} \left[\frac{([M_1]/[M_2])^2}{[m_1]/[m_2]} \right]_{\max}} \quad (\text{min и max – экстремальные значения отношений величин из ряда опытных данных}).$$

По экспериментальным данным серии из i опытов о составах мономерной смеси $[M_1]_i/[M_2]_i$ и соответствующих им составах сополимера $[m_1]_i/[m_2]_i$ рассчитывают значения η_i , ζ_i , α и строят график в координатах $\eta - \zeta$ (рис. 3), представляющий линейную зависимость согласно уравнению (17).

При $\zeta = 1$ это уравнение превращается в равенство $\eta = r_1$, и для определения константы r_1 достаточно найти по графику соответствующее значение ординаты.

Константу r_2 можно определить по значению ординаты при $\zeta = 0$, когда уравнение (17) преобразуется к виду: $\eta = -r_2/\alpha$. Следовательно,

$$r_2 = -\alpha \eta.$$

Достоинство графических методов заключается в их наглядности, позволяющей отбрасывать ошибочные экспериментальные данные.

Недостатками этих методов являются субъективность и неоднозначность выбора «наилучшей» пары значений r_1 и r_2 , а также сомнительность количественной оценки погрешности. Поэтому рекомендуется использовать аналитические варианты решения уравнения сополимеризации.

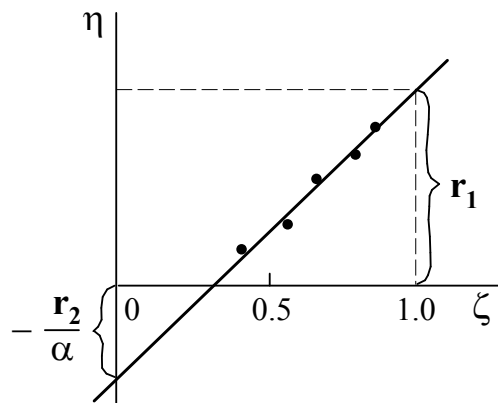


Рис. 3. Определение констант сополимеризации методом Келена-Тьюдоша.

3.2. Аналитические методы

Целью аналитических методов расчёта констант сополимеризации является нахождение единственной пары значений r_1 , r_2 и количественной оценки погрешности их определения. Для этого применяют методы наименьших квадратов с привлечением вычислительной техники.

Линейный метод наименьших квадратов (МНК) основан на статистической обработке данных серии i -опытов по уравнению сополимеризации в линеаризованной форме

$$y_i = a + bx_i \quad (18)$$

Этой форме соответствует наиболее часто используемое в МНК линеаризованное уравнение (16) Файнмана – Росса

$$y = r_2 - r_1 x,$$

$$\text{где } y_i = \frac{f_i(1-2F_i)}{(1-f_i)F_i}, \quad x_i = \left(\frac{f_i}{1-f_i}\right)^2 \frac{1-F_i}{F_i}, \quad a = r_2, \quad b = r_1,$$

f_i – мольная доля мономера M_1 в исходной смеси в i -том опыте;

F_i – мольная доля этого мономера в сополимере в том же опыте.

Таким образом, константы r_1 и r_2 являются параметрами простой линейной регрессии y по x :

$$y_i = A + Bx_i + e_i, \quad (19)$$

где A и B – истинные значения параметров этой зависимости;

e_i – истинные значения случайной ошибки в i -том измерении.

По набору значений x_i и y_i одно из приближений к истинной зависимости может быть представлено уравнением

$$Y_i = a + bx_i. \quad (20)$$

Здесь a и b представляют собой не истинные значения A и B , а их оценку на основе имеющихся экспериментальных данных.

В случае линейной зависимости линия регрессии (20) относительно всей совокупности экспериментальных точек y_i в МНК проводится таким образом, чтобы сумма квадратов отклонений

$$SS = \sum_i (y_i - Y_i)^2 \quad (21)$$

была минимальна.

Точность вычислений существенно повышается при переносе начала координат по оси абсцисс в точку x' (рис.4):

$$x' = \frac{\sum x_i}{N}, \quad (22)$$

где N – количество экспериментальных точек [6].

В новых координатах линия регрессии будет иметь вид

$$y_i = a_0 + b_0(x_i - x'), \quad (23)$$

$$b = b_0; \quad a = a_0 - b_0 x'. \quad (24)$$

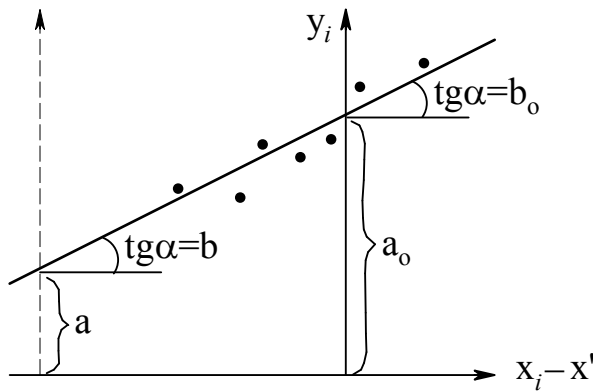


Рис. 4. Перенос координат в точку x'

Такой прием позволяет сделать коэффициенты a_0 и b_0 , т.е. r_1 и r_2 , статистически независимыми, при этом их стандартные ошибки получают независимое наглядное истолкование.

Поменяв местами y_i и Y_i в уравнении (21) и подставив значение y_i из уравнения (23), получаем

$$SS = \sum [a_0 + b_0(x_i - x') - y_i]^2.$$

Для нахождения минимума SS частные производные выражения (25) по параметрам a_0 и b_0 необходимо приравнять нулю:

$$\frac{\partial SS}{\partial a_0} = \sum (2[a_0 + b_0(x_i - x') - y_i]) = 0,$$

$$\frac{\partial SS}{\partial b_0} = \sum (2[a_0 + b_0(x_i - x') - y_i](x_i - x')) = 0. \quad (26)$$

Полученная система уравнений используется для нахождения коэффициентов a_0 и b_0 :

$$\begin{aligned} a_0 N + b_0 \sum (x_i - x') &= \sum y_i, \\ a_0 \sum (x_i - x') + b_0 \sum (x_i - x')^2 &= \sum [y_i(x_i - x')]. \end{aligned} \quad (27)$$

Учитывая уравнение (22), находим

$$\sum (x_i - x') = \sum x_i - N x' = \sum x_i - N \frac{\sum x_i}{N} = 0.$$

Тогда уравнения (27) принимают вид

$$\begin{aligned} a_0 N &= \sum y_i, \\ b_0 \sum (x_i - x')^2 &= \sum [y_i (x_i - x')]. \end{aligned}$$

Отсюда

$$a_0 = \frac{\sum y_i}{N} = y'; \quad b_0 = \frac{\sum [y_i (x_i - x')]}{\sum (x_i - x')^2}. \quad (28)$$

Таким образом, для простой линейной регрессии (ур. 20) по N экспериментальным точкам определены два параметра (a_0 и b_0) и число α степеней свободы уменьшилось до $\alpha = N - 2$.

Мерой точности определения параметров регрессии служит среднеквадратичная ошибка S . Ее квадрат или дисперсия S^2 вычисляется по формулам:

$$\begin{aligned} S^2(a_0) &= S^2 / N; & S^2(b_0) &= S^2 / \sum (x_i - x')^2; \\ S^2(a) &= S^2(a_0) + x'^2 S^2(b_0); & S^2(b) &= S^2(b_0). \end{aligned} \quad (29)$$

Для оценки параметров линейной регрессии A и B в уравнении (19) при небольшом числе измерений (менее 30) целесообразно использовать не среднеквадратичные ошибки $S(a)$ и $S(b)$, а интервалы надежности (доверительные интервалы) Δa и Δb , определяемые с помощью критерия Стьюдента $t(p, \alpha)$, который зависит от доверительной вероятности p и числа степеней свободы α среднеквадратичной ошибки.

Таким образом, получаем

$$\begin{aligned} A &= a \pm \Delta a = r_2 \pm \Delta r_2; & \Delta r_2 &= \Delta a = t(p, \alpha) S(a); \\ B &= b \pm \Delta b = r_1 \pm \Delta r_1; & \Delta r_1 &= \Delta b = t(p, \alpha) S(b). \end{aligned} \quad (30)$$

Линейный МНК может быть применен также для расчета констант сополимеризации методом Келена-Тьюдоша. В этом случае уравнение

$$\eta = r_1 \zeta - \frac{r_2}{\alpha} (1 - \zeta) \quad (17)$$

преобразуется к виду

$$y_i = -\frac{r_2}{a} + \left(r_1 + \frac{r_2}{a}\right) x_i, \quad (31)$$

где $a = -r_2/\alpha$, $b = r_1 + r_2/\alpha$, $y_i = \eta_i$, $x_i = \zeta_i$
(α , η и ζ имеют тот же смысл, что и в уравнении 17, стр. 15).

Отсюда:

$$\begin{aligned} r_2 &= -\alpha a, \\ r_1 &= r_2/\alpha - b. \end{aligned}$$

Серьезным недостатком применения линейного МНК в методах Файнмана-Росса и Келена-Тюдоша является то, что значения параметров r_1 и r_2 , найденные по несимметричным уравнениям типа

$$y = r_1 + r_2 x, \quad (32)$$

$$y' = r_2 + r_1 x' \quad (33)$$

отличаются иногда довольно значительно. Решение уравнения (32) приводит к более точному определению r_2 , тогда как выражение (33), полученное простой переиндексацией мономеров M_1 и M_2 , точнее определяет значение r_1 . Вследствие несимметричности этих уравнений относительно r_1 и r_2 вклады экспериментальных данных в значения констант сополимеризации учитываются с разным «весом» в зависимости от того, какое из уравнений используется.

Нелинейный метод наименьших квадратов для расчета констант сополимеризации используется значительно реже, хотя он лишен недостатков линейного метода. Нелинейный МНК дает надежные результаты лишь при условии, что известно хорошее начальное приближение, хотя на практике это трудно выполнимо.

Для расчета r_1 и r_2 используют дифференциальное уравнение (5), преобразованное к виду

$$[m_2]_i = \frac{r_2 [M_2]_i^2 + [M_1]_i [M_2]_i}{r_1 [M_1]_i^2 + 2[M_1]_i [M_2]_i + r_2 [M_2]_i^2}, \quad (34)$$

где $[M_1]_i$ и $[M_2]_i$ – содержание мономеров в исходной смеси в i -том опыте, мол.доли; $[m_2]_i$ – содержание звеньев M_2 в сополимере в том же опыте, мол.доли.

Этот метод является модификацией графического метода подобранной кривой Алфрея, который заключается в подборе значений r_1 и r_2 , наилучшим образом обеспечивающих совпадение расчетной и экспериментальной кривых состава сополимера в координатах $m_2 - M_2$.

В нелинейном МНК искомыми величинами r_1 и r_2 являются те, при которых сумма квадратов отклонений $\sum_{i=1}^n ([m_2]_i - [m_2']_i)^2$ достигает минимума. Здесь $[m_2']_i$ – экспериментальное значение, $[m_2]_i$ – вычисленное по формуле (34), n – число опытов.

Для количественной оценки погрешности в значениях r_1 и r_2 рассчитывают с использованием функции Фишера доверительные пределы – координаты эллипса, внутри которого с заданной вероятностью находятся r_1 и r_2 .

Аналитический метод расчёта по симметричным уравнениям (Езриелев А.И., Брохина Э.Л., Роскин Е.С. [7]) основан на линейаризации уравнения состава сополимера (5) и приведении его к форме, симметричной относительно величин r_1 и r_2 :

$$\sqrt{kx} - \frac{1}{\sqrt{kx}} = r_1 \sqrt{\frac{x}{k}} - r_2 \sqrt{\frac{k}{x}}, \quad (35)$$

где $x = [M_1]/[M_2]$, $k = [m_1][M_2]/[m_2][M_1]$; $[m_i]$ и $[M_i]$ – концентрации i -ого (1-го или 2-го) компонента в сополимере и в исходной мономерной смеси.

При перемене местами индексов 1 и 2 параметр k переходит в $1/k$, а x – в $1/x$, и уравнение (35) сохраняет свой вид. При этом константы r_1 и r_2 определяются с одинаковой точностью. Данное уравнение удобно для аналитического вычисления констант сополимеризации с помощью линейного МНК, применяя который получают систему уравнений:

$$\begin{aligned} r_1 A_1 - r_2 n &= C_1, \\ -r_1 n + r_2 A_2 &= C_2, \end{aligned} \quad (36)$$

$$\text{где } A_1 = \sum_{i=1}^n \frac{x_i}{k_i}, \quad A_2 = \sum_{i=1}^n \frac{k_i}{x_i}, \quad C_1 = \sum_{i=1}^n \left(x_i - \frac{1}{k_i}\right), \quad C_2 = \sum_{i=1}^n \left(\frac{1}{x_i} - k_i\right),$$

x_i и k_i – величины x и k , относящиеся к i -му опыту, n – число опытов.

Решая уравнения (36), получают выражения для констант r_1 и r_2 :

$$r_1 = \frac{A_2 C_1 + n C_2}{A_1 A_2 - n^2} \quad \text{и} \quad r_2 = \frac{A_1 C_2 + n C_1}{A_1 A_2 - n^2}. \quad (37)$$

Среднеквадратичные ошибки в определении r_1 и r_2 рассчитываются по формулам:

$$\Delta_{r_1}^2 = \frac{\Delta^2 A_2}{A_1 A_2 - n^2}, \quad \Delta_{r_2}^2 = \frac{\Delta^2 A_1}{A_1 A_2 - n^2}, \quad (38)$$

где $\Delta^2 = \frac{\sum_{i=1}^n \Delta_i^2}{n-2}$ – среднеквадратичная ошибка опыта,

$$\Delta_i^2 = \left(r_1 \sqrt{\frac{x_i}{k_i}} - r_2 \sqrt{\frac{k_i}{x_i}} - \sqrt{k_i x_i} + \frac{1}{\sqrt{k_i x_i}}\right)^2.$$

Окончательные выражения для r_1 и r_2 имеют вид:

$$r_1 = \frac{A_2 C_1 + n C_2}{A_1 A_2 - n^2} \pm \sqrt{\frac{\Delta^2 A_2}{A_1 A_2 - n^2}}; \quad r_2 = \frac{A_1 C_2 + n C_1}{A_1 A_2 - n^2} \pm \sqrt{\frac{\Delta^2 A_1}{A_1 A_2 - n^2}}. \quad (39)$$

С целью уменьшения погрешности в определении констант сополимеризации рекомендуется применять *планирование оптимального эксперимента*, заключающееся в поиске «наилучших» для расчета r_1 и r_2 исходных соотношений мономеров. Не останавливаясь на математической стороне вопроса, можно отметить, что суть оптимизации сводится к тому, чтобы выбранные соотношения мономеров $[M_1]/[M_2]$ в исходной смеси обеспечивали содержание звеньев m_1 (или m_2) в сополимере на уровне 30 и 70 мол.%. При таком составе анализ сополимера и результаты расчета становятся более надежными. Оптимальные соотношения мономеров в исходной смеси можно вычислить, используя константы сополимеризации, найденные по результатам предварительных опытов, или рассчитанные с помощью полуэмпирических методов.

Роль оптимизации эксперимента при определении констант сополимеризации можно показать на примере графического метода пересечений Майо-Льюиса (рис. 5).

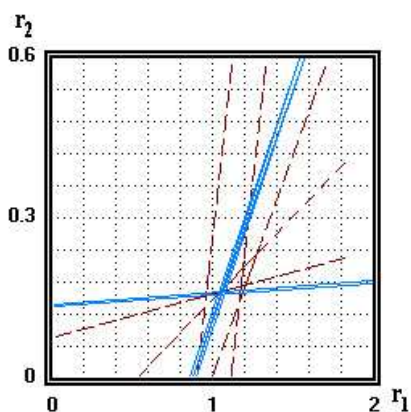


Рис. 5. Графическое определение констант сополимеризации винилхлорида (M_1) и винилфенилового эфира (M_2) по методу Майо-Льюиса:

- пунктирные линии – данные 5-ти предварительных опытов;
- сплошные линии – данные двух пар параллельных опытов при оптимальных соотношениях мономеров в исходной смеси.

При расчёте r_1 и r_2 аналитическим методом с использованием симметричных уравнений (36) для данной системы получено:

по предварительным опытам $r_1 = 1,132 \pm 0,093$; $r_2 = 0,109 \pm 0,094$;

по оптимальным опытам $r_1 = 1,058 \pm 0,006$; $r_2 = 0,161 \pm 0,002$.

4. Реакционная способность мономеров. Полуэмпирическая оценка структурных факторов активности и констант сополимеризации

Количественными характеристиками реакционной способности мономеров служат константы скоростей, свободная энергия активации или энтальпия активации реакций роста цепи. Однако не все эти величины могут быть определены экспериментально. Так, непосредственно не удаётся оценить кинетические параметры реакций перекрёстного роста цепи. Поэтому в качестве меры *относительной реакционной способности* в ряду мономеров M_i используют константы сополимеризации бинарных систем M_1-M_i при сохранении мономера M_1 постоянным компонентом.

В этом случае величина $1/r_1 = k_{1i}/k_{11}$, представляющая собой отношение константы скорости исследуемой реакции к константе скорости «стандартной» реакции, является количественной характеристикой относительной активности мономеров M_i в реакциях присоединения к одному и тому же активному центру $\sim m_1^*$. На основании значений $1/r_1$, строятся ряды относительной реакционной способности мономеров.

С другой стороны, реакционную способность ряда активных центров $\sim m_{2(i)}^*$ по отношению к определённому мономеру M_1 можно оценить по величине $k_{21} = k_{22}/r_{2(i)}$ (k_{22} – константа скорости гомополимеризации i -го мономера M_2).

В качестве примера в таблице 2 представлены данные о радикальной сополимеризации (60 °С) стирола (M_1) с различными мономерами M_2 .

Таблица 2. Относительные активности мономеров M_2 и радикалов $\sim m_2^*$ при сополимеризации со стиролом (M_1)

M_2	r_1	r_2	$1/r_1$	$k_{22},$ л·моль ⁻¹ ·с ⁻¹	$k_{21},$ л·моль ⁻¹ ·с ⁻¹
Акрилонитрил	0,40	0,04	2,5	1960	49000
Метилметакрилат	0,52	0,46	1,92	705	1534
Метилакрилат	0,75	0,20	1,33	2090	10450
Бутадиен-1,3	0,78	1,39	1,28	100	71,9
Винилхлорид	17	0,02	0,059	12000	600000
Винилацетат	55	0,01	0,018	2300	230000

Известно, что реакционная способность молекул в радикальном процессе определяется легкостью их превращения в радикалы и связана со степенью делокализации электронов – эффектом сопряжения.

Делокализация электронов способствует повышению устойчивости системы. При этом стабилизирующий эффект сопряжения в молекуле мономера значительно меньше, чем в соответствующем радикале. Это обусловлено тем, что неспаренный p -электрон в радикале более делокализован (менее связан), чем π -электроны двойной связи в мономере. Образование более устойчивых частиц энергетически выгодно, поэтому, чем больше эффект стабилизирующего сопряжения в радикале, тем выше активность соответствующего мономера. Таким образом, сопряженный мономер образует стабильный (неактивный) радикал, и наоборот, мономеру с низкой степенью сопряжения соответствует малосопряженный и более активный радикал. Из этого делают вывод о противоположности рядов активности мономеров и радикалов (*правило антибатности*). Однако, как следует из приведённых данных (табл. 2), это правило строго не соблюдается: ряды уменьшения реакционной способности мономеров (величина $1/r_1$) и возрастания активности радикалов (константы k_{21}) совпадают лишь частично. По-видимому, делокализация неспаренного электрона зависит от природы заместителя и вносит непропорциональный

вклад в стабильность радикалов, образованных мономерами различных типов. Кроме того, правилу антибатности не подчиняются мономеры, подобные простым виниловым эфирам $\text{CH}_2=\text{CH-OR}$. Эти соединения относятся к неактивным в радикальной полимеризации мономерам (например, при сополимеризации винилметилового эфира $\text{CH}_2=\text{CH-OCH}_3$ со стиролом $1/r_1 = 0,001$). Следовало ожидать, что радикалы $\sim\text{CH}_2-\dot{\text{C}}\text{HOR}$ должны обладать повышенной реакционной способностью. Однако эти радикалы малоактивны и не способны к гомоприсоединению в реакциях роста цепи*.

4.1. Схема Q – e

Для количественной оценки реакционной способности ненасыщенных мономеров в радикальной сополимеризации широкое распространение получил предложенный Алфреем и Прайсом полуэмпирический метод – *схема Q – e*, позволяющий связать константы сополимеризации с параметрами, характеризующими строение мономера. Известно, что связь между структурой и реакционной способностью органического соединения определяется резонансными, полярными и стерическими факторами. Схема Q–e является попыткой количественной оценки роли первых двух.

В основе метода лежит допущение о том, что константу скорости присоединения радикала *i* к мономеру *j* можно представить в виде

$$k_{ij} = P_i Q_j \exp(-e_i e_j), \quad (40)$$

где P – параметр реакционной способности растущего радикала;

Q – резонансный параметр мономера, отражающий степень сопряжения заместителя с реакционным центром;

e – фактор полярности, значение которого обусловлено поляризующим влиянием заместителя на реакционный центр в мономере и в радикале (при этом мономеру и соответствующему ему радикалу приписывается одна и та же величина e).

Электронодонорные заместители характеризуются отрицательными значениями e, а электроакцепторные – положительными.

Константы сополимеризации с учетом уравнения (40) определяются через структурные факторы:

$$\begin{aligned} r_1 &= \frac{k_{11}}{k_{12}} = \frac{Q_1}{Q_2} \exp\{-e_1(e_1 - e_2)\}, \\ r_2 &= \frac{k_{22}}{k_{21}} = \frac{Q_2}{Q_1} \exp\{-e_2(e_2 - e_1)\}. \end{aligned} \quad (41)$$

* Простые виниловые эфиры не образуют гомополимеров по радикальному механизму, но легко в них превращаются при катионной полимеризации.

Для стирола условно принято $Q = 1,0$ и $e = -0,8$. Относительные величины Q и e для других мономеров определяют из экспериментальных значений r_1 и r_2 по уравнениям

$$e_2 = e_1 \pm \sqrt{-\ln r_1 r_2} \quad (42)$$

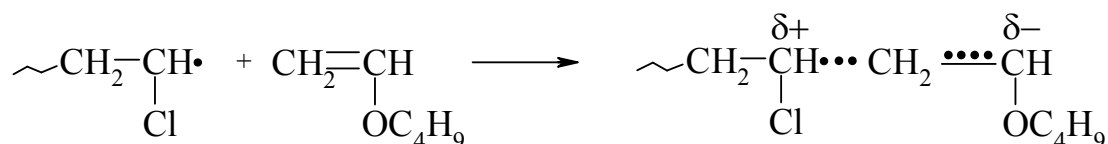
$$Q_2 = (Q_1/r_1) \exp\{-e_1(e_1 - e_2)\} \quad (43)$$

Значения параметров Q и e для ряда мономеров представлены в Приложении, табл. 2.

Несмотря на эмпирический и приближенный характер схемы $Q-e$, на ее основе можно успешно предсказывать значения констант сополимеризации, а также определять резонансную и полярную составляющие реакционной способности мономеров.

При сополимеризации мономеров, не проявляющих полярный эффект ($e_1 = e_2 = 0$), выражения (41) приобретают вид: $r_1 = Q_1/Q_2$, $r_2 = Q_2/Q_1$ и произведение констант сополимеризации будет равно единице. Это свидетельствует о равном вкладе реакций гомоприсоединения и перекрестного роста цепи и отражает случай «идеальной» сополимеризации, при которой активность мономеров определяется только фактором сопряжения, а распределение звеньев в макромолекуле носит статистический характер.

В случае сополимеризации мономеров, содержащих противоположные по направлению поляризации заместители (например, $e_1 < 0 < e_2$), полярный эффект оказывает существенное влияние и на скорость реакции, и на строение сополимера. При этом произведение констант сополимеризации $r_1 r_2 = \exp\{-(e_1 - e_2)\}^2$ стремится к нулю, что отражает тенденцию к чередованию мономерных звеньев за счет преобладания реакций перекрестного роста. Полярный эффект может способствовать вовлечению в сополимеризацию малоактивных мономеров. Например, не склонный к гомополимеризации по радикальному механизму винилбутиловый эфир ($Q = 0,03$; $e = -1,4$) вступает в сополимеризацию с электроноакцепторными мономерами, в частности с винилхлоридом ($e = 0,2$), по-видимому, вследствие понижения энергии переходного состояния, стабилизированного электростатическим взаимодействием реагирующих частиц:



Соединения, характеризующиеся отрицательными значениями e , как правило, хорошо полимеризуются по катионному механизму, а положительными – по анионному.

Необходимо отметить, что при ионной полимеризации реакционная способность мономеров обычно согласуется с полярным фактором строения. Это отражается в соблюдении правила Гаммета-Тафта, которое применительно к ионной сополимеризации можно записать в виде

$$\lg 1/r_1 = \rho\sigma \quad (44)$$

где σ – константа заместителя при двойной связи, характеризующая его электронодонорные или электроноакцепторные свойства (между константами σ Гаммета, Тафта и e Алфрея-Прайса удовлетворительно выполняется линейная зависимость);

ρ – константа реакционной серии M_1-M_i , связанная с механизмом реакции и ее чувствительностью к полярному эффекту заместителей в мономерах M_i .

Как показывают данные по сополимеризации стирола (M_1) с его производными $CH_2=CH-C_6H_4X$ (M_i), где $X = CH_3, C(CH_3)_2, OCH_3, Cl, NO_2$ и др. ρ имеет положительные значения для анионных и отрицательные для катионных процессов.

Схема Q – e может использоваться для предсказания состава многокомпонентных систем. При замене констант сополимеризации соотношениями Алфрея и Прайса (41) в выражениях (11) получены уравнения состава сополимера, содержащие параметры Q и e:

$$\frac{d[M_1]}{d[M_2]} = \frac{[M_1]^2 Q_1^2 e^{-e_1^2} + [M_1][M_2] Q_1 Q_2 e^{-e_1 e_2} + \dots + [M_1][M_n] Q_1 Q_n e^{-e_1 e_n}}{[M_n]^2 Q_n^2 e^{-e_n^2} + [M_1][M_2] Q_1 Q_2 e^{-e_1 e_2} + \dots + [M_2][M_n] Q_2 Q_n e^{-e_2 e_n}},$$

$$\frac{d[M_1]}{d[M_n]} = \frac{[M_1]^2 Q_1^2 e^{-e_1^2} + [M_1][M_2] Q_1 Q_2 e^{-e_1 e_2} + \dots + [M_1][M_n] Q_1 Q_n e^{-e_1 e_n}}{[M_n]^2 Q_n^2 e^{-e_n^2} + [M_1][M_n] Q_1 Q_n e^{-e_1 e_n} + \dots + [M_n][M_{n-1}] Q_n Q_{n-1} e^{-e_n e_{n-1}}}.$$

4.2. Модификация схемы Q – e

Основной недостаток полуэмпирической схемы Алфрея-Прайса (уравнения 40, 41) состоит в допущении равенства полярных влияний заместителя на реакционные центры и в мономере, и в радикале. Такая интерпретация полярного эффекта, не получившая теоретического обоснования, приводит на практике к проявлению в неявной форме зависимости величины Q от e, хотя авторами предполагалось, что резонансные параметры радикала P и мономера Q характеризуют идеальную радикальную реакционность и не связаны с полярным фактором e.

Попытки устранить это противоречие предпринимались рядом исследователей. В частности, Ю.Л. Спирин предложил заменить параметр Q Алфрея и Прайса на величину Q', которая полнее отражает идеальную

радикальную реакционную способность мономера и лучше согласуется с экспериментальными данными. Уравнения Спирина позволяют учесть различие в передаче полярного эффекта заместителя на реакционный центр в мономере и радикале:

$$\begin{aligned} k_{11} &= P'_1 Q'_1 \exp\{\rho_p e_1 + \rho_m e_1 - e_1^2\}, \\ k_{12} &= P'_1 Q'_2 \exp\{\rho_p e_1 + \rho_m e_2 - e_1 e_2\}, \end{aligned} \quad (45)$$

где ρ_m и ρ_p – константы, пропорциональные вкладу полярности заместителей в мономере и радикале в переходное состояние реакции роста цепи.

Величины $\rho_m = -0,35$ и $\rho_p = 1,6$ постоянны в ряду виниловых мономеров, так как включают только характеристики атомов, составляющих основу реакции, и не зависят от строения заместителя. При $\rho_m = \rho_p = 0$ уравнения (45) преобразуются в уравнения (40) Алфрея-Прайса.

Расчет параметра Q' выполняется по формуле

$$Q'_2 = Q_2 \exp\{0,35(e_2 - 0,8)\}. \quad (46)$$

Если для ряда мономеров с различными значениями полярной характеристики e условно принять равными вклады резонансных факторов ($P'_i = \text{const}$, $Q'_i = \text{const}$), то влияние полярности заместителя на скорость реакции роста проявится в чистом виде.

Зависимость k_{ii} от величины и знака e (ур. 45), представленная на рис. 6, показывает, что с максимальной скоростью должны полимеризоваться мономеры с электроноакцепторными заместителями, имеющие величину e в области $0,50 \leq e \leq 0,75$.

Дальнейшее усиление электроноакцепторного характера заместителя, так же, как введение электронодонорных группировок приводит к снижению скорости процесса. Однако подобная зависимость в действительности обычно маскируется различием вкладов эффектов сопряжения, которому по традиции отводится определяющая роль при обсуждении активности радикалов.

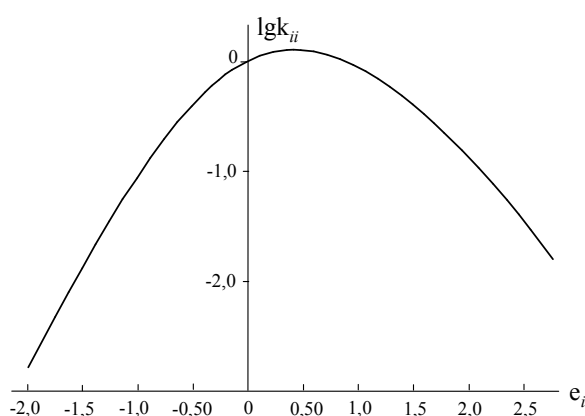


Рис. 6. Зависимость константы скорости гомополимеризации виниловых мономеров от полярности заместителя.

5. Диаграммы состава бинарных сополимеров

Зависимость состава сополимера от состава мономерной смеси представляют в виде *диаграммы состава* в координатах M_2 (мол. доля мономера M_2 в исходной смеси) – m_2 (мол. доля звеньев мономера M_2 в сополимере). Кривая этой зависимости называется *кривой состава сополимера* и строится по экспериментальным значениям M_2 и m_2 или, если известны константы сополимеризации r_1 и r_2 , по уравнению (34)

$$[m_2]_i = \frac{r_2[M_2]_i^2 + [M_1]_i[M_2]_i}{r_1[M_1]_i^2 + 2[M_1]_i[M_2]_i + r_2[M_2]_i^2}. \quad (34)$$

Характер кривой состава определяется значениями констант сополимеризации.

На рис. 7 представлено несколько возможных случаев (в соответствии с номерами кривых состава).

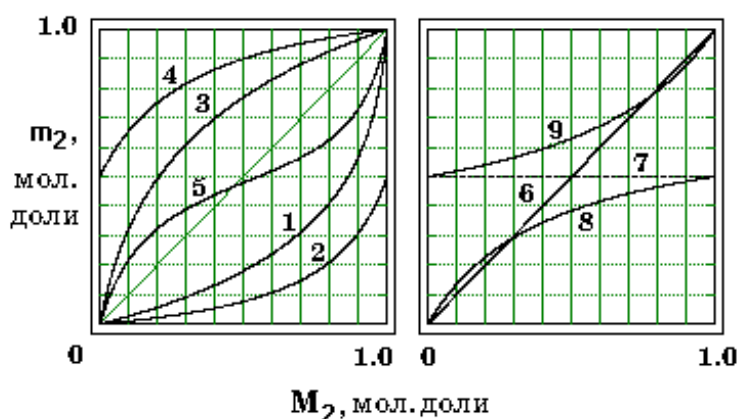


Рис. 7. Зависимость состава сополимера (m_2) от состава смеси мономеров (M_2).

2. $r_1 > 1, r_2 = 0$. В сополимере преобладают звенья M_1 , содержание звеньев мономера M_2 не может превышать 0,5 мол.доли, поскольку этот мономер не способен к гомополимеризации ($k_{22} \approx 0$).

3. $r_1 < 1, r_2 > 1$. Ситуация аналогична случаю 1, только более активным компонентом является мономер M_2 .

4. $r_1 = 0, r_2 > 1$. Этот случай подобен случаю 2, но не способным к гомополимеризации мономером является M_2 .

5. $r_1 < 1, r_2 < 1$. Кривая состава сополимера имеет S-образный характер и пересекает диагональ на диаграмме в точке, соответствующей одинаковому содержанию компонентов в исходной смеси и в сополимере. Состав в этой точке, называемой *точкой азеотропности*, определяется по уравнению

1. $r_1 > 1, r_2 < 1$. Во всем диапазоне составов исходной смеси образуется сополимер, обогащённый более активным мономером M_1 , за счет преобладания реакций присоединения этого мономера и к «своему», и к «чужому» активным центрам ($k_{11} > k_{12}$ и $k_{21} > k_{22}$).

$$\frac{[m_1]}{[m_2]} = \frac{[M_1]}{[M_2]} = \frac{1-r_2}{1-r_1} \quad \text{или} \quad [m_1] = \frac{1-r_2}{2-r_1-r_2}. \quad (47)$$

Точка азеотропности разделяет кривую состава на две области: в одной кривая проходит выше диагонали, что соответствует уменьшению мол. доли M_1 в сополимере, во второй – ниже диагонали, то есть в сополимере увеличивается доля M_1 по сравнению с мономерной смесью. Азеотропная система в данном случае неустойчива, так как любое малое отклонение в ходе реакции от азеотропного состава не будет возвращать её в исходное состояние, а напротив, будет уводить систему от точки азеотропа.

6. $r_1=r_2=1$. Система соответствует *идеальной* сополимеризации, когда скорости реакций гомоприсоединения и перекрестного роста равны ($k_{11}=k_{12}$ и $k_{22}=k_{21}$). Уравнение (5) состава сополимера приобретает при этом простой вид:

$$\frac{[m_1]}{[m_2]} = \frac{[M_1]}{[M_2]} \quad \text{или} \quad [m_1] = [M_1]; [m_2] = [M_2], \quad (48)$$

то есть молярные составы сополимера и мономерной смеси совпадают. Поэтому данный процесс называют также *азеотропной* сополимеризацией. В более общем случае к идеальной сополимеризации относят системы, в которых произведение констант $r_1 \cdot r_2 = 1$ (или $k_{11}k_{22} / k_{12}k_{21} = 1$).

7. $r_1 = r_2 = 0$. В этом случае скорость реакций перекрестного роста значительно превышает скорость гомополимеризации ($k_{12} \gg k_{11}$, $k_{21} \gg k_{22}$) и уравнение (5) состава сополимера принимает вид:

$$[m_1]/[m_2] = 1 \quad \text{или} \quad [m_1] = [m_2] = 0.5 \text{ мол.доли}. \quad (49)$$

Следовательно, независимо от состава исходной смеси образуется сополимер эквимольного состава с чередующимися звеньями. Этот процесс называют *альтернантной* или *чередующейся сополимеризацией*. Чередующиеся сополимеры могут быть получены также при некоторых соотношениях мономеров, когда $r_1 \cdot r_2 = 0$. Величина произведения констант сополимеризации служит мерой тенденции к чередованию звеньев. При $r_1 \cdot r_2 \approx 0$ преобладают реакции перекрестного роста цепи $k_{11}k_{22} \ll k_{12}k_{21}$, приводящие к образованию альтернантного сополимера. С увеличением значения $r_1 \cdot r_2$ тенденция к чередованию уменьшается.

8. $r_1 < 1$, $r_2 = 0$. Кривая состава имеет точку азеотропности. При избытке M_2 в исходной смеси его содержание в сополимере не может превышать 0.5 мол.доли и сополимер имеет чередующееся строение.

9. $r_1 = 0$, $r_2 < 1$. Данный случай подобен предыдущему, но мономеры M_1 и M_2 меняются ролями.

6. Внутримолекулярное распределение звеньев в цепи сополимера

Данные о составе сополимера не дают информации о распределении мономерных звеньев в его макромолекулах. Судить о химическом строении бинарных сополимеров можно на основании определения вероятностей образования диад звеньев m_1m_1 (P_{11}), m_1m_2 (P_{12}), m_2m_1 (P_{21}) и m_2m_2 (P_{22}), которые зависят от относительной активности мономеров и состава исходной мономерной смеси согласно уравнениям:

$$P_{11} = \frac{r_1([M_1]/[M_2])^2}{c}; \quad P_{12} = P_{21} = \frac{2[M_1]/[M_2]}{c}; \quad P_{22} = \frac{r_2}{c}, \quad (50)$$

где $c = r_1([M_1]/[M_2])^2 + 2[M_1]/[M_2] + r_2$.

Характер зависимости строения сополимера от состава мономерной смеси определяется значениями констант сополимеризации (рис. 8).

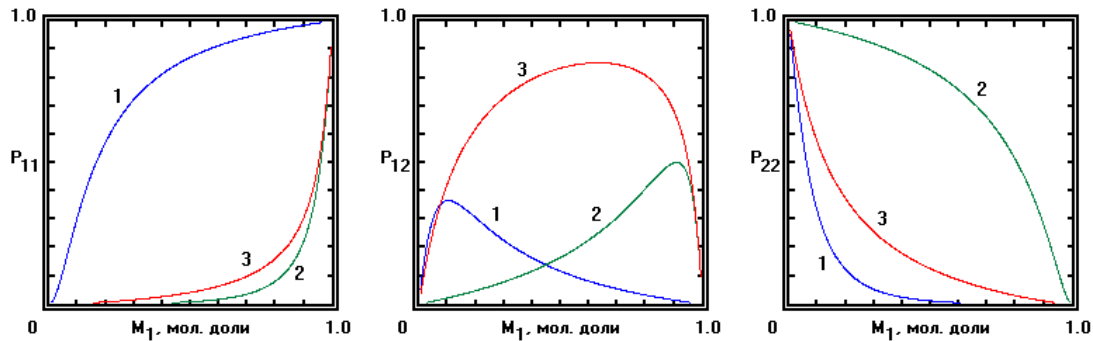


Рис. 8. Зависимость вероятностей диад звеньев от состава мономерной смеси и относительной активности мономеров (объяснение в тексте).

В случае, когда $r_1 > 1$, а $r_2 < 1$, сополимер при любом составе исходной смеси обогащен компонентом M_1 и в его структуре преобладают диады звеньев m_1-m_1 (кривые 1). Аналогично, при $r_1 < 1$, $r_2 > 1$ велика доля диад m_2-m_2 (кривые 2). Если $r_1 < 1$ и $r_2 < 1$, то возрастает вероятность образования чередующихся диад m_1-m_2 и m_2-m_1 (кривые 3).

Микроструктуру бинарных сополимеров характеризуют также средние последовательности мономерных звеньев в цепи L_1 и L_2 , которые можно рассчитать с помощью выражений:

$$L_1 = m_1R, \quad L_2 = m_2R,$$

$$\text{где } R = 2 + r_1 \frac{[M_1]}{[M_2]} + r_2 \frac{[M_2]}{[M_1]}. \quad (51)$$

Тогда строение сополимера можно представить формулой

$$[-(m_1)_{L_1} - (m_2)_{L_2}]_n.$$

Вероятности диад звеньев P_{12} , P_{21} , P_{13} , P_{31} , P_{23} , и P_{32} , для тройных сополимеров можно рассчитать, используя константы сополимеризации, полученные при исследовании бинарных систем, по уравнениям:

$$P_{12} = \frac{V_{12}}{V_{11} + V_{12} + V_{13}} = \frac{k_{12}[m_1^*][M_2]}{k_{11}[m_1^*][M_1] + k_{12}[m_1^*][M_2] + k_{13}[m_1^*][M_3]} = \frac{[M_2]/r_{12}}{[M_1] + [M_2]/r_{12} + [M_3]/r_{13}};$$

$$P_{21} = ([M_1]/r_{21})/([M_1]/r_{21} + [M_2] + [M_3]/r_{23});$$

$$P_{13} = ([M_3]/r_{13})/([M_1] + [M_2]/r_{12} + [M_3]/r_{13});$$

$$P_{31} = ([M_1]/r_{31})/([M_1]/r_{31} + [M_2]/r_{32} + [M_3]);$$

$$P_{23} = ([M_3]/r_{23})/([M_1]/r_{21} + [M_2] + [M_3]/r_{23});$$

$$P_{32} = ([M_2]/r_{32})/([M_1]/r_{31} + [M_2]/r_{32} + [M_3]).$$
(52)

Предполагается, что в условиях стационарности, когда взаимопревращения активных центров в реакциях перекрестного роста происходят с одинаковыми скоростями в соответствии с уравнениями (10), должно соблюдаться равенство произведений обратных вероятностей [3]:

$$P_{12} P_{23} P_{31} = P_{13} P_{32} P_{21}. \quad (53)$$

Для систем с эквимольными концентрациями мономеров $[M_1] = [M_2] = [M_3]$ равенство произведений вероятностей (53) принимает вид

$$\frac{r_{13}}{r_{12} + r_{12}r_{13} + r_{13}} \cdot \frac{r_{21}}{r_{21} + r_{21}r_{23} + r_{23}} \cdot \frac{r_{32}}{r_{31} + r_{31}r_{32} + r_{32}} = \frac{r_{12}}{r_{12} + r_{12}r_{13} + r_{13}} \cdot \frac{r_{31}}{r_{31} + r_{31}r_{32} + r_{32}} \cdot \frac{r_{23}}{r_{21} + r_{21}r_{23} + r_{23}}. \quad (54)$$

После сокращения одинаковых знаменателей это уравнение преобразуется в равенство произведений констант сополимеризации

$$r_{13} r_{21} r_{32} = r_{12} r_{31} r_{23}. \quad (55)$$

Упрощённое выражение (55) справедливо не только для случая эквимольных концентраций, но и для любых соотношений мономеров. При расчёте вероятностей P_{12} , P_{21} , P_{13} , P_{31} , P_{23} и P_{32} по уравнениям (52) для неравных концентраций $[M_1]$, $[M_2]$ и $[M_3]$ и подстановки найденных значений в уравнение (53) получают равенство

$$[M_2]r_{13} \cdot [M_3]r_{21} \cdot [M_1]r_{32} = [M_3]r_{12} \cdot [M_2]r_{31} \cdot [M_1]r_{23},$$

которое после сокращения одинаковых величин превращается в уравнение (55). Уравнения (53) и (55) лежат в основе предложенного Дж. Хэмом метода определения констант бинарной сополимеризации через произведения вероятностей в тройных системах. Согласно этому полуэмпирическому методу, константы сополимеризации одной из пар мономеров (например, M_1 – M_3) могут быть рассчитаны по известным константам двух других пар (M_1 – M_2 и M_2 – M_3). Однако, равенство (53) и связанное с ним уравнение (55) соблюдаются весьма редко. Поэтому данный метод не находит практического применения.

7. Состав сополимера при глубоких степенях превращения

Состав и строение сополимеров зависят от конверсии, так как изменение в ходе реакции соотношения мономеров $[M_1]/[M_2]$ приводит к непрерывному изменению «мгновенного» состава макромолекул и внутримолекулярного распределения звеньев (табл. 3, рис. 9). Исключение составляют азеотропная (кривая 3 на рис. 9) и чередующаяся (при $[M_1]/[M_2] = 0,5$) сополимеризация, когда при любой конверсии образуются однородные по составу сополимеры.

Таблица 3. Зависимость состава мономерной смеси (M_1), мгновенного (m_1) и среднего (m_1 ср) составов сополимера и последовательностей звеньев (L_1, L_2) от конверсии (W)

Система: стирол (M_1) – метилметакрилат (M_2); $r_1 = 0,52$; $r_2 = 0,46$;
содержание M_1 в исходной смеси 0,3 мол. доли.

M_1	W	m_1	m_1 ср.	L_1	L_2
мол. доли					
0,30	0,0000	0,3710	-	1	2
0,28	0,2394	0,3552	0,3636	1	2
0,20	0,7171	0,2846	0,3395	1	3
0,15	0,8438	0,2324	0,3278	1	4
0,10	0,9182	0,1707	0,3178	1	5
0,05	0,9652	0,0954	0,3090	1	10

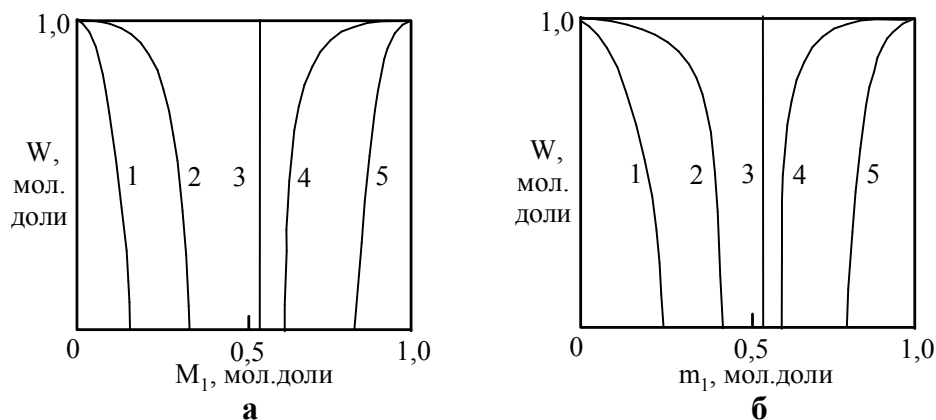


Рис. 9. Диаграммы «состав – конверсия» при сополимеризации стирола (M_1) и метилметакрилата (M_2):

а – состав мономерной смеси – конверсия;

б – мгновенный состав сополимера – конверсия.

Содержание M_1 в исходной смеси (мол.доли):

1 – 0,2; 2 – 0,4; 3 – 0,53 – точка азеотропности; 4 – 0,6; 5 – 0,8.

Для оценки композиционной неоднородности рассчитывают состав мономерной смеси как функцию степени конверсии по интегральному уравнению (8), предложенному Скейстом:

$$\ln \frac{[M]}{[M]_0} = \int_{[M_1]_0}^{[M_1]} \frac{d[M_1]}{[m_1] - [M_1]}, \quad (8)$$

где $[M]$ и $[M]_0$ – мольная доля (число молей или мольная концентрация) обоих мономеров при данной степени превращения и в начальный момент времени; $[M_1]$ и $[M_1]_0$ – текущее и начальное содержание мономера M_1 в мономерной смеси (мол.доли); $[m_1]$ – мольная доля звеньев M_1 в «мгновенном» составе сополимера.

Это уравнение применяют также для обратной задачи – определения степени конверсии при заданном составе мономерной смеси. Оно может быть решено графическим или численными методами.

При условии, что константы сополимеризации не изменяются в ходе процесса, используется аналитическое решение, найденное Майером и Лоури:

$$W = 1 - \frac{[M]}{[M]_0} = 1 - \left\{ \frac{[M_1]}{[M_1]_0} \right\}^\alpha \left\{ \frac{[M_2]}{[M_2]_0} \right\}^\beta \left\{ \frac{[M_1]_0 - \delta}{[M_1] - \delta} \right\}^\gamma, \quad (56)$$

где W – мольная степень конверсии; $\alpha = r_2/(1 - r_2)$; $\beta = r_1/(1 - r_1)$;
 $\delta = (1 - r_2) / (2 - r_1 - r_2)$; $\gamma = (1 - r_1 r_2) / [(1 - r_1)(1 - r_2)]$.

Для технологических целей (проектирование производств, составление материальных балансов) и других расчетов целесообразно оценивать не только «мгновенный», но и средний (валовый) состав сополимера при заданной степени конверсии, который определяется по формуле

$$[m_1]_{cp} = \frac{[M_1]_0 - [M_1](1 - W)}{W} \quad (57)$$

8. Соотношение мономеров при синтезе сополимера заданного состава и строения

Состав мономерной смеси для получения сополимера с определенным соотношением мономерных звеньев $s = [m_1]/[m_2]$ рассчитывают по формуле, выведенной из уравнения (5):

$$\frac{[M_1]}{[M_2]} = \frac{1}{2r_1} \{ (s - 1) + [(s - 1)^2 + 4r_1 r_2 s]^{0.5} \} \quad (58)$$

Строение сополимера заданного состава характеризуют средние последовательности мономерных звеньев L_1 и L_2 , которые рассчитывают по уравнениям (51).

Для уменьшения композиционной неоднородности сополимера необходимо поддерживать в процессе синтеза постоянство соотношения

мономеров $[M_1]/[M_2]$, что достигается путем постепенного введения в реакционную смесь более активного мономера. Количество компенсирующей добавки на различных степенях конверсии можно определить на основании отклонений в соотношении $[M_1]/[M_2]$ с помощью уравнения Майера-Лоури. Примером могут служить данные таблицы 4.

Таблица 4. Расчёт мономерной смеси для синтеза сополимера заданного состава

Система: винилхлорид (M_1) - винилиденхлорид (M_2); $r_1 = 0,3$; $r_2 = 3,2$.

Для получения сополимера состава 0,5 – 0,5 (в мол. долях) мономерная смесь должна содержать: $M_1 - 0,7656$ мол. доли и $M_2 - 0,2344$ мол. доли.

Конверсия, мол. доли W	Состав реакционной смеси, мол. доли				Компенсирующая добавка, моль (на 1 моль смеси)	
	M_1	M_2	m_1	m_2	M_1	M_2
0,0000	0,7656	0,2344	0,0000	0,0000	-	-
0,0783	0,7252	0,1964	0,0415	0,0368	-	0,0257
0,2256	0,6424	0,1320	0,1348	0,0908	-	0,0647
0,5028	0,4549	0,0424	0,3845	0,1183	-	0,0969
0,7520	0,2427	0,0053	0,7012	0,0508	-	0,0690
0,9987	0,0013	0,0000	0,9987	0,0000	-	0,0004

Если выбирается состав исходной мономерной смеси, равный заданному составу сополимера ($[M_1] / [M_2] = [m_1] / [m_2]$), то количество компенсирующей добавки можно определить графически с помощью диаграммы «состав мономерной смеси – конверсия» по отклонению содержания мономеров от заданного на разных степенях превращения (рис. 10).

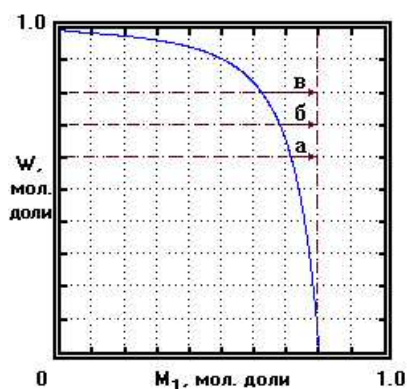


Рис. 10. Определение компенсирующих добавок при получении сополимера винилхлорида (M_1) и винилацетата (M_2) состава 0,8 : 0,2 (мол. доли).

Исходный состав мономерной смеси:

$[M_1]_0 = 0,8$ мол. доли; $[M_2]_0 = 0,2$ мол. доли.

Компенсирующие добавки (мол. доли):

а) $W = 0,6$; $[M_1] = 0,08$;

б) $W = 0,7$; $[M_1] = 0,08 + 0,05 = 0,13$;

в) $W = 0,8$; $[M_1] = 0,08 + 0,05 + 0,4 = 0,18$.

Процесс дозированного введения одного из мономеров в ходе реакции с целью получения однородного по составу и строению сополимера называют *компенсационной* сополимеризацией.

9. Диаграммы состава терполимеров

Зависимость мгновенного состава тройного сополимера от состава мономерной смеси определяется уравнениям (11-14). Для графического описания трехкомпонентных систем используют диаграммы состава

Гиббса-Розебома, построенные в треугольной системе координат M_1 - M_2 - M_3 . Точки на этих диаграммах задаются тремя координатами по осям, являющимися сторонами равностороннего треугольника. Размерность координат выражается в мольных долях или мол.% (рис. 11).

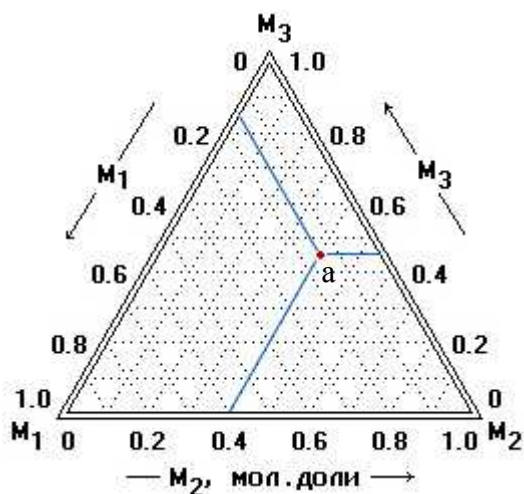


Рис. 11. Диаграмма состава трёхкомпонентной системы.

Точке «а» соответствует состав (в мол. долях):
 $[M_1] = 0,15$; $[M_2] = 0,4$; $[M_3] = 0,45$.

Зависимость состава терполимера от исходного соотношения мономеров становится более наглядной, если кривая изменения состава исходной смеси будет иметь линейный характер. Для этого при построении диаграммы выбирают какую-либо из шести реакционных серий, чтобы во всех опытах в исходной смеси задавалась постоянной одна из величин:

- мольная концентрация одного из мономеров $[M_1]$, $[M_2]$ или $[M_3]$ (рис. 12, а);
- отношение мольных концентраций двух мономеров ($[M_1]/[M_2]$, $[M_1]/[M_3]$ или $[M_2]/[M_3]$) (рис. 12, б).

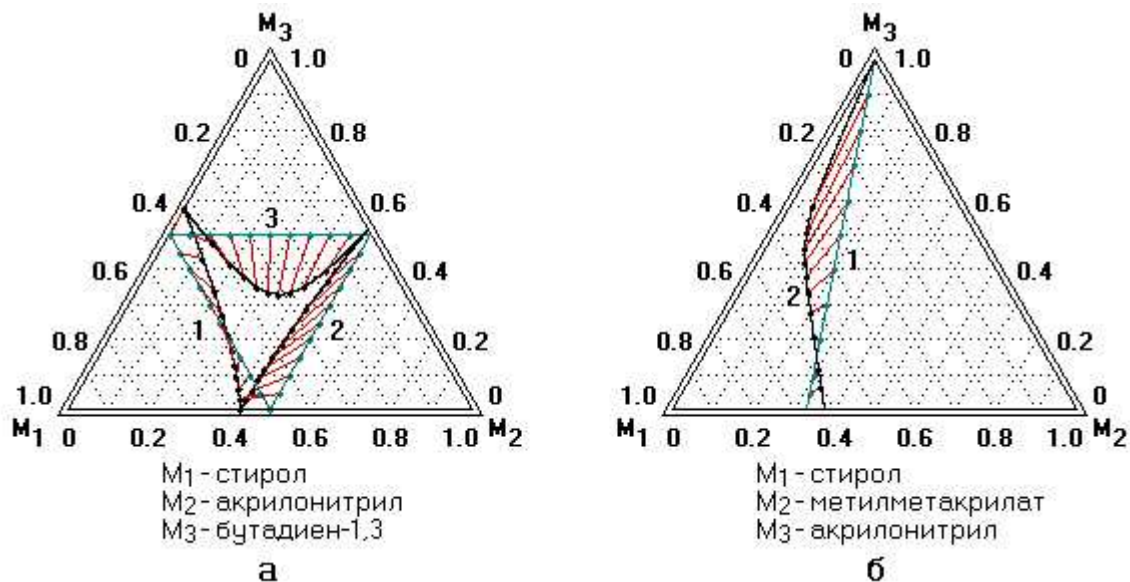


Рис.12. Диаграммы состава терполимера

а – при постоянной концентрации (0,5 мол. доли) одного из мономеров:

1 – стирола (M_1); 2 – акрилонитрила (M_2); 3 – бутадиена (M_3);

б – при постоянном соотношении концентраций мономеров $[M_1]:[M_2] = 2$:

1 – состав исходной смеси; 2 – состав терполимера.

Точка совпадения состава терполимера с составом мономерной смеси $[m_1]=[M_1]$, $[m_2]=[M_2]$ и $[m_3]=[M_3]$ – является точкой азеотропности.

На диаграмме состава точка азеотропности иногда соответствует точке пересечения кривых мономерной смеси и терполимера. В большинстве случаев пересечение кривых на диаграмме Гиббса не означает наличия азеотропности. Например, на диаграмме (рис. 13) имеются две точки пересечения кривых – **a** и **b**, в которых внешне совпадают составы сополимера и мономерной смеси. Для проверки следует рассчитать состав терполимера, задав такой состав исходной смеси, который соответствует точке пересечения, то есть предполагаемый азеотропный состав. В результате такой проверки становится ясным, что в данной системе имеется одна азеотропная точка (**a**), точке **b** соответствует состав точки **c**.

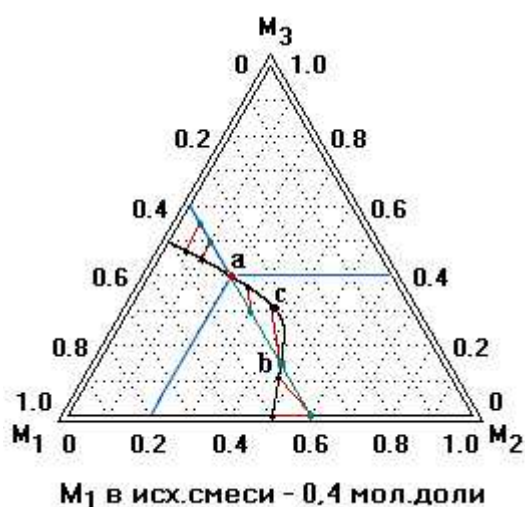


Рис. 13. Определение точки азеотропности при терполимеризации стирола (M_1), винилиденхлорида (M_2) и малеинового ангидрида (M_3)

- a** – состав терполимера и исходной смеси, мол.доли:
 M_1 - 0,4; M_2 - 0,2; M_3 - 0,4;
- b** – состав исходной смеси:
 M_1 - 0,4; M_2 - 0,45; M_3 -0,15;
- c** – состав терполимера:
 M_1 - 0,34; M_2 - 0,34; M_3 -0,32.

Нахождение точки азеотропности при тройной сополимеризации является важной практической задачей, поскольку определение условий компенсационной сополимеризации затруднено отсутствием надежной математической модели зависимости состава терполимера от конверсии и получение композиционно-однородных продуктов возможно преимущественно путем азеотропной полимеризации.

Задачи

При решении расчётных задач можно использовать программы MS Office Excel, OpenOffice Calc, Mathcad и т. п., а также пакет программ для расчёта параметров бинарной и тройной сополимеризации СамГУ (А. Репин, А. Скугарев, Г. Дерябина).

1. При проведении сополимеризации стирола (M_1) и метилметакрилата (M_2) в присутствии 0,1 % азодиизобутиронитрила при 60 °С до конверсии 5-7% получены следующие данные:

Содержание стирола в смеси мономеров, мол. %	10	25	50	75	90
Содержание звеньев стирола в сополимере, мол. %	17,15	32,12	51,08	68,90	84,40

Определите константы сополимеризации. Напишите уравнения реакций инициирования, роста и обрыва цепи при сополимеризации данных мономеров, инициированной: а) азодиизобутиронитрилом; б) эфиратом трифторида бора; в) амидом натрия.

2*. Вычислите в % (мол.) «мгновенный» состав сополимера винилацетата [m_1] и акриловой кислоты [m_2], если содержание последней в исходной смеси составило 5% (по массе).

3. При сополимеризации винилхлорида (M_1) и винилацетата (M_2) до степени превращения 5-7% получены данные:

Содержание M_1 в смеси мономеров, мол. %	15	25	50	70	80
Содержание звеньев M_1 в сополимере, мол. %	36,02	48,05	68,54	81,75	87,83

Рассчитайте константы сополимеризации для этой пары мономеров.

4*. Сополимеризацию акрилонитрила и бутадиена-1,3 (50 °С) проводили при соотношении мономеров 1 : 3 по массе. Каково содержание (в мол. %) акрилонитрила в сополимере?

5. Рассчитайте содержание звеньев мономера M_2 (мол. %) в сополимере, полученном при эквимольном соотношении мономеров в исходной смеси, если: а) $r_1=1,5$; $r_2=0,5$; б) $r_1=0,1$; $r_2=0,2$; в) $r_1=10$; $r_2=0,5$.

6. Чему равна мольная доля мономера M_1 в исходной смеси, если мольное отношение мономеров $M_1 : M_2$ равно 4?

7*. Вычислите составы сополимера, полученного сополимеризацией (60 °С) стирола и акриловой кислоты, при содержании в мономерной смеси стирола (мол. %): 20; 40; 50; 60; 80. Постройте график зависимости «состав мономерной смеси – состав сополимера». При наличии азеотропной смеси укажите её состав.

8. Выведите уравнение зависимости состава исходной смеси мономеров от состава сополимера и констант сополимеризации.

* Для задач, отмеченных звёздочкой, константы сополимеризации r_1 и r_2 приведены в Приложении (табл. 1).

9*. Рассчитайте состав мономерной смеси (в мол. %) для получения сополимера винилиденхлорида (M_1) с винилфениловым эфиром (M_2) эквимолярного состава.

10*. Масло- и бензостойкий каучук марки СКН-40 представляет собой сополимер бутадиена-1,3 (M_1) и акрилонитрила (M_2), содержащий 40% (по массе) акрилонитрильных звеньев. Сколько этот сополимер содержит звеньев бутадиена (в мольных долях)? Какова должна быть его мольная доля в мономерной смеси при сополимеризации (60 °C)?

11*. Бутадиен-стирольный синтетический каучук СКС-30 содержит 25% (по массе) стирольных звеньев. Рассчитайте содержание бутадиена (мол. %) в мономерной смеси для получения этого сополимера (60 °C).

12. Представьте графически зависимость состава сополимера стирола и метилметакрилата от состава мономерной смеси при сополимеризации: а) радикальной ($r_1 = 0,52$, $r_2 = 0,46$); б) катионной ($r_1 = 10,5$, $r_2 = 0,1$); в) анионной ($r_1 = 0,12$, $r_2 = 6,4$). В каком случае есть точка азеотропности?

13*. Определите азеотропный состав при сополимеризации (60 °C) бутадиена-1,3 (M_1) и акрилонитрила (M_2). Рассчитайте средние последовательности звеньев этих мономеров (L_1 , L_2) в макромолекулах азеотропного сополимера.

14*. Рассчитайте внутримолекулярное распределение диад мономерных звеньев p_{11} , p_{12} и p_{22} (мол. %) в макромолекулах сополимера винилхлорида (M_1) и винилацетата (M_2), полученного при соотношении мономеров в исходной смеси $[M_1] : [M_2] = 4 : 1$. Какова средняя последовательность мономерных звеньев L_1 и L_2 в этом сополимере? Напишите формулу сополимера.

15. Определите азеотропный состав сополимера, если $r_1 = 0$, $r_2 = 0,5$.

16. Чему равна константа сополимеризации r_1 , если $r_2 = 0,1$, а составу мономерной смеси $[M_1]/[M_2] = 2$ соответствует точка азеотропности?

17*. Используя полуэмпирическую схему Q-e, определите параметры сопряжения и полярности для *n*-метоксистирола (M_2) по константам его сополимеризации со стиролом (M_1).

18. Вычислите константы сополимеризации метилметакрилата (M_1) и акриламида (M_2) по схеме Q-e (значения Q и e см. в Приложении, табл. 2). Предложите оптимальные мольные соотношения мономеров в исходной смеси для экспериментального определения констант сополимеризации.

19. Рассчитайте константы сополимеризации акрилонитрила (M_1) и винилформиата (M_2) по следующим экспериментальным данным (60 °C, конверсия 5-8%):

$[M_1]$ в исходной смеси, мол. %	10	30	50	70	90
$[m_1]$ в сополимере, мол. %	49,5	67,6	79,4	88,7	96,5

Определите параметры Q_2 , Q'_2 и e_2 для винилформиата, а также константы сополимеризации этого мономера с винилацетатом (необходимые значения Q и e см. в Приложении, табл.2).

20. Чему равны константы сополимеризации мономеров M_1 и M_2 , если а) $Q_1 = 1$, $Q_2 = 0,5$, $e_1 = e_2 = 0$; б) $Q_1 = Q_2$, $e_1 = 1$, $e_2 = -1$?

21*. Используя величины Q и e (Приложение, табл. 2), рассчитайте константы сополимеризации для пары акрилонитрил (M_1) – стирол (M_2) и сравните их с опубликованными в литературе экспериментальными значениями (см. Приложение, табл. 1).

22. Расположите следующие мономеры в порядке уменьшения активности в реакции катионной полимеризации:

Мономер	Q	e
Винилацетат (I)	0,026	-0,22
Метилметакрилат (II)	0,74	0,40
α -Метилстирол (III)	0,98	-1,27
Стирол (IV)	1	-0,8

23. Укажите порядок возрастания относительной реакционной способности мономеров M_2 при радикальной сополимеризации с винилхлоридом (M_1), если известно:

M_2	r_1	r_2
Акрилонитрил (I)	0,02	3,28
Бутен-1 (II)	3,4	0,22
Винилацетат (III)	1,68	0,23
Пропен (IV)	2,25	0,29
Стирол (V)	0,02	17

24*. Найдите отношение констант скоростей перекрёстного роста цепи k_{12}/k_{13} при взаимодействии радикала метилакрилата ($\sim m_1^\bullet$) с винилхлоридом (M_2) и винилиденхлоридом (M_3), используя: а) константы сополимеризации; б) схему Q-e.

25*. По константам сополимеризации (60 °C), определите относительную активность мономеров акрилонитрила (АН), винилацетата (ВА), винилиденхлорида (ВДХ), винилхлорида (ВХ), метилакрилата (МА) и метилметакрилата (ММА) по отношению к радикалу стирола, приняв наименьшую величину за 1.

26. Сравните ряды относительной активности мономеров M_2 и соответствующих радикалов при сополимеризации с винилхлоридом (M_1), используя следующие данные:

M_2	r_1	r_2	k_{22} , л·моль ⁻¹ ·с ⁻¹
Акрилонитрил (I)	0,02	3,28	1960
Винилацетат (II)	1,68	0,23	2300
Метилакрилат (III)	0,12	4,4	2090
Стирол (IV)	0,02	17	145

27. Установите порядок уменьшения активности радикалов, соответствующих мономерам M_2 , в реакции с акрилонитрилом (M_1), если известно:

M_2	r_1	r_2	$k_{22},$ л·моль ⁻¹ ·с ⁻¹
Бутадиен-1,3 (I)	0,25	0,33	100
Винилацетат (II)	4,05	0,06	2300
Винилхлорид (III)	3,28	0,02	12000
Метилакрилат (IV)	1,4	0,95	2090
Метилметакрилат (V)	0,15	1,20	705
Стирол (VI)	0,04	0,40	1960

28. Рассчитайте средний состав сополимера стирола (M_1) и акриловой кислоты (M_2) в молярных и массовых процентах, если содержание стирола в исходной смеси и в смеси мономеров после вступления в реакцию (60 °С) 85 мол.% мономеров составляло 50 и 58 мол.%.

29*. При сополимеризации смеси винилацетата и винилхлорида состава 1 : 7 (по массе) смесь непрореагировавших мономеров имела эквимольный состав. Определите степень конверсии W и средний состав ($[m_1]_{cp.}$) образовавшегося сополимера (в мол.%).

30*. Постройте диаграмму «мгновенный состав сополимера – конверсия» для системы стирол (M_1) – акрилонитрил (M_2) при содержании M_1 в исходной смеси (в мол. долях): а) 0,3; б) 0,615; в) 0,7.

31*. Каков должен быть состав исходной смеси бутадиена (M_1) и акрилонитрила (M_2) для получения композиционно-однородного сополимера? Определите средние последовательности мономерных звеньев L_1 и L_2 в макромолекулах этого сополимера.

32*. Постройте графики зависимости состава мономерной смеси и «мгновенного» состава сополимера от конверсии для бинарной системы стирол (M_1) – малеиновый ангидрид (M_2) при мольных соотношениях $[M_1]:[M_2]$: а) 1:4; б) 1:1; в) 4:1.

33*. Какой мономер и в каком количестве следует вводить дополнительно для получения композиционно-однородного сополимера α -метилстирола (M_1) и метилметакрилата (M_2) состава 1 : 1 (мол.) из эквимольной смеси при мольной конверсии: а) 0,6; б) 0,7; в) 0,8?

34*. Рассчитайте (в мол.%) состав терполимера стирола (M_1), акрилонитрила (M_2) и бутадиена (M_3), полученного при мольном соотношении мономеров в исходной смеси $[M_1]:[M_2]:[M_3] = 3:2:5$.

35. Постройте диаграмму зависимости состава терполимера $M_1-M_2-M_3$ от мольного соотношения мономеров в исходной смеси $[M_1]:[M_2] = 2$. Константы сополимеризации: $r_{12} = 0,1$; $r_{21} = 0,1$; $r_{13} = 0,5$; $r_{31} = 0,1$; $r_{23} = 0,1$; $r_{32} = 0,5$. При наличии точки пересечения кривых состава проверьте её на соответствие условию азеотропности.

36*. Используя константы бинарной сополимеризации ($60\text{ }^{\circ}\text{C}$), вычислите зависимость «мгновенного» состава терполимера бутилакрилата (M_1), стирола (M_2) и акрилонитрила (M_3) от состава мономерной смеси при мольном соотношении стирола и акрилонитрила, равном азеотропному составу их бинарной смеси, и различных количествах бутилакрилата. Результаты расчёта изобразите графически в треугольной системе координат.

37*. Постройте диаграмму состава терполимера стирола (M_1), 2,5-дихлорстирола (M_2) и акрилонитрила (M_3) для следующих смесей мономеров: $M_1 = 0,47$, $M_2 = 0,05$; $0,15$; $0,25$; $0,35$; $0,45$; $0,50$. При наличии точки азеотропности укажите соответствующий ей состав.

38*. По константам бинарной сополимеризации ($60\text{ }^{\circ}\text{C}$) рассчитайте зависимость состава терполимера стирола (M_1), метилметакрилата (M_2) и акрилонитрила (M_3) от состава мономерной смеси (в мол. долях) при а) $[M_1] = 0,5$; б) $[M_2] = 0,5$; в) $[M_3] = 0,5$. Результаты расчёта изобразите в виде диаграммы Гиббса-Розебома.

39*. Определите зависимость состава терполимера ($60\text{ }^{\circ}\text{C}$) винилхлорида (M_1), винилацетата (M_2) и акриловой кислоты (M_3) от состава мономерной смеси, содержащей: а) 70 мол.% винилхлорида и 5, 10, 15, 20, 25 мол.% винилацетата; б) винилхлорид и винилацетат в мольном соотношении 6 : 1 и акриловую кислоту (в мол. долях) 0,1, 0,3, 0,5, 0,7. Необходимые для расчёта константы сополимеризации найдите в Приложении (табл.1) или определите по схеме Q-e (Приложение, табл. 2). Результаты вычислений изобразите графически в треугольной системе координат.

40*. Исходя из допущения о справедливости равенства произведений констант сополимеризации (ур. 55), найдите отношение констант сополимеризации r_{13}/r_{31} в системе стирол (M_1) – акрилонитрил (M_3) по данным для систем:

- а) стирол – метилметакрилат (M_2) – акрилонитрил;
- б) стирол – метилакрилат (M_2) – акрилонитрил;
- в) стирол – винилхлорид (M_2) – акрилонитрил.

Результаты расчёта сравните с литературными данными и сделайте выводы о надёжности данного метода оценки относительной активности мономеров.

Ответы

1. Аналитические методы: $r_1 = 0,521 \pm 0,005$; $r_2 = 0,470 \pm 0,030$ (по ур. 32); $r_1 = 0,519 \pm 0,008$; $r_2 = 0,464 \pm 0,008$ (ур. 36). Графические методы (см. рис. 14).
 2. $[m_1] = 69,72$ мол.%; $[m_2] = 30,28$ мол.%. 3. $r_1 = 1,666 \pm 0,007$; $r_2 = 0,228 \pm 0,003$ (по ур. 36). 4. 31,76 мол.%. 5. а) 37,50 мол.%; б) 52,17 мол.%; в) 12,00 мол.%.
 6. $M_1 = 0,8$.

7. Содержание стирола в смеси мономеров, мол.%	20	40	50	60	80
Содержание звеньев стирола в сополимере, мол.%	34,16	44,44	47,92	51,22	60,09

Азеотропный состав при 46,9 мол.% стирола и 53,1 мол.% акриловой кислоты в исходной мономерной смеси и в сополимере.

$$8. \frac{[M_1]}{[M_2]} = \frac{\frac{[m_1]}{[m_2]} - 1 + \sqrt{\left(1 - \frac{[m_1]}{[m_2]}\right)^2 + 4r_1r_2 \frac{[m_1]}{[m_2]}}}{2r_1}. \quad 9. [M_1] = 15,86, [M_2] = 86,31 \text{ (мол.%)}$$

10. В сополимере $[m_1] = 0,5955$, в мономерной смеси $[M_1] = 0,6657$ мол. доли.
 11. 76 мол.%. 12. См. рис. 15; а – радикальная сополимеризация, б – катионная, в – анионная; в случае а) точка азеотропности при 52,94 мол.% стирола.
 13. $[M_1] = [m_1] = 52,82$ мол.%, $[M_2] = [m_2] = 47,18$ мол.%; $L_1 = L_2 = 1$.
 14. $p_{11} = 76,55$, $p_{12} = 22,79$, $p_{22} = 0,66$ (мол. %); $L_1 = 8$, $L_2 = 1$;
 $[-(\text{CH}_2-\text{CHCl})_8-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{OCOCH}_3)-]_n$. 15. $[m_1] = 33,33$ мол.%; $[m_2] = 66,67$ мол.%.
 16. $r_1 = 0,55$. 17. $Q = 0,72$; $e = -0,57$. 18. $r_1 = 0,9$; $r_2 = 0,5$; из рис. 16 оптимальные составы: а) $[M_1]:[M_2] = 21,5 : 78,5$ (мол.%) и б) $[M_1]:[M_2] = 68,0 : 32,0$ (мол.%).
 19. Акрилонитрил – винилформиат: $r_1 = 3,0$; $r_2 = 0,04$; $Q_2 = 0,035$; $Q'_2 = 0,024$; $e_2 = -0,26$; винилформиат – винилацетат: $r_1 = 1,33$, $r_2 = 0,75$ (по Q_2); $r_1 = 1,09$, $r_2 = 0,91$ (по Q'_2). 20. а) $r_1 = 2,0$; $r_2 = 0,5$; б) $r_1 = r_2 = 0,135$. 21. $r_1 = 0,05$; $r_2 = 0,34$.
 22. III > IV > I > II. 23. I = V > III > IV > II. 24. а) $k_{12}/k_{13} = 0,19$; б) $k_{12}/k_{13} = 0,22$.

25. ВА	ВХ	ВДХ	МА	ММА	АН
1	1,5	27	67	95	125

26. Ряд активности мономеров: I = IV > III > II; ряд активности радикалов: II > I > III > IV. 27. III > II > IV > V > VI > I. 28. $[m_1]_{\text{ср.}} = 48,6$ % (мол.), 54,9 % (масс.); $[m_2]_{\text{ср.}} = 51,4$ % (мол.), 45,1 % (масс.). 29. $W = 94,23$ мол.%; $[m_1]_{\text{ср.}} = 85,62$ мол.%. 30. Рис. 17. 31. $[M_1] = 52,82$, $[M_2] = 47,18$ (мол.%; $L_1 = L_2 = 1$. 32. См. рис. 18, рис. 19. 33. См. рис. 20 – компенсирующие добавки метилметакрилата (M_2), мол. доли: а) 0,08; б) 0,12 (или 0,08+0,04); в) 0,18 (или 0,08+0,04+0,06). 34. $[m_1] = 35,69$ мол.%; $[m_2] = 29,12$ мол.%; $[m_3] = 35,19$ мол.%.
 35. Рис. 21 – азеотропность отсутствует: точке «а» состава исходной смеси соответствует состав терполимера в точке «б». 36. См. рис. 22, $[M_2] : [M_3] = 1,6$.
 37. См. рис. 23, азеотропный состав $[M_1]:[M_2]:[M_3] = 0,47:0,15:0,38$ (мол.доли).
 38. Рис. 24. 39. а) рис. 25; б) рис. 26. 40. а) $r_{13}/r_{31} = 9,04$; б) $r_{13}/r_{31} = 35$; в) $r_{13}/r_{31} = 2,83$; лит. данные: $r_{13}/r_{31} = 10$.

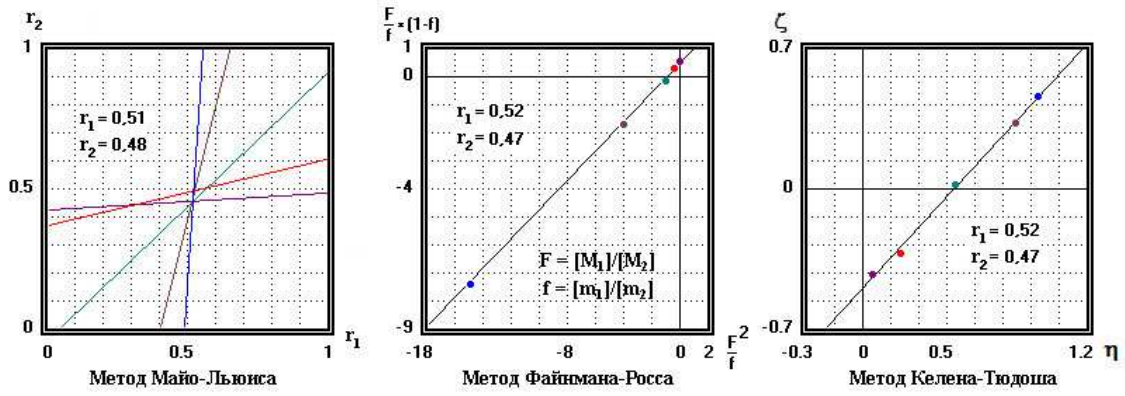


Рис. 14

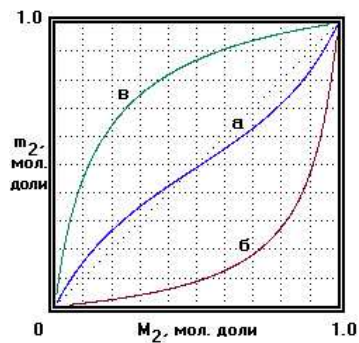


Рис. 15

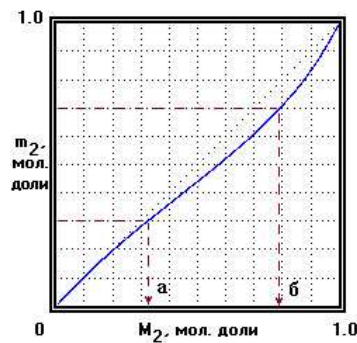


Рис. 16

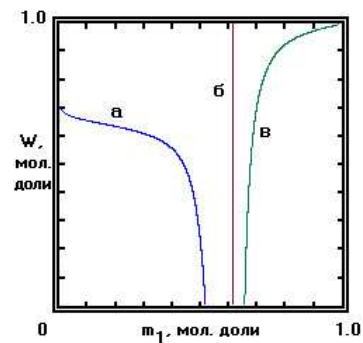


Рис. 17

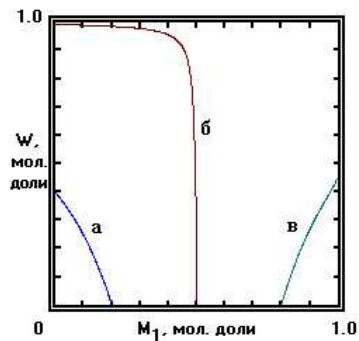


Рис. 18

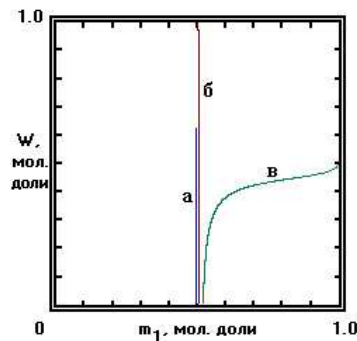


Рис. 19

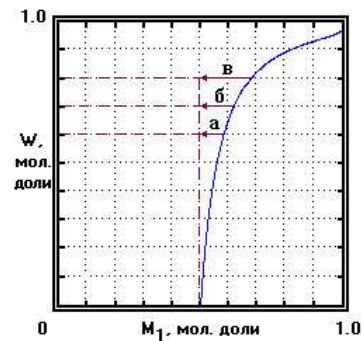


Рис. 20

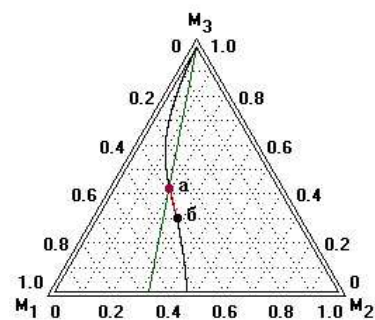


Рис. 21

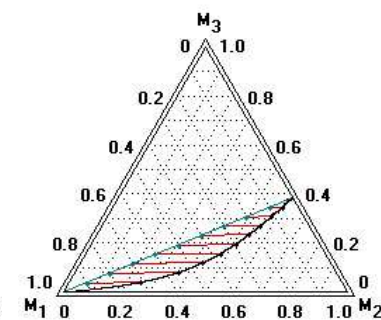


Рис. 22

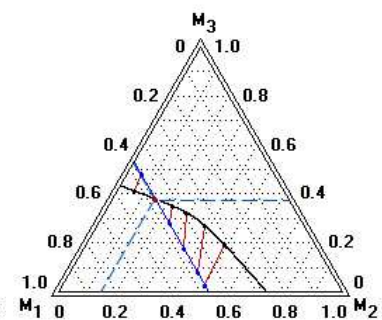


Рис. 23

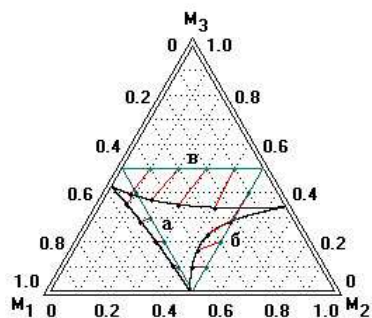


Рис. 24

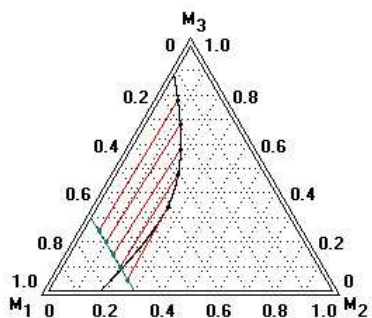


Рис. 25

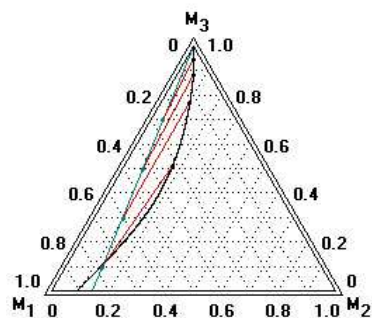


Рис. 26

Библиографический список

1. Семчиков Ю.Д. Высокомолекулярные соединения. – Н. Новгород: Издательство Нижегородского государственного университета им. Н.И. Лобачевского; М.: Издательский центр «Академия», 2003. – 368 с.
2. Шур А.М. Высокомолекулярные соединения. М.: Высшая школа, 1981. – 666 с.
3. Хэм Д. Сополимеризация. / Пер.с англ.-М.:Химия, 1971. – 616 с.
4. Энциклопедия полимеров: в 3-х томах. Том 3. М.: Советская энциклопедия, с. 291-297, 446-456.
5. Зильберман Е.Н., Наволокина Р.А. Примеры и задачи по химии высокомолекулярных соединений. М: Высшая школа, 1984. – 224 с.
6. Матвеев В.К. Численные методы в химии. Часть 2. М.: Московский государственный университет, 1986. – 138 с.
7. Езриелев А.И., Брохина Э.Л., Роскин Е.С. // Высокомолек. Соед. А. 1969. Т. 11. № 8. С. 1670.

ПРИЛОЖЕНИЕ

Таблица 1. Константы сополимеризации для некоторых бинарных систем

M_2	r_1	r_2	T, °C
M_1 – Акриламид			
Акриловая кислота	$0,60 \pm 0,02$	$1,43 \pm 0,03$	25
Акрилонитрил	1,357	0,875	30
Акрилонитрил	0,65	2,34	60
Винилиденхлорид	$4,89 \pm 0,08$	$0,15 \pm 0,08$	60
Метилакрилат	$1,30 \pm 0,05$	$0,05 \pm 0,05$	60
M_1 – Акриловая кислота			
Акриламид	$1,43 \pm 0,03$	$0,60 \pm 0,02$	25
Акрилонитрил	1,15	0,35	50
Акрилонитрил	$6,0 \pm 2,0$	$0,13 \pm 0,02$	80
Винилацетат	2,0	0,1	70
Стирол	$0,25 \pm 0,02$	$0,15 \pm 0,01$	60
Стирол	$0,45 \pm 0,1$	$0,25 \pm 0,05$	80
M_1 – Акрилонитрил			
Акриламид	0,875	1,357	30
Акриламид	2,34	0,65	60
Акриловая кислота	0,35	1,15	50
Акриловая кислота	$0,13 \pm 0,02$	$6,0 \pm 2,0$	80
Акролеин	$0,52 \pm 0,02$	$1,60 \pm 0,04$	50
Бутадиен-1,3	0,02	0,28	5
Бутадиен-1,3	$0,04 \pm 0,01$	$0,40 \pm 0,02$	50
Бутадиен-1,3	0,25	0,33	60
Бутилметакрилат	0,31	1,08	60
Винилацетат	$4,05 \pm 0,3$	$0,061 \pm 0,013$	60
Винилиденхлорид	$0,91 \pm 0,10$	$0,37 \pm 0,10$	60
Винилхлорид	$3,6 \pm 0,2$	$0,052 \pm 0,009$	50
Винилхлорид	$3,28 \pm 0,06$	$0,02 \pm 0,02$	60
Изопрен	$0,03 \pm 0,03$	$0,45 \pm 0,05$	50
Метакрилонитрил	0,32	2,68	60
Метилакрилат	$1,4 \pm 0,1$	$0,95 \pm 0,05$	60
Метилметакрилат	$0,15 \pm 0,07$	$1,20 \pm 0,14$	60
Стирол	$0,04 \pm 0,04$	$0,40 \pm 0,05$	60
Хлористый аллил	$3,0 \pm 0,2$	$0,05 \pm 0,01$	60
Хлоропрен	$0,01 \pm 0,01$	$6,07 \pm 0,53$	50
Этилакрилат	$1,17 \pm 0,1$	$0,67 \pm 0,02$	50
M_1 – Бутадиен-1,3			
Акрилонитрил	0,33	0,25	60
Акрилонитрил	$0,40 \pm 0,02$	$0,04 \pm 0,01$	50
Акрилонитрил	0,28	0,02	5
Винилхлорид	8,8	0,035	50
Метакриловая кислота	0,20	0,53	50
Метилакрилат	$0,76 \pm 0,04$	$0,05 \pm 0,02$	5
Стирол	$1,48 \pm 0,08$	$0,23 \pm 0,07$	50
Стирол	$1,39 \pm 0,03$	$0,78 \pm 0,01$	60
<i>n</i> -Хлорстирол	1,07	0,42	50

Продолжение таблицы 1

M_2	r_1	r_2	T, °C
M_1 – Винацетат			
Акриловая кислота	0,1	2,0	70
Акрилонитрил	$0,061 \pm 0,013$	$4,05 \pm 0,3$	60
Винилиденхлорид	$0,0 \pm 0,03$	$3,6 \pm 0,5$	60
Винилхлорид	$0,23 \pm 0,02$	$1,68 \pm 0,08$	60
Метакриловая кислота	0,01	20	70
Метакрилонитрил	$0,01 \pm 0,01$	12 ± 2	70
Стирол	$0,01 \pm 0,01$	55 ± 10	60
M_1 – Винилиденхлорид			
Акриламид	$0,15 \pm 0,08$	$4,89 \pm 0,08$	60
Акрилонитрил	$0,37 \pm 0,10$	$0,91 \pm 0,10$	60
Винацетат	$3,6 \pm 0,5$	$0,0 \pm 0,03$	60
Винилхлорид	4,5	0,2	50
Винилхлорид	3,2	0,3	60
Винил- <i>n</i> -бутиловый эфир	$1,73 \pm 0,03$	$0,012 \pm 0,005$	60
Винилфениловый эфир	$1,63 \pm 0,06$	$0,041 \pm 0,005$	60
Изобутилен	1,5	0	60
Малеиновый ангидрид	9	0	60
Метилакрилат	$0,99 \pm 0,10$	$0,84 \pm 0,06$	60
Метилметакрилат	$0,24 \pm 0,03$	$2,53 \pm 0,01$	60
Стирол	$0,085 \pm 0,010$	$1,85 \pm 0,05$	60
M_1 – Винилхлорид			
Акрилонитрил	$0,02 \pm 0,02$	$3,28 \pm 0,06$	60
Бутен-1	3,4	0,22	60
<i>n</i> -Бутилметакрилат	0,05	13,5	45
Винацетат	$1,68 \pm 0,08$	$0,23 \pm 0,02$	60
Винилиденхлорид	0,2	4,5	50
Винилиденхлорид	0,3	3,2	60
Винилиденцианид	$0,017 \pm 0,01$	$0,54 \pm 0,2$	50
Винилизобутиловый эфир	2,0	0,02	50
Винил- <i>n</i> -бутиловый эфир	$2,00 \pm 0,02$	$0,024 \pm 0,005$	60
Винилфениловый эфир	$1,06 \pm 0,02$	$0,160 \pm 0,003$	60
Метилакрилат	$0,12 \pm 0,01$	$4,4 \pm 0,5$	50
Пропилен	2,3	0,3	50
Стирол	0,067	35	50
Стирол	0,02	17 ± 3	60
M_1 – Метилакрилат			
Акриламид	$0,05 \pm 0,05$	$1,30 \pm 0,05$	60
Акрилонитрил	$0,95 \pm 0,05$	$1,4 \pm 0,1$	60
Бутадиен-1,3	$0,05 \pm 0,02$	$0,76 \pm 0,04$	5
Винилиденхлорид	$0,84 \pm 0,06$	$0,99 \pm 0,10$	60
Винилхлорид	$4,4 \pm 0,5$	$0,12 \pm 0,01$	50
Метакриламид	2,0	$0,22 \pm 0,01$	65
Метилметакрилат	$1,5 \pm 0,01$	$0,3 \pm 0,005$	65
Стирол	$0,18 \pm 0,02$	$0,75 \pm 0,03$	60

Продолжение таблицы 1

M_2	r_1	r_2	$T, ^\circ C$
M_1 – Метилметакрилат			
Акрилонитрил	$1,20 \pm 0,14$	$0,15 \pm 0,07$	60
Винилиденхлорид	$2,53 \pm 0,01$	$0,24 \pm 0,03$	60
Винилхлорид	10	0,1	68
<i>n</i> -Бутилакрилат	0,05	1,54	60
Метакриламид	$1,5 \pm 0,02$	$0,47 \pm 0,04$	65
Метилакрилат	$0,3 \pm 0,005$	$1,5 \pm 0,01$	65
α -Метилстирол	$0,50 \pm 0,03$	$0,14 \pm 0,01$	60
Стирол	$0,46 \pm 0,026$	$0,52 \pm 0,026$	60
M_1 – Стирол			
Акриловая кислота	$0,15 \pm 0,01$	$0,25 \pm 0,02$	60
Акриловая кислота	$0,25 \pm 0,05$	$0,45 \pm 0,1$	80
Акрилонитрил	$0,40 \pm 0,05$	$0,04 \pm 0,04$	60
Бутадиен-1,3	$0,23 \pm 0,07$	$1,48 \pm 0,08$	50
Бутадиен-1,3	$0,78 \pm 0,01$	$1,39 \pm 0,03$	60
Винилацетат	55 ± 10	$0,01 \pm 0,01$	60
Винилиденхлорид	$1,85 \pm 0,05$	$0,085 \pm 0,010$	60
1-Винилнафталин	$0,67 \pm 0,03$	$1,35 \pm 0,15$	60
2-Винилпиридин	0,55	1,14	60
Винилхлорид	35	0,067	50
Винилхлорид	17 ± 3	0,02	60
2,5-Дихлорстирол	$0,32 \pm 0,06$	$0,08 \pm 0,05$	65
3,4-Дихлорстирол	0,56	1,23	60
Малеиновый ангидрид	0,02	0	60
Малеиновый ангидрид	$0,042 \pm 0,008$	0	80
Метилакрилат	$0,75 \pm 0,03$	$0,18 \pm 0,02$	60
Метилакрилат	$0,75 \pm 0,1$	$0,20 \pm 0,05$	70
Метилметакрилат	$0,52 \pm 0,026$	$0,46 \pm 0,026$	60
<i>n</i> -Метоксистиро́л	$1,16 \pm 0,09$	$0,82 \pm 0,07$	60

Таблица 2. Значения Q и e для некоторых мономеров

Мономер	Q	e	Мономер	Q	e
Акриламид	1,18	1,30	Малеиновый ангидрид	0,23	2,25
Акриловая кислота	1,15	0,77	Метакриламид	1,46	1,24
Акрилонитрил	0,60	1,20	Метакрилонитрил	1,12	0,81
Бутадиен-1,3	2,39	-1,05	Метилакрилат	0,42	0,60
<i>n</i> -Бутилакрилат	0,50	1,06	Метилвинилкетон	0,69	0,68
Винилацетат	0,026	-0,22	Метилметакрилат	0,74	0,40
Винил- <i>n</i> -бутиловый эфир	0,04	-1,6	<i>n</i> -Метилстирол	1,27	-0,98
Винилфениловый эфир	0,05	-1,2	Стирол	(1,00)	(-0,8)
Винилиденхлорид	0,22	0,36	<i>n</i> -Хлорстирол	1,03	-0,33
Винилхлорид	0,044	0,2	Этилакрилат	0,52	0,22

СОДЕРЖАНИЕ

Введение.....	3
1. Кинетические схемы сополимеризации	4
2. Уравнения состава сополимеров.....	7
2.1. Дифференциальное уравнение бинарной сополимеризации.....	8
2.2. Интегральные уравнения бинарной сополимеризации.....	10
2.3. Дифференциальные уравнения терполимеризации	11
3. Методы определения констант сополимеризации	14
3.1. Графические методы.....	14
3.2. Аналитические методы.....	16
4. Реакционная способность мономеров. Полуэмпирическая оценка структурных факторов активности и констант сополимеризации.....	21
4.1. Схема Q-e	23
4.2. Модификация схемы Q-e.....	25
5. Диаграммы состава бинарных сополимеров.....	27
6. Внутримолекулярное распределение звеньев в цепи сополимера	29
7. Состав сополимера при глубоких степенях превращения.....	31
8. Соотношение мономеров при синтезе сополимера заданного состава и строения.....	32
9. Диаграммы состава терполимеров.....	33
Задачи	36
Ответы	41
Библиографический список	43
Приложение.....	44

Учебное издание

Дерябина Галина Ивановна

СОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ

Учебное пособие

Публикуется в авторской редакции
Титульное редактирование *Т. И. Кузнецовой*
Компьютерная верстка, макет *Г. И. Дерябиной*

Подписано в печать 07.10.2013. Гарнитура Times New Roman. Формат 60x84/16.
Бумага офсетная. Печать оперативная. Усл.-печ. л. 2,8. Уч.-изд. л. 3. Тираж 100 экз.

Заказ № 2406.

Издательство «Самарский университет», 443011, Самара, ул. Акад. Павлова, 1.

Управление по информационно-издательской деятельности Самарского
государственного университета www.infopress.samsu.ru

Издательство «Самарский университет» 443011, г. Самара, ул. Акад. Павлова, 1.

Тел. 8 (846) 334-54-23

Отпечатано на УОП СамГУ