

УДК 541.6:541.182

НЕОДНОРОДНОСТЬ СОПОЛИМЕРОВ ПО СОСТАВУ

В. А. Мягченков и С. Я. Френкель

Композиционная неоднородность (к. н.), возникающая при сополимеризации, не только влияет на физические и физико-химические свойства образующих сополимеров, но и — при корректной ее оценке — позволяет сделать заключение о механизме сополимеризации. В обзоре рассматривается в основном бинарная статистическая сополимеризация. Дан критический анализ «классической» концепции Майо — Льюиса, по которой константы сополимеризации остаются неизменными на протяжении всего процесса. Рассматривая такие системы, как «нормальные» или стандартные, авторы выводят для них функции распределения по составу. Далее отмечается, что случай постоянства r_1 и r_2 является скорее исключением из правила, нежели правилом, и указывается на возможные причины отклонения от такого постоянства. Подробно рассматриваются принципы воспроизведения интегральных и дифференциальных функций распределения по составу для сополимеризующихся систем. Предлагаются аналитические выражения для численных оценок композиционной неоднородности. По своему статистическому смыслу получающиеся выражения напоминают отношения средних молекулярных весов различных порядков в случае гомополимеризации. В качестве примера применения полученных выражений рассматриваются отклонения от «нормы» при сополимеризации в водном растворе ионогенных мономеров. Константы сополимеризации зависят в этом случае от степени конверсии из-за изменений степени ионизации «связанных» мономеров по сравнению со свободными и из-за общего изменения ионной силы. В заключение дается критический анализ существующих экспериментальных методов определения композиционной неоднородности и обсуждаются перспективы дальнейшего развития статистической теории сополимеризации. Библиография — 111 наименований.

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	2247
II. Причины появления неоднородности по составу	2248
III. Интегральные и дифференциальные кривые распределения по составу	2254
IV. Анализ химической структуры сополимеров	2261
V. Количественная оценка неоднородности по составу сополимера	2265

I. ВВЕДЕНИЕ

Полидисперсность сополимеров не ограничивается различием длин цепей. Отдельные макромолекулы могут различаться также по своему химическому составу (композиционная неоднородность) или по форме (молекулярный полиморфизм)^{1, 2}. Все три типа полидисперсности являются следствием некоторых процессов, протекающих при сополимеризации. Анализ их может дать ценную информацию о кинетике и механизме сополимеризации — по аналогии с тем, как анализ молекулярно-весовых распределений (м. в. р.) дает весьма детальную информацию о механизме гомополимеризации. Кроме того, композиционная неоднородность и молекулярный полиморфизм существенным образом отражаются на макроскопических свойствах сополимерных материалов, — в большей мере, чем м. в. р.

Тем не менее, в обширной литературе, посвященной проблемам сополимеризации, число работ, в которых исследуются различные виды полидисперсности, в частности композиционная неоднородность, относительно невелико³. В значительной степени это обусловлено тем, что, как правило, все три типа полидисперсности в сополимерах сосуществуют, а молекулярный полиморфизм обычно бывает следствием композиционной неоднородности², по-разному проявляющимся на уровне макромолекулярной (в растворах) и надмолекулярной (в блоке) структуры. Мало того, что отсутствуют общепринятые «чистые» методы, «настроенные» на один какой-нибудь определенный тип полидисперсности, нет и достаточно разработанной статистической теории, позволяющей описывать композиционную неоднородность или молекулярный полиморфизм с помощью функций распределения или их моментов, по аналогии с МВР^{2, 4}. Поэтому относительно достоверные раздельные сведения о композиционной неоднородности и МВР получены лишь для некоторых модельных сополимерных систем.

В обход указанных трудностей, в подавляющем большинстве исследований авторы ограничивались расчетом кажущихся констант сополимеризации, r_1 и r_2 ⁵⁻¹⁰, априори предполагая, что система подчиняется уравнению Майо — Льюиса¹¹⁻¹³.

Однако, как будет показано ниже, это уравнение лишь в первом приближении описывает реальный процесс сополимеризации и применимо далеко не к любым системам. Существует много «особых» систем (не подчиняющихся уравнению Майо — Льюиса), механизм и кинетика сополимеризации которых не могут быть охарактеризованы одной лишь информацией о среднем составе сополимера $\bar{\alpha}$ (см. ниже) при некоторых фиксированных степенях конверсии ϕ и составах исходной смеси мономеров (субстрата). Для характеристики таких систем необходимы уже детальные сведения об их композиционной неоднородности.

В предлагаемом обзоре рассмотрены современные представления о причинах возникновения композиционной неоднородности и обсуждены рациональные количественные методы статистического описания этой неоднородности, а также специальные экспериментальные методы и принципы, избирательным образом «настроенные» на композиционную неоднородность.

Речь будет идти в основном о двухкомпонентных статистических сополимерах, поскольку этот класс систем наиболее хорошо изучен. Однако, с некоторыми оговорками, соображения, развиваемые ниже, могут быть перенесены и на гетерополимеры — блок- и привитые, а также на многокомпонентные системы.

II. ПРИЧИНЫ ПОЯВЛЕНИЯ НЕОДНОРОДНОСТИ ПО СОСТАВУ

При оценке неоднородности по составу всегда следует иметь в виду, что она в общем случае обуславливается двумя принципиально отличными процессами. Во-первых, неоднородность по составу является следствием статистической природы самого процесса сополимеризации. Этот вид неоднородности мы назовем «мгновенной» неоднородностью по составу (м. н. с.). Второй вид неоднородности (назовем его «конверсионной» неоднородностью по составу, к. н. с.) вызван макроскопическими изменениями параметров реакционной среды в процессе сополимеризации. В простейшем случае к. н. с. обусловлена изменениями состава субстрата в ходе сополимеризации. В дальнейшем, говоря о неоднородности сополимеров по составу, мы будем подразумевать наличие м. н. с. и к. н. с. Остановимся подробнее на причинах появления обоих типов композиционной неоднородности.

1. «Мгновенная» неоднородность по составу

Макроскопический процесс сополимеризации является следствием суперпозиции множества элементарных реакций, как-то: иницирование и рост кинетической цепи, различные виды передачи цепи, обрыва кинетической цепи (по механизму рекомбинации и диспропорционирования) и др.^{1,2} Отдельные элементарные процессы образования макромолекул сополимера также носят статистический характер, и поэтому в каждое данное мгновение в целом гомогенная система обладает микрогетерогенностью за счет локальных флуктуаций концентрации реагентов. Это, в конечном счете, и обуславливает появление «мгновенной» неоднородности у сополимеров — как по молекулярному весу, так и по составу. Симха и Бренсон¹⁴ упрощенно и более строго Штокмайер¹⁵ получили в аналитическом виде функции распределения по молекулярным весам и по составу α для двухкомпонентных сополимерных систем. Пусть $w_{n,\alpha}$ — весовая доля макрорадикалов со степенью полимеризации n и составом $\alpha = \frac{[A]}{[B] + [A]}$, где $[A]$ и $[B]$ — молярные концентрации компонентов А и В в макрорадикале (в субстрате их концентрации обозначены соответственно $[a]$ и $[b]$)

$$\alpha = \alpha_0 + \Delta\alpha; \text{ здесь } \alpha_0 = \frac{\sum_{i=1}^k N_i \alpha_i}{\sum_{i=1}^k N_i} \quad \alpha_0 \text{ — среднеарифметический состав статисти-$$

ческого ансамбля k фракций макрорадикалов, N_i — число макрорадикалов состава α_i .

Если $[a] = \text{const}$, $[b] = \text{const}$, $n \gg 1$, то в условиях квазистационарности

$$w_{n,\alpha} = A n^{3/2} e^{-n(\Delta\alpha)^2/D} e^{-n/B} \quad (1)$$

$$\text{Здесь } B = \frac{\sum_{p=1}^m N_p n_p}{\sum_{p=1}^m N_p} \text{ — среднеарифметическая (среднечисленная) степень}$$

полимеризации макрорадикалов,

$$A = \frac{\sum_{p=1}^m N_p}{\sum_{p=1}^m N_p n_p^2} \left[\frac{r_A [a]^2 + 2 [a] [b] + r_B [b]^2}{2\pi\alpha_0 (1 - \alpha_0) (r_A [a]^2 + 2r_A r_B [a] [b] + r_B [b]^2)} \right]^{1/2}$$

$$D = 2\alpha (1 - \alpha_0) \frac{r_A [a]^2 + 2r_A r_B [a] [b] + r_B [b]^2}{r_A [a]^2 + 2 [a] [b] + r_B [b]^2},$$

r_A и r_B — константы сополимеризации.

Как и следовало ожидать из самой постановки вопроса, функция распределения по составу существенно зависит от м. в. р. макрорадикалов. Для установления однозначной зависимости по n (или α) уравнение (1) следует проинтегрировать по всем α (или n).

В результате интегрирования получим:

$$w_{\alpha} = \frac{3}{4} \left(\frac{B}{D} \right)^{1/2} \left[1 + \frac{B}{D} (\Delta\alpha)^2 \right]^{-3/2} \quad (2a)$$

и

$$w_n = \frac{n \sum_{p=1}^m N_p n_p^2}{\sum_{p=1}^m N_p} e^{-n/B} \quad (26)$$

Нетрудно показать, что выражение (26) можно свести к «наиболее вероятной»² функции распределения по молекулярным весам для гомополимерных систем¹⁶.

Отметим, что выражение, аналогичное (1), можно получить и при рассмотрении процесса сополимеризации в другом аспекте. Образующиеся макрорадикалы можно уподобить осколкам цепи, возникшим в результате некоторого конечного числа разрывов упорядоченной по составу квазибесконечной цепи Куна^{2, 17}. Следует иметь в виду, что все рассмотренные функции распределения (1, 2a, 26) выведены для «мгновенных» значений $[a]$ и $[b]$, время не входит в указанные выражения и поэтому нельзя получить $w_{n,\alpha}$ в явном виде при использовании (1, 2a, 26) для конечных ϕ . Выражения (1, 2a, 26) получены при условии $n \rightarrow \infty$ и для описания м.н.с. реальных систем эти выражения существенно усложняются¹⁸. Так, если (1) справедливо и для конечных n в случае обрыва кинетических цепей только по механизму диспропорционирования, то при вероятности рекомбинационных актов обрыва f выражение (1) переходит в (3):

$$w_{n,\alpha} = A \left(1 - f + \frac{nf}{B} \right) \cdot n^{3/2} \cdot e^{-n/B} \cdot e^{-n(\Delta\alpha)^2/D} \quad (3)$$

Экспериментальная проверка соотношений (1, 2a, 26, 3) требует такой точности в оценке состава сополимера, которая в настоящий момент недостижима. Однако не следует преувеличивать вклад м.н.с. в общую неоднородность по составу — для сополимеров с $n > 500$ уширение кривых неоднородности по составу за счет м.н.с. относительно невелико и уменьшается с увеличением n .

М.н.с. может быть и следствием микрогетерогенности системы в следующих случаях:

1. Возникновение вокруг макрорадикалов «микросубстрата» состава $\frac{[a]'}{[b]'}$, отличного от макроскопических значений $\frac{[a]}{[b]}$ и зависящих от n^2 .

2. Зависимостью реакционной способности сомономеров от n ввиду возможной зависимости коэффициентов диффузии мономеров от вязкости в объеме макрорадикала. Изменение конформации макрорадикалов в период сополимеризации (т. е. возникновение молекулярного полиморфизма) должно способствовать появлению дополнительной м.н.с.

3. Изменение характера селективных взаимодействий между сомономерами и отдельными компонентами в сополимеризующейся системе¹⁹.

Учет влияния каждой составляющей м.н.с. возможен лишь при постановке соответствующих модельных опытов, причем необходима очень высокая точность в определении α .

2. Конверсионная неоднородность по составу

Системы, подчиняющиеся уравнению Майо — Льюиса

Уравнение Майо — Льюиса выведено при следующих предположениях:

- 1) $[a] = \text{const}$, $[b] = \text{const}$
- 2) $r_A \neq r_A(t)$ и $r_B \neq r_B(t)$

Предполагается, что реакционная способность мономеров не зависит от порядка чередования предыдущих звеньев до конечного радикала

- 3) $r_A \neq r_A(n)$ и $r_B \neq r_B(n)$
- 4) $r_A \neq r_A([a]/[b])$ и $r_B \neq r_B([a]/[b])$
- 5) реакционная система является полностью гомогенной
- 6) реакции роста полностью необратимы.

В этом случае

$$\frac{[A]}{[B]} = \frac{[a]}{[b]} \left\{ \frac{r_A [a] + [b]}{r_B [b] + [a]} \right\} \quad (4)$$

Можно видоизменить это выражение. Введем объемно-весовые $(g/c, \text{г}^3)$ концентрации компонентов субстрата C_A и C_B , определяемые условиями

$$[a] = \frac{C_A/M_A}{C_A/M_A + C_B/M_B} \text{ и } [b] = \frac{C_B/M_B}{C_A/M_A + C_B/M_B}$$

где M_A и M_B — молекулярные веса компонентов А и В. Тогда выражение (4) запишется в более удобной форме

$$\frac{M_A}{M_B} \frac{1}{\gamma} r_B - r_A = \beta \left(\frac{M_A}{M_B} - \frac{1}{\gamma} \right) \quad (5)$$

Здесь $\gamma = \frac{dC_B}{dC_A}$ и $\beta = \frac{C_B}{C_A}$.

Для высоких степеней конверсии ψ в интегральном виде уравнение Майо — Льюиса запишется так ^{1,3}:

$$\begin{aligned} \log([a]_t/[a]_{t=0}) &= \frac{r_A}{1-r_A} \log \left(\frac{[a]}{[b]} \right) \Big|_{t=0} \cdot \left(\frac{[b]}{[a]} \right) \Big|_t - \\ &- \frac{1-r_A r_B}{(1-r_A)(1-r_B)} \log \frac{(r_B-1) \left(\frac{[b]}{[a]} \right) \Big|_t - r_A + 1}{(r_B-1) \left(\frac{[b]}{[a]} \right) \Big|_{t=0} - r_A + 1} \end{aligned} \quad (6)$$

При выводе (6) предполагалось $r_A = \text{const}$ и $r_B = \text{const}$. Учитывая, что $\frac{[a]}{[b]} = F(t)$, можно сделать вывод, что состав сополимера изменяется по мере увеличения ψ и в общем случае ($r_A \neq r_B$) в образце появляется неоднородность по составу, обусловленная изменением $[a]/[b]$ в процессе сополимеризации.

Имея данные по составу сополимера и субстрата для фиксированных ψ , можно определить константы сополимеризации либо по уравнениям (4,5) для $\psi < 0,05$ либо по уравнению (6) для $\psi > 0,1$.

Однако зачастую перед экспериментаторами стоит несколько видоизмененная задача — по известным $[a]_t$, $[b]_t$, $[A]_t$, $[B]_t$, r_A и r_B необходимо получить информацию о композиционной неоднородности для различных ψ . В наиболее общем виде эта задача решена Скейстом ²⁰.

Введем обозначения

$$f_A = \frac{[a]}{[a] + [b]}, \quad f_B = \frac{[b]}{[a] + [b]},$$

$$F_A = \frac{[A]}{[A] + [B]}, \quad F_B = \frac{[B]}{[A] + [B]}.$$

Из условия неизменности общего содержания мономерных звеньев А в субстрате и сополимере в процессе сополимеризации следует

$$f_A \{[a] + [b]\} + F_A \{d[a] + d[b]\} = \{[a] + d[a] + [b] + d[b]\} (f_A + d f_A) \quad (7)$$

и после интегрирования

$$\log \frac{[a] + [b]}{[a]|_{t=0} + [b]|_{t=0}} = \int_{f_A|_{t=0}}^{f_A} \frac{d f_A}{F_A - f_A} \quad (8)$$

где

$$f_A|_{t=0} = \frac{[a]|_{t=0}}{[a]|_{t=0} + [b]|_{t=0}}$$

По известному f_A , r_A и r_B можно определить из уравнения (4) F_A и затем по (8) состав и весовые доли отдельных фракций²¹.

б. «Особые» системы

В своем последнем обзоре²² Майо отмечает, что не следует ожидать применимости уравнений (4—6) ко всем сополимеризующимся системам. В литературе нет четко сформулированных признаков применимости к изучаемой системе уравнений Майо—Льюиса, хотя этот вопрос зачастую является решающим при изучении сополимеризации. В то же время, знания зависимостей среднего состава сополимера от $\left(\frac{[a]}{[b]}\right)_{t=0}$, как правило, не дает возможности однозначно установить, подчиняется ли система уравнениям (4—6), и вот почему: 1) велика относительная неопределенность в положении точек на диаграммах $\frac{[A]}{[B]} - \frac{[a]}{[b]}$ или $\frac{dC_A}{dC_B} - \frac{C_A}{C_B}$, так как точность в определении $\alpha_A \leq 1\%$, в то же время $0 \leq \frac{dC_A}{dC_A + dC_B} \leq 1$ $0 \leq \alpha_A \leq 1$; 2) даже в простейших случаях сополимеризации неизвестными являются 2 параметра — r_A и r_B , и положение экспериментальных точек на диаграмме $\frac{dC_A}{dC_B} - \frac{C_A}{C_B}$ с учетом ошибки эксперимента может быть описано несколькими комбинациями r_A и r_B ^{23—25}.

Для суждения об особенностях процесса сополимеризации нам представляется более правильным изучение зависимостей $\beta \left(\frac{M_A}{M_B} - \frac{1}{\gamma} \right)$ от β^2/γ (5) для различных составов субстрата при вариации ψ , а не анализ диаграмм $\frac{[A]}{[B]} - \frac{[a]}{[b]}$ с последующей попыткой описать процесс сополимеризации с помощью комбинаций r_A и r_B . Для «классических» систем зависимость $\beta \left(\frac{M_A}{M_B} - \frac{1}{\gamma} \right)$ от β^2/γ прямолинейна, отрезок, отсекаемый по оси ординат, равен $(-r_A)$, тангенс угла наклона прямой равен $\frac{M_A}{M_B} r_B$. Нелинейность за-

висимости $\beta \left(\frac{M_A}{M_B} - \frac{1}{\gamma} \right)$ от β^2/γ при условии $\frac{[A]}{[B]} = \frac{[A]}{[B]}(t) \left(\frac{[a]}{[b]} \right) \Big|_{t=0} = \text{const}$ свидетельствует об изменении относительной реакционной способности сомономеров с изменением ψ , в то же время нелинейность $\beta \left(\frac{M_A}{M_B} - \frac{1}{\gamma} \right)$ от β^2/γ для различных $\left(\frac{[a]}{[b]} \right) \Big|_{t=0}$ будет свидетельствовать о зависимости реакционной способности сомономеров от состава субстрата.

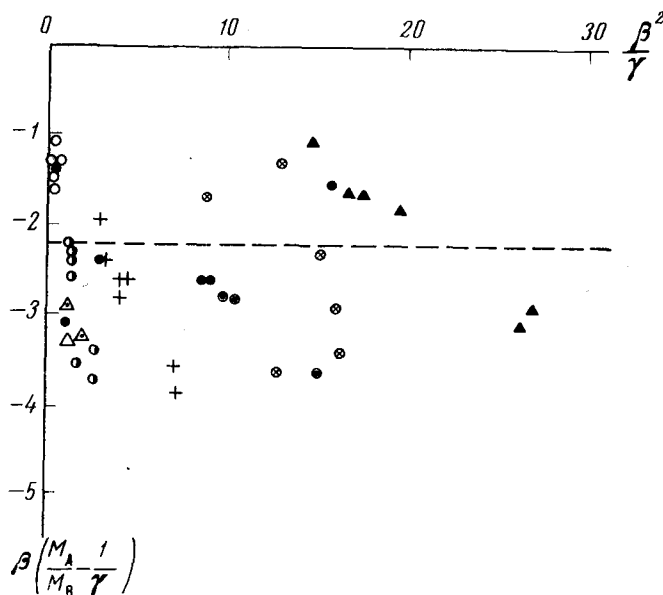


Рис. 1. Зависимость $\beta \left(\frac{M_A}{M_B} - \frac{1}{\gamma} \right)$ от $\frac{\beta^2}{\gamma}$ для системы акриламид (Аа) — малеиновая кислота (Мк). Сополимеризация в 5%-ном водном растворе при 70°, экспериментальные точки для различных ψ и $\left(\frac{[a]}{[b]} \right) \Big|_{t=0}$.

На рис. 1 приведена зависимость $\beta \left(\frac{M_A}{M_B} - \frac{1}{\gamma} \right)$ от β^2/γ для «особой» системы акриламид (Аа) — малеиновая кислота (Мк)²⁶, причем нелинейность зависимостей $\beta \left(\frac{M_A}{M_B} - \frac{1}{\gamma} \right)$ от β^2/γ для системы Аа — Мк обуславливается изменениями ψ и $\left(\frac{[a]}{[b]} \right) \Big|_{t=0}$.

Неприложимость к системе уравнений Майо — Льюиса может быть обусловлена невыполнением хотя бы одного из 6 условий, сформулированных при выводе соотношений (4—6). Особенно важно выполнение условий 2, 4, 6; в то же время выполнение условия 5 для некоторых систем необязательно²⁷, а условие 3 выполняется при синтезе высокополимеров автоматически^{1,3,5}.

В общем случае сополимеризации $r_A = r_A \left\{ \left(\frac{[a]}{[b]} \right) \Big|_{t=0}, t \right\}$ и $r_B = r_B \left\{ \left(\frac{[a]}{[b]} \right) \Big|_{t=0}, t \right\}$ и в этом случае нельзя ожидать применимости к системе уравнений типа (4—6). В литературе описан ряд возможных причин отклонения процесса сополимеризации от правила Майо — Льюиса:

1. Зависимость реакционной способности сомономеров от характера звеньев, предшествующих концевому^{28—31}. Следует помнить, что, так как «с ошибками эксперимента часто связаны расхождения аналогичного порядка, то только достаточно большие влияния предпоследнего звена были установлены в системах, легко поддающихся анализу, и обычно только для одного из двух типов рассматриваемых радикалов»²².

2. Появление фазовой гетерогенности в системе (выпадение сополимера в осадок, эмульсионная и суспензионная сополимеризация)^{2, 32, 33}.

3. Возникновение в системе деполимеризационного процесса^{34—38}.

4. Протекание в системе реакций передачи цепи, сопровождающихся разрывом^{39—41}.

5. Зависимость относительной реакционной способности сомономеров с ионогенными группами от ионной силы раствора^{19, 42—45}. Именно последнее имеет место в системе акриламид — малеиновая кислота, и ниже мы рассмотрим эту систему подробнее как очень наглядный пример «аномальной» сополимеризации.

III. ИНТЕГРАЛЬНЫЕ И ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНЫЕ КРИВЫЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ПО СОСТАВУ

Важные сведения о процессе сополимеризации могут быть получены из анализа интегральных и дифференциальных кривых распределения по составу (ИКРС и ДКРС) при вариации Ψ и $\left(\frac{[a]}{[b]} \right) \Big|_{t=0}$. Роль ИКРС и

ДКРС значительно возрастает при анализе «особых» систем, когда помимо количественного описания неоднородности по составу необходимо сделать суждения о причинах «аномальности». Ввиду важности вопроса и недостаточной освещенности его в литературе³, остановимся подробнее на методике построения экспериментальных и теоретических ИКРС и ДКРС. Здесь и в дальнейшем считаем n достаточно большим и поэтому при расчете теоретических ИКРС учитываем лишь вклад за счет к. н. с. (пренебрегая м. н. с.). Для построения ДКРС можно воспользоваться уравнением (8), и, взяв соответствующий интеграл в явном виде (как это делается в работе⁴⁷) или же произведя графическое интегрирование, перейти к молярной ДКРС. В качестве примера на рис. 2 приведены ДКРС ряда модельных систем (расчет произведен Изюмниковым и Вырским⁴⁸). Интересно отметить, что ДКРС имеют вид вогнутого мениска для случая $r_A < 0,5$ (r_B — любое) или $r_A < 0,5$ (r_A — любое), если же $r_A > 0,5$ и $r_B > 0,5$, то ДКРС проходит через начало координат^{21, 50}. Как видно из рис. 2, различие в ДКРС для двух моделей — «концевой» и «предконцевой» довольно значительно и поэтому построение экспериментальных ДКРС может помочь установить, какая из моделей является правильной.

Для получения весовых функций распределения по составу удобно воспользоваться уравнением (5) и по аналогии с предыдущим перейти к нахождению ДКРС. Зачастую наиболее выгодной оказывается следующая процедура построения ИКРС и ДКРС (одно из преимуществ — вна-

чале строится ИКРС и затем легко осуществляется переход к ДКРС, в то время как обратный переход от ДКРС и ИКРС сложнее). Пусть в общем случае уравнение сополимеризации «особой» системы имеет вид:

$$dC_B = f_1(C_A|_{t=0}, C_B|_{t=0}, dC_A, r_A, r_B, r'_A, r'_B, r''_A, r''_B, \dots) \quad (9)$$

или в молярных соотношениях:

$$[B] = f_2([a]|_{t=0}, [b]|_{t=0}, [A], r_A, r_B, r'_A, r'_B, r''_A, r''_B, \dots) \quad (10)$$

Задаваясь определенными значениями dC_A или $[b]$ по уравнениям (9, 10), вычисляют dC_B или $[B]$, затем рассчитывается средний состав сополимера и подсчитывается вес фракции $(dC_A + dC_B)$ или число молей полимеризационного инкремента. Располагая фракции в порядке возрастания

$$\left(\frac{dC_A}{dC_A + dC_B} \right) \Big|_{\psi-d\psi}^{\psi} \text{ или } \frac{[A]}{[A] + [B]} \Big|_{\psi_1-d\psi_1}^{\psi_1}, \quad \text{вводят интегральную весовую}$$

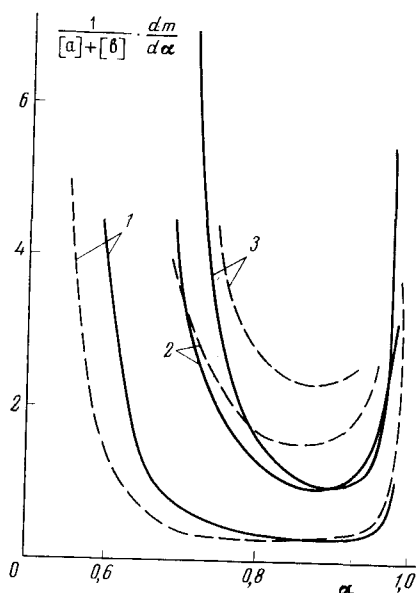
долю:

$$y_i = \sum_{k=1}^i (dC_A + dC_B)_k / (C_A + C_B)|_{t=0}$$

или

$$y'_i = \sum_{k=1}^i d([a] + d[b])_k / ([a] + [b])|_{t=0}$$

Рис. 2. ДКРС в случае «концевой» (пунктир) и предконцевой (сплошная линия) моделей. 1 — стирол — малеиновый ангидрид: $r_A = 0,023$, $r_B = 0,29$ ⁴⁹ и $r_A = 0,17$, $r'_A = 0,063$, $r_B = r'_B = 0$ ⁴⁸; 2 — стирол — цитраконовый ангидрид: $r_A = 0,135$, $r_B = 0,015$ и $r_A = 0,07$, $r'_A = 0,25$, $r_B = r'_B = 0,015$ ⁴⁸; 3 — стирол — фумаронитрил: $r_A = 0,2$, $r_B = 0$ ⁴⁹ и $r_A = 0,072$, $r'_A = 1,0$, $r_B = r'_B = 0$ ⁴⁸



причем $y_p = 1$ и $y_{p'} = 1$ (p и p' — количество фракций). После этого строится ИКРС в координатах:

$$y_i - \left(\frac{dC_A}{dC_A + dC_B} \right)_i \text{ или } y'_i - \left(\frac{[A]}{[A] + [B]} \right)_i.$$

Достаточная точность в построении ИКРС обеспечивается, если

$$\frac{(dC_A + dC_B)_k}{(C_A + C_B)|_{\psi=0}} \leq 0,001$$

при $\psi \leq 0,8$, однако при не очень больших различиях в значениях r_A и r_B необходимая точность в построении ИКРС достигается и при

$$\frac{(dC_A + dC_B)_k}{(C_A + C_B)|_{\psi=0}} \leq 0,01.$$

На рис. 2 и 4, б приведен ряд ИКРС для «классической» системы при некоторых значениях ψ , r_A и r_B , причем ИКРС построены по описанной схеме.

Экспериментальные ИКРС можно построить двумя методами. В первом случае ИКРС получаются непосредственно из анализа кинетики сополимеризации, во втором случае — необходимые данные получаются

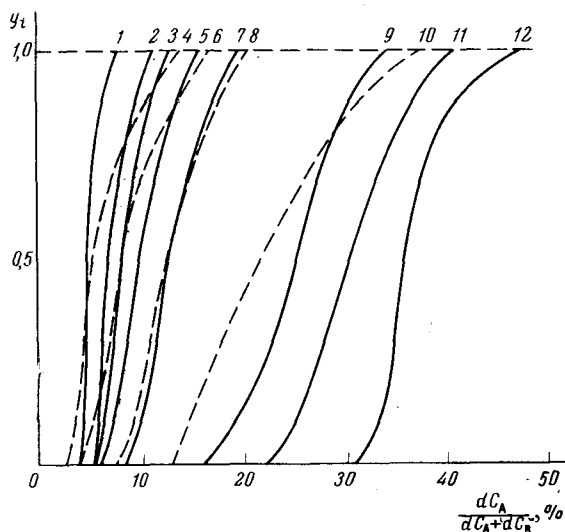


Рис. 3. Интегральные кривые распределения по составу²⁶. Составы субстрата: акриламид — Na — малеинат: 1—4:1, $\psi=0,44$; 4—4:1, $\psi=0,82$. Акриламид — малеиновая кислота: 2—9:1, $\psi=0,59$; 3—4:1, $\psi=0,74$; 5—3:1, $\psi=0,40$; 6—4:1, $\psi=0,85$; 7—3:2, $\psi=0,36$; 8—3:2, $\psi=0,71$; 9—1:1, $\psi=0,35$; 10—1:1, $\psi=0,43$; 11—2:3, $\psi=0,34$; 12—3:7, $\psi=0,28$
 ψ — конверсия по акриламиду

из анализа состава фракций. В первом варианте кривые $C_A(t)$ и $C_B(t)$ разбиваются на 30—50 участков, для каждого участка вычисляется интегральная весовая доля и состав сополимера^{50, 51}.

На рис. 3 и 4 приведены экспериментальные кинетические кривые и построенные по этим данным кривые распределения по составу.

Для построения ИКРС по данным фракционирования желательно иметь ~20 и более фракций. Фракции располагаются по возрастанию содержания одного из компонентов, вычисляются интегральные весовые доли фракций и затем строятся ИКРС и ДКРС^{26, 52–55}. В работах^{56–59} приведены экспериментальные ИКРС и ДКРС, полученные для сополимеров метилметакрилата метакриловой кислоты

при малых ψ , причем в некоторых случаях для изменения активности кислотных звеньев в систему добавляли ионизирующий растворитель — диметилформамид.

При фракционировании сополимеров очень существенно правильно подобрать систему растворитель — осадитель, так как процесс фракционирования в общем случае осуществляется как по молекулярному весу, так и по составу^{52–55, 60}. В некоторых случаях наиболее эффективным оказывается использование двух- и даже трехкомпонентных растворителей и осадителей^{52, 57}. Основные теоретические закономерности фракционирования сополимеров развиты в работах Фукса⁵², Литмановича, Кудрявцевой, Топчиева и Штерна^{53–55, 61}. Согласно⁶¹, объемные доли макромолекул со степенью полимеризации n и составом $\alpha = \frac{[A]}{[A] + [B]}$

в растворе и осадке $v_{n,\alpha}$ и $v'_{n,\alpha}$ связаны соотношением:

$$\frac{v'_{n,\alpha}}{v_{n,\alpha}} = \exp [n(\sigma - \lambda\alpha)] \quad (11)$$

где σ и λ — константы, зависящие от энергетических и энтропийных параметров взаимодействия в системе полимер — растворитель — осадитель.

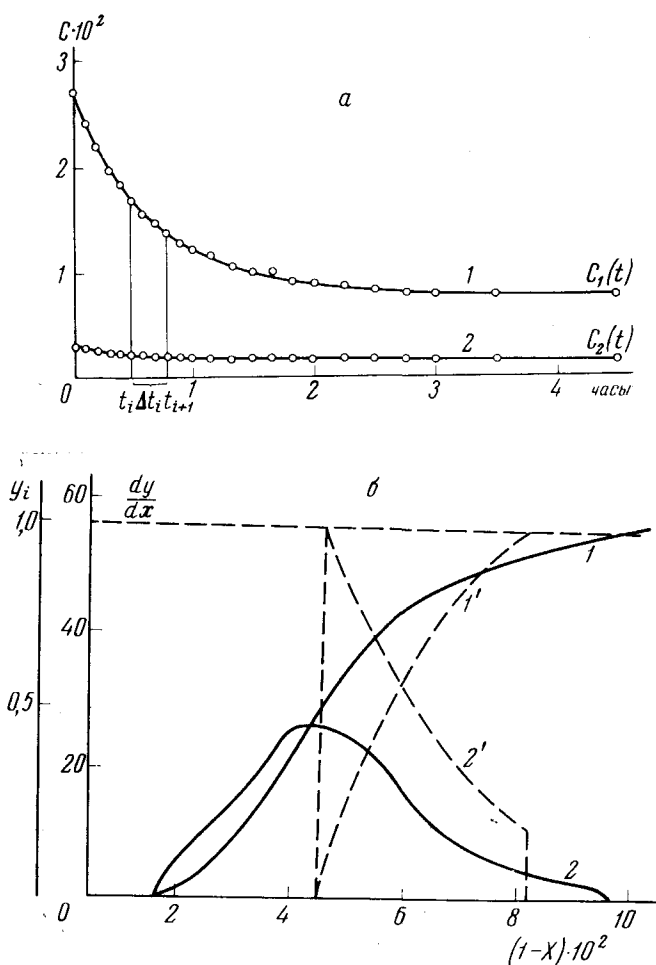


Рис. 4. а — Кривые расхода сомономеров в 3%-ном водном растворе акриламида (1) и малеиновой кислоты (2) (9:1) при 70°, б — Интегральная (1) и дифференциальная (2) кривые неоднородности по составу для $\psi=0,67$; 1' и 2' — расчетные кривые, полученные методом Скейста для $r_A=2,2$, $r_B=0$; x — весовая концентрация акриламида в сополимере

Используя (11), можно получить функции распределения по составу и молекулярному весу для k -й фракции:

$$w_{n,\alpha}^{(k)} = w_{n,\alpha}^{(k-1)} \frac{1}{1+P} \quad (12)$$

$$w_n^{(k)} = \int_0^1 w_{n,\alpha}^{(k)} dn = \int_0^1 w_{n,\alpha}^{(k-1)} \frac{d\alpha}{1+P} \quad (13)$$

$$w_\alpha^{(k)} = \int_0^\infty w_{n,\alpha}^{(k)} dn = \int_0^\infty w_{n,\alpha}^{(k-1)} \frac{dn}{1+P} \quad (14)$$

$$P = \frac{1}{R_k} \exp[-n(\sigma_k + \lambda_k \alpha)]$$

Здесь $w_{n,\alpha}^{(k-1)}$ — функция распределения по n и α оставшегося в растворе сополимера после выделения $(k-1)$ -ой фракции.

Параметры σ_k , λ_k и R_k находятся из системы уравнений

$$\left. \begin{aligned} w^{(k)} &= \int_0^\infty w_n^{(k)} dn = \int_0^\infty dn \int_0^1 w_{n,\alpha}^{(k-1)} \frac{d\alpha}{1+p} \\ \bar{n}_B^{(k)} &= \frac{1}{w^{(k)}} \int_0^\infty n dn \int_0^1 w_{n,\alpha}^{(k-1)} \frac{d\alpha}{1+p} \\ \bar{\alpha}^{(k)} &= \frac{1}{w^{(k)}} \int_0^1 \alpha d\alpha \int_0^\infty w_{n,\alpha}^{(k-1)} \frac{dn}{1+p} \end{aligned} \right\} \quad (15)$$

Здесь $w^{(k)}$, $\bar{n}_B^{(k)}$ и $\bar{\alpha}^{(k)}$ — вес, средневесовая степень полимеризации и средний состав k -й фракции, причем эти величины могут быть определены экспериментально. Таким образом, зная функции распределения по n и α в исходном образце и найдя $w^{(k)}$, $\bar{n}_B^{(k)}$, $\bar{\alpha}^{(k)}$, можно рассчитать функции распределения по n и α для фракций. Считая распределения по n и α в исходном образце независимыми, т. е.:

$$w_{n,\alpha}^0 = w_n^0 \cdot w_\alpha^0 \quad (16)$$

и приняв $r_A=0,52$, $r_B=0,46$, $\bar{n}=10^3$ и $\psi=1$, Кудрявцева и Литманович⁶¹ оценивают возможности последовательного, перекрестного и ступенчатого фракционирования сополимеров⁶². Образец подвергается математическому фракционированию на 16 фракций по следующей схеме: вначале получают четыре одинаковые по весу фракции (a, b, c, d), затем каждая из них, в свою очередь, разбивается на 4 равные по весу фракции. Приняв $R_k=10^{-3}$ и $\lambda_k=0,02$, на электронной счетной машине М-20 вычисляли $w_n^{(k)}$ и $w_\alpha^{(k)}$, считая применимым к системе соотношение (16). На рис. 5 приведены расчетные кривые распределения по составу для всех 16 фракций. Интересно отметить перекрытие ДКРС и парадоксальный на первый взгляд факт — неоднородность по составу некоторых фракций ($3d, 4a, 4b, 4c, 4d$) больше, чем у исходного образца. На рис. 6 приведены дифференциальные распределения по составу для двух случаев фракционирования. На основании этих данных Литманович и Кудрявцева делают вывод о предпочтительности перекрестного фракционирования по сравнению с последовательным и ступенчатым фракционированием.

С увеличением различий в физико-химических показателях (полярность, химический состав, микроструктура и др.) гомополимерных компонентов эффективность фракционирования возрастает. В случае статистических сополимеров метилметакрилата с метакриловой кислотой, для которых характерно сильное различие в свойствах гомополимерных компонентов, хорошие результаты получаются и с помощью последовательного фракционирования⁵⁶⁻⁵⁹. С увеличением числа фракций и количества этапов ступенчатого фракционирования эффективность фракционирования возрастает⁶².

На рис. 3 приведены ИКРС для ряда сополимеров акриламида — малеиновой кислоты; число анализируемых фракций для каждого образца было не менее 38²⁶. В этом случае достаточно эффективное фракционирование достигалось частично и за счет того, что конформация и

термодинамическая устойчивость макромолекул в растворе существенно зависят от концентрации ионогенных кислотных групп в макромолекуле (подчеркиваем, что фракционированию подвергалась полиэлектролитная система). В связи с этим представляется интересным оценить эффективность фракционирования по составу в зависимости от ионной силы в растворе, однако экспериментального материала в этой области пока слишком мало для окончательных суждений.

Уже отмечалось, что сополимеризацию «особых» систем наиболее удобно анализировать с помощью ИКРС и ДКРС. Остановимся несколько

подробнее на конкретных «аномальных» системах. В случае влияния на относительную реакционную способность характера одного, двух и трех последних звеньев растущей цепи необходимо введение соответственно двух, четырех и восьми вероятностей присоединения звеньев А и В. В работе⁶³ показано, что исследо-

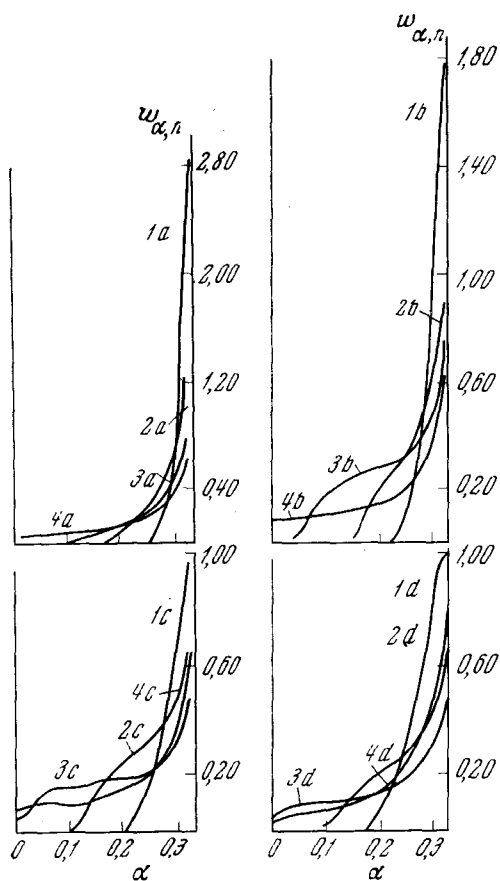


Рис. 5. Неоднородность по составу фракций сополимера

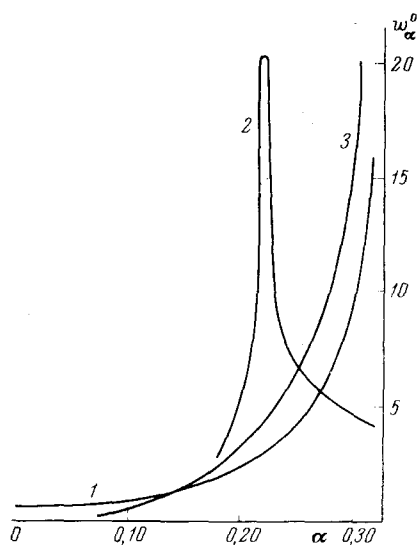


Рис. 6. ДКРС исходного сополимера: заданная (1) и построенная по данным разветвленного (2) и перекрестного (3) фракционирования

дование среднего состава сополимеров не позволяет однозначно установить, имеет место влияние предконцевых звеньев или нет. В то же время, как уже упоминалось в работе Вырского и Изюмникова⁴⁸, показано, что ИКРС и ДКРС являются достаточно чувствительными характеристиками для оценки, какая из моделей (концевая или предконцевая) является предпочтительной.

На рис. 7 приведены ИКРС для сополимеров акриламида малеиновой кислоты, причем полное несоответствие экспериментальных и теоретических ИКРС, далеко выходящее за возможные пределы ошибок, свидетельствуют о неприменимости к этой системе уравнения Майо — Льюиса.

са⁶⁴. Это может быть объяснено неизоинностью процесса сополимеризации, так как ионная сила различна для разных составов субстрата, и, кроме того, эффективная константа диссоциации M_k может изменяться

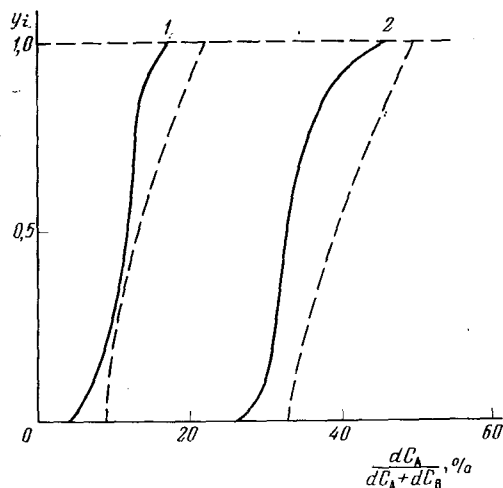


Рис. 7. Теоретические (пунктир) и экспериментальные (сплошные линии) ИКРС. Состав субстрата акриламид — малеиновая кислота 1 — 4:1, $\psi_A = 0,56$; 2 — 2:3, $\psi_A = 0,04$, ψ_A — конверсия по акриламиду.

в ходе процесса сополимеризации^{65–67}. Для иллюстрации влияния ионной силы раствора на характер ИКРС на рис. 8 и 9 приведены ИКРС для систем при различных рН и концентрациях сомономеров. Эти данные подтверждают выводы о влиянии эффективной константы диссоциации M_k на относительную активность, присоединения ее к макрорадикалу с концевым звеном Аа. Как и в работах^{26, 48, 64}, при появлении «аномальности» в сополимеризующейся системе следует ожидать относительного увеличения неоднородности по составу по сравнению с «классическими» системами. Большой размытости ИКРС и ДКРС можно ожидать и при учете влияния м. н. с., причем с уменьшением молекулярного веса сополимеров вклад м. н. с. в общую неоднородность по составу должен возрастать⁵³. Принципиально м. н. с. можно оценить, проанализировав ИКРС при фиксированных $\frac{[a]}{[b]}$ и ψ варьируя n (в простейшем случае изменяя концентрацию инициатора в сополимеризующейся системе), однако подобный подход требует

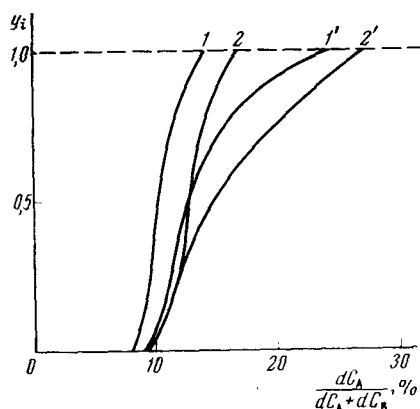


Рис. 8. ИКРС с добавкой H_3PO_4 и без нее²⁶. Составы субстрата акриламид — малеиновая кислота: для кривых 1 — ($\psi = 0,60$) и 1' — ($\psi = 0,56$) — 7:3, для кривых 2 — ($\psi = 0,50$) и 2' — ($\psi = 0,39$) — 1:1; 1 и 2 с добавкой H_3PO_4 при рН 1,4; 1' и 2' без добавки H_3PO_4 (1' — при рН 1,64, 2' — при рН 1,50)

с учетом влияния ионной силы раствора на характер ИКРС на рис. 8 и 9 приведены ИКРС для систем при различных рН и концентрациях сомономеров. Эти данные подтверждают выводы о влиянии эффективной константы диссоциации M_k на относительную активность, присоединения ее к макрорадикалу с концевым звеном Аа. Как и в работах^{26, 48, 64}, при появлении «аномальности» в сополимеризующейся системе следует ожидать относительного увеличения неоднородности по составу по сравнению с «классическими» системами. Большой размытости ИКРС и ДКРС можно ожидать и при учете влияния м. н. с., причем с уменьшением молекулярного веса сополимеров вклад м. н. с. в общую неоднородность по составу должен возрастать⁵³. Принципиально м. н. с. можно оценить, проанализировав ИКРС при фиксированных $\frac{[a]}{[b]}$ и ψ варьируя n (в простейшем случае изменяя концентрацию инициатора в сополимеризующейся системе), однако подобный подход требует

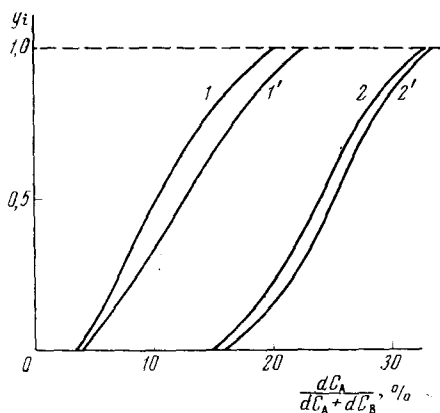


Рис. 9. ИКР для 5%-ных растворов при рН 1,58 (1 и 1') и 10%-ных растворов при рН 1,42 (2 и 2')²⁶. Состав субстрата акриламид — малеиновая кислота (65:35); 1 — ($\psi = 0,60$) и 2 — ($\psi = 0,33$) по данным полярографического анализа; 1' — ($\psi = 0,71$) и 2' — ($\psi = 0,71$) по данным фракционирования

столь высокой точности в построении ИКРС, которая пока еще недостижима.

Оценку величины м. н. с. можно произвести и из анализа структуры макромолекул, полученных с помощью метода «дозировок»⁶⁸⁻⁷¹.

IV. АНАЛИЗ ХИМИЧЕСКОЙ СТРУКТУРЫ СОПОЛИМЕРОВ

Используя принцип обратимости², можно показать, что необходимые сведения о процессе можно получить не только из сопоставления параметров сополимеризации, но и из анализа «сформованных» макромолекул. В обзоре Кантова⁷² анализируются возможности изучения химической структуры сополимеров; нас же будут интересовать вопросы о связи м. н. с. с химической структурой макромолекул. Химическая структура может считаться известной, если определены вероятности различных последовательностей из мономерных звеньев А и В, причем различие в стереохимических конфигурациях внутри последовательностей учитываться не будет. Согласно^{73, 74}:

$$w_{AA} = \frac{r_A [a]}{r_A [a] + [b]} \quad \text{и} \quad w_{BB} = \frac{r_B [b]}{r_B [b] + [a]},$$

тогда вероятность возникновения блоков из n звеньев мономера А:

$$P_A(n) = w_{AA}^{n-1} (1 - w_{AA})$$

и доля звеньев А в блоках из n звеньев равна:

$$F_A(n) = \frac{n P_1(n)}{\sum_{n=1}^{\infty} n P_1(n)} = \frac{n w_{AA}^{(n-1)}}{\sum_{n=1}^{\infty} n w_{AA}^{(n-1)}} \quad (17)$$

После простых преобразований:

$$F_A(n) = n (1 - w_{AA})^2 w_{AA}^{(n-1)} \quad (18)$$

Аналогично:

$$F_B(n) = n (1 - w_{BB})^2 w_{BB}^{(n-1)} \quad (19)$$

причем из условия нормировки:

$$\sum_{n=1}^{\infty} F_A(n) = \sum_{n=1}^{\infty} F_B(n) = 1$$

Оценивая вероятности образования различных триад, можно показать, что

$$\left. \begin{aligned} F_{AAA} &= w_{AA}^2; F_{BBB} = w_{BB}^2; F_{AAB} + F_{BAB} = 2w_{AA}(1 - w_{AA}) \\ F_{BBA} + F_{AAB} &= 2w_{BB}(1 - w_{BB}); F_{ABA} = (1 - w_{BB})^2 \\ F_{BAB} &= (1 - w_{AA})^2; F_{AAA} + F_{BAA} + F_{AAB} + F_{BAB} = 1 \end{aligned} \right\} \quad (20)$$

Аналогичным образом можно перейти к подсчету вероятностей более сложных сочетаний из звеньев А и В.

Для получения прямой информации о химической структуре макромолекул сополимеров может быть использован ряд спектроскопических

или радиоспектроскопических (ядерный магнитный резонанс), а также химических методов — см. обзоры⁷⁵⁻⁷⁷.

Однако даже применение наиболее совершенных из этих методов, например ЯМР, не дает пока необходимой точности для надежных оценок м. н. с. и к. н. с.⁷⁸⁻⁸⁰.

Уже по причинам принципиального характера не годятся для определений композиционной неоднородности такие методы, как рентгеноструктурный анализ, дифференциальный термический анализ⁸¹, электрические и механические методы изучения полимеров в массе⁸². Дело в том, что эти методы «чувствуют» поведение относительно больших участков цепей; поэтому они могут, например, отличить блок- или привитой сополимер от статистического (если блоки или ветви достаточно велики), но у статистических полимеров могут, в той или иной мере, «почувствовать» лишь *средний* состав.

В равной мере сказанное относится и к тем оптическим методам, которые фиксируют одну какую-нибудь характеристику — например, оптическую плотность⁸³, показатель преломления и т. д.

Ситуация существенно меняется, однако, если в такого рода измерениях удастся ввести некоторый второй («фракционирующий» см.²) параметр и (или) сделать один из компонентов сополимера «невидимым».

Принцип «невидимок» впервые был применен в методе светорассеяния. Основные теоретические положения и имеющиеся экспериментальные результаты, полученные этим методом, изложены в обзорах Бенуа⁸⁴ и Эскина⁸⁵.

Как показано в работах⁸⁶⁻⁸⁸, получаемый с помощью обычных экстраполяций молекулярный вес сополимера $M_{\text{каж}}$ является функцией истинного средневесового молекулярного веса \bar{M}_B и статистических параметров P и Q , которые характеризуют полидисперсность и композиционную неоднородность сополимерного образца

$$M_{\text{каж.}} = \bar{M}_B + \frac{(2v_A - v_B)}{v} P + \left(\frac{v_A - v_B}{v} \right)^2 Q \quad (21)$$

Здесь

$$P = \sum_i \sum_j \gamma_{ij} M_{ij} \delta x_{ij} = \frac{1}{2} [(1 - \bar{x})(\bar{M}_B - \bar{M}_B^A) - \bar{x}(\bar{M}_B - \bar{M}_B^B)] \quad (22)$$

$$Q = \sum_i \sum_j \gamma_{ij} M_{ij} \delta x_{ij}^2 = \bar{x}(1 - \bar{x})(\bar{M}_B^A + \bar{M}_B^B - \bar{M}_B) \quad (23)$$

где γ_{ij} — относительная доля макромолекул, имеющих $\delta x_{ij} = x_{ij} - \bar{x}$, \bar{M}_B^A и \bar{M}_B^B — истинные средневесовые молекулярные веса гипотетических последовательностей или блоков (в блок-сополимерах) компонентов А и В, инкременты показателей преломления для которых соответственно v_A и v_B , \bar{x} — средневесовое содержание компонента А в сополимере.

Суммирование в выражениях (22, 23) проводится по двум индексам с учетом того, что в общем случае предполагается различие по составу внутри ансамблей макромолекул с одинаковым молекулярным весом и различие по молекулярному весу внутри макромолекул с одинаковым химическим составом.

Можно показать, что:

$$-\bar{x}\bar{M}_B \leq P \leq (1 - \bar{x})\bar{M}_B \\ 0 \leq Q \leq [1 - \bar{x}(1 - \bar{x})]\bar{M}_B$$

Естественно, что P и Q имеют максимальные значения для смеси гомополимеров. Параметр P характеризует изменение композиции сополимерной системы с изменением молекулярного веса, а Q — композиционную дисперсию образца и зависит от молекулярно-веса распределения внутри образца.

В работах^{89–95} теоретические зависимости (21–23) были проверены на ряде модельных систем (статистические, блок-, привитые сополимеры, смеси гомополимеров) и было установлено, что данные по \bar{M}_B , \bar{M}_B^A и \bar{M}_B^B , полученные при измерениях светорассеяния, являются вполне надежными и теоретически обоснованными. Достаточно убедительные данные для блок-сополимеров получаются в методе светорассеяния и по средне-квадратичным радиусам инерции макромолекулы и компонентов A и B ⁹⁶.

В то же время получение детальной и даже реальной информации об н. с. с помощью данных по светорассеянию принципиально возможно далеко не для всех сополимерных систем, к тому же надежность данных об н. с. во многих случаях невелика.

Причин, обуславливающих это, несколько: 1) метод светорассеяния дает надежные результаты для систем с $\bar{M}_B > 10^4$; 2) для получения данных по P и Q необходимо, как минимум, 3 растворителя, существенно (не менее 0,05) различающихся между собой по показателю преломления. Эти растворители должны быть общими для гомополимерных компонентов. Это необходимое условие существенно осложняет анализ сополимеров и делает практически невозможным (с помощью метода светорассеяния) получение данных об н. с. для систем, где один из компонентов гидрофобен, другой — гидрофил; 3) различие в показателях преломления гомополимерных компонентов должно быть более 0,05; 4) параметры P и Q зависят от молекулярно-веса распределения внутри образца и поэтому не являются однозначными характеристиками н. с.; 5) данные по P и Q можно получить лишь для сополимеров определенного состава $\left(\frac{[A]}{[B]} < 10 \text{ при } [A] > [B] \text{ и } \frac{[A]}{[B]} > 0,1 \text{ при } [A] < [B]\right)$;

6) точность определения P и Q для многих систем недостаточна и это, по-видимому, обуславливает аномально высокие значения для Q в некоторых системах. Так, по данным Барановской, Литмановича, Протасова и Эскина⁹⁷ для статистических сополимеров стирол — метилметакрилат

лат ($r_A = 0,46$, $r_B = 0,52$) для $\frac{[a]}{[b]} \sim \frac{1}{3}$ $\psi = 0,7$, $Q/Q_{\max} \approx 0,4$, что более чем

на порядок выше расчетных Q/Q_{\max} по методу Скейста. Принималось $Q_{\max} = [I - X(I - X)] \bar{M}_{IB}$, т. е. экстремальное значение характерно для смеси гомополимеров. Такое резкое несоответствие расчетных и экспериментальных значений Q/Q_{\max} не может быть отнесено за счет м. н. с., так как изученная авторами система была достаточно высокомолекулярной. В несколько более поздней работе для близкой сополимерной системы стирол — бутилметакрилат Эскин, Изюмников, Рогожина и Вырский⁹⁸ получают для $Q/Q_{\max} \sim 0,1$, что хотя и больше расчетных значений Q/Q_{\max} , однако в этом случае расчетные и экспериментальные величины имеют один порядок. Применение метода светорассеяния к анализу азеотропных сополимеров стирола с метилметакрилатом⁹⁹ показало, что чувствительность метода недостаточна для суждения о к. н. с. в случае малых н. с.. Выводы авторов об «аномальности» одного из 10 образцов не подтверждены данными других методов.

По мнению авторов, данные о н. с., полученные с помощью изучения светорассеяния растворов сополимеров в различных растворителях, необходимо сопоставлять с данными по прямой оценке н. с.; особенно необходима такая совместная оценка при исследовании статистических сополимеров.

Мы уже подчеркивали, что в этом случае \bar{M}_w^A и \bar{M}_w^B суть *фиктивные* величины, которые соответствуют *гипотетическим* последовательностям звеньев А и В в каждой молекуле из исследуемого ансамбля. Но даже *оптические* свойства этого «эквивалентного» сополимера могут отличаться от оптических свойств статистического сополимера: может сказаться на инкременте показателей преломления взаимодействие соседних разнотипных звеньев, изменится величина среднеквадратичной флуктуации показателя преломления и т. д.

Мы далеки от желания как-то «опорочить» метод рассеяния света применительно к анализу н. с., но хотим только подчеркнуть, что помимо чисто экспериментальных трудностей, перечисленных на стр. 2263, он имеет и некоторые принципиальные ограничения, которые для статистических сополимеров пока не преодолены.

В обзоре Херманса и Энде¹⁰⁰ обсуждаются возможности метода седиментации в градиенте плотности для оценки н. с.

К сожалению, авторы не останавливаются на вопросе о влиянии селективной сольватации на размазывание и смещение изоденсы², а этот вопрос является одним из актуальнейших при изучении сополимерных систем^{2, 4}. В работе¹⁰¹ с помощью данных по седиментации произведена приблизительная оценка неоднородности по молекулярному весу и по составу. В качестве объекта исследования был выбран статистический сополимер стирола и иодстирола. Весовое содержание иода во фракциях колебалось от 20 до 27% (среднее содержание иода в образце 24,15%), т. е. изученные образцы обладали значительной неоднородностью по составу. Существенное различие в кажущейся плотности гомополимерных компонентов способствовало эффективной оценке неоднородности по составу. Равновесная седиментация в градиенте плотности изучалась при 12°, т. е. практически в θ -точке⁴, для гарантии концентриационные эффекты исключались посредством экстраполяции к $C=0$. Показано, что использованная методика позволяет оценить ширину распределения по составу с точностью ~20%.

Следует отметить, что одной из самых трудных проблем при изучении равновесной седиментации сополимеров является разделение эффектов расширения изоденсы за счет неоднородности по составу и по молекулярному весу.

В методе Болдуина и Шутера¹⁰² учитывается различная инерционность в перестройке изоденс в поле переменного ускорения для макромолекул, различных по химическому составу и по молекулярному весу. Надо иметь в виду, что во всех случаях анализа седиментационных данных крайне трудно перейти к функциям, количественно описывающим неоднородность по составу. Как правило, необходимы не совсем оправданные допущения и большая предварительная информация о системе². Кроме того, сам седиментационный анализ применим не для всех систем — необходимо достаточное различие в плотностях и показателях преломления растворенных частиц и молекул растворителя.

По нашему мнению, существенного прогресса можно ожидать при изучении равновесной седиментации для двух типов систем.

1. Система практически однородна по молекулярному весу и существенно полидисперсна по составу. Этот случай наиболее просто реали-

зуется путем направленных полимераналогичных реакций по функциональным группам макромолекул^{71, 103, 104}. С увеличением различий в плотностях гомополимерных компонентов облегчается анализ неоднородности по составу.

2. Система практически однородна по составу (например, в случае $r_A = r_B = 0$ можно ожидать в макромолекулах строгого чередования звеньев А и В независимо от состава субстрата в случае $n \gg 1$), но фракции различаются по молекулярному весу. В этом случае возможна обычная² количественная оценка полидисперсности по молекулярному весу для сополимерных систем, в которых макромолекулы практически однородны по химическому составу.

Для описания н. с. перспективно совместное использование метода «невидимок» и скоростной седиментации, что в принципе позволяет перейти к ИКРС и ДКРС¹⁰⁵.

Дополнительные возможности в оценке полидисперсности по составу и по молекулярному весу можно ожидать при совместном использовании седиментационного и полярографического анализа¹⁰⁶. В этом случае принципиально возможно получение сведений об ИКРС и о молекулярно-весовом распределении в сополимеризующейся системе при различных ψ .

В работе Кленина, Цветкова, Черкасова¹⁰⁷ показано, что в некоторых специфических случаях об н. с. сополимеров можно судить с помощью поляризационного диффузиометра. Возможности метода проиллюстрированы на примере привитых сополимеров стирол — метилметакрилат. Авторы отмечают, что метод применим для систем, в которых изменение молекулярного веса фракций закономерно связано с изменением их химического состава. Можно отметить, что оценка н. с. статистических сополимеров с большим набором различных по составу фракций (в частности при оценке к. н. с.) сопряжена с огромными трудностями и вряд ли целесообразна при работе на поляризационном диффузиометре.

В. КОЛИЧЕСТВЕННАЯ ОЦЕНКА НЕОДНОРОДНОСТИ ПО СОСТАВУ СОПОЛИМЕРОВ

ИКРС и ДКРС являются наиболее полными характеристиками н. с. сополимеров^{2, 3} и в некоторых случаях по данным ИКРС и ДКРС можно получить информацию об особенностях реакции сополимеризации; в первую очередь это относится к «аномальным» системам. Отмечая большую перспективность сопоставления ИКРС, следует подчеркнуть и специфические трудности количественной оценки н. с. по данным ИКРС, которые обусловлены в первую очередь различием кривых по форме. Поэтому вполне оправдано для количественной оценки н. с. использование статистических характеристик, представляющих собой отношения различных моментов распределения по составу¹⁰⁸. Эти характеристики схожи с параметрами типа Шульца¹⁰⁹, которые применяют для описания полидисперсности по молекулярному весу.

Рассмотрим снова двухкомпонентную (А и В) сополимерную систему; остаточные мономеры отсутствуют. Молекулярно-весовое распределение внутри образца может быть любым, однако для исключения случайных флуктуаций по составу предполагается отсутствие в образце молекул олигомеров. Пусть образец содержит «К» фракций, различающихся между собой по составу, причем каждая фракция состоит из макромолекул одного и того же состава. Если $x_1, x_2, x_3, \dots, x_i, \dots, x_k$ — весовые содержания компонента А во фракциях и $\omega_1, \omega_2, \omega_3, \dots, \omega_i, \dots, \omega_k$ — весовые концентрации фракций в образце ($\sum_{i=1}^k \omega_i = 1$), то в этом случае можно

вычислить параметры, характеризующие усредненный состав в образце (предполагается, что ω_i и x_i известны для всех фракций). В общем случае по аналогии с q — средними молекулярными весами² можно ввести на базе весового усреднения « P — средний» состав, представляющий собой отношение моментов распределения по составу порядков P и $P-1$.

$$x_p = \frac{\bar{x}_p}{\bar{x}_{p-1}} = \frac{\int_0^1 x^p \omega(x) dx}{\int_0^1 x^{p-1} \omega(x) dx} \approx \frac{\sum_{i=1}^k x_i^p \omega_i(x)}{\sum_{i=1}^k x_i^{p-1} \omega_i(x)} \quad (24)$$

причем

$$\int_0^1 \omega(x) dx = \sum \omega_i = 1$$

Параметры вида $f = \frac{x_p}{x_q} - 1$

($f > 0$ при $P > q$), например,

$$f_1 = \sum_{i=1}^k \omega_i x_i \sum_{i=1}^k \frac{\omega_i}{x_i} - 1 \quad (25)$$

$$f_2 = \frac{\sum_{i=1}^k \omega_i x_i^2 \sum_{i=1}^k \frac{\omega_i}{x_i}}{\sum_{i=1}^k \omega_i x_i} - 1 \quad (26)$$

и др. количественно характеризуют н. с., однако использование параметра f и аналогичных ему для оценки н. с. возможно не во всех случаях. Это в первую очередь обусловлено тем, что значения f_1, f_2, f_3 существенно зависят от \bar{x}_p , кроме того должно выполняться условие $f(A) = f(B)$ или $f(x) = f(1-x)$, т. е. параметр н. с. не должен зависеть от характера компонента сополимерной системы. Естественно принять, что величина н. с. определяется лишь формой и шириной ИКРС и ДКРС и не зависит от x_p , т. е. в общем виде должно выполняться условие

$$(fx_1, x_2, x_3, \dots, x_i, \dots, x_k) = f(x_1 + x_0, x_2 + x_0, x_3 + x_0, \dots, x_i + x_0, \dots, x_k + x_0) \quad (27)$$

где $x_0 = \text{const.}$

Кроме того, искомая функция н. с. должна иметь конечные значения и при $x=0$ и $x=1$, что не выполняется для f_1, f_2 . Параметры Кантова⁷² не полностью удовлетворяют сформулированным требованиям (в частности требованию (27)). В наших обозначениях этот параметр

$$f_3(A) = \frac{\sum_{i=1}^k P_i^{(+)}(A) \Delta \alpha_i^{(+)}(A)}{\sum_{i=1}^k P_i^{(+)}(A)} + \frac{\sum_{i=1}^k P_i^{(-)}(A) \Delta \alpha_i^{(-)}(A)}{\sum_{i=1}^k P_i^{(-)}(A)} = U^{(+)}(A) + U^{(-)}(A) \quad (28)$$

$$f_4(A) = \frac{U^{(+)}(A)}{U^{(-)}(A)}$$

Здесь $P_i^{(+)}(A)$ — весовое содержание фракций в образце, имеющих $\alpha_i(A) = \bar{\alpha}_B(A) + \Delta\alpha_i(A)$, причем $\bar{\alpha}_B < \alpha_i(A)$ $P_i^{(-)}$ — весовое содержание фракций в образце, имеющих $\Delta\alpha_i(A) = \alpha_i(A) - \bar{\alpha}_B(A) > 0$.

Можно показать, что указанным требованиям отвечает параметр:

$$f_5 = (\bar{x}_2 - \bar{x}_B) x_B \quad (29)$$

где

$$\bar{x}_2 = \frac{\sum_{i=1}^k \omega_i x_i^2}{\sum_{i=1}^k \omega_i x_i} \quad \text{и} \quad \bar{x}_B = \frac{\sum_{i=1}^k \omega_i x_i}{\sum_{i=1}^k \omega_i}$$

Для иллюстрации возможностей анализа н. с. по ИКРС и ДКРС воспользуемся экспериментальными данными, полученными для системы акриламид (Аа) — малеиновая кислота (Мк) с помощью полярографического анализа²⁶.

Ввиду неспособности к гомополимеризации Мк для системы Аа — Мк $r_B = 0$. К аналогичным выводам можно прийти при использовании вместо $r_B = 0$ других разумных значений r_B в интервале $0 < r_B \leq 0,05$. Для подсчета f_5 ИКРС разбивались на 20—30 участков и для каждого участка вычисляли состав и весовую долю фракций.

При проведении относительных сопоставлений н. с. наиболее удобно оперировать параметром

$$y = \frac{f'_5}{f''_5} - 1 \quad (30)$$

где f'_5 и f''_5 — экспериментальные и теоретические f_5 , подсчитанные для одного и того же состава субстрата.

На рис. 10 приведены данные по зависимостям y от состава субстрата. Аналогичные результаты получаются и при использовании других фиксированных r_A и r_B . Как видно из рис. 10, $y > 0$ для всех y , что свидетельствует об «аномальном» характере сополимеризации в системе Аа — Мк (для «идеальной» системы $y \sim 0$). Это и понятно — процесс сополимеризации Аа — Мк является неизоонным и его нельзя описать с помощью фиксированных r_A и r_B , так как реакционная способность сомономеров изменяется по ходу процесса сополимеризации и зависит от состава субстрата.

В упомянутой уже работе⁴⁸ подсчитана дисперсия распределения по составу σ^2 (для численного усреднения) для «концевой» и «предконцевой» модельных систем (ψ — мало). На рис. 11 приведены зависимости (полученные Изюмниковым и Вырским) $(x'_0)^2 = 12 \sigma^2 \psi^2$ для различных составов субстратов. Приведенные данные свидетельствуют о том, что количественная оценка н. с. может помочь установить, какая из моделей («концевая» или «предконцевая») лучше для описания реального процесса сополимеризации. Напомним, что из данных по среднему составу образца таких выводов сделать нельзя⁶³.

Несомненно существование однозначной связи между н. с. и неоднородностью распределения последовательностей внутри макромолекулы сополимера, однако пока еще эти зависимости в аналитическом виде не

получены. Тем не менее изучение распределения последовательностей внутри макромолекулы уже сейчас может дать некоторые сведения и об н. с. сополимерного образца⁷². Можно показать, что среднечисленная

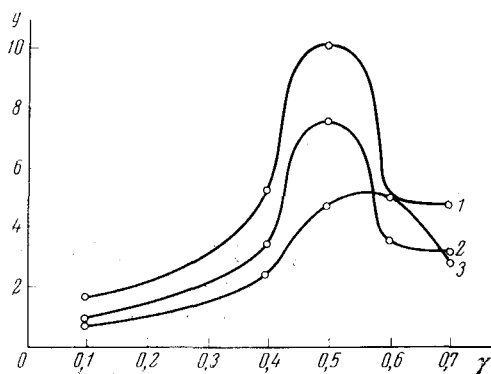


Рис. 10. Зависимость y от γ (γ — весовое содержание Мк в субстрате) для некоторых r_A и r_B . 1 — $r_A = 2,2$, $r_B = 0$; 2 — $r_A = 1,0$, $r_B = 0$; 3 — $r_A = 3,0$, $r_B = 0$

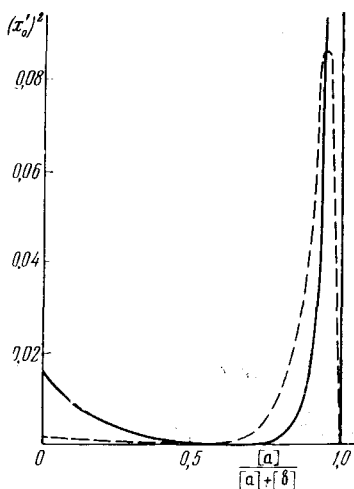


Рис. 11. Зависимость $(x'_0)^2$ от α_A в случае «концевой» (пунктир) и «предконцевой» (сплошная линия) моделей для системы стирол — фумаронитрил при $\alpha_A = 0,99$ $(x'_0)^2 = 3,7$; $(x'_0)^2$ — дисперсия по составу

$\bar{n}(A)$ и средневесовая $\bar{n}_B(A)$ длины реальных последовательностей звеньев А связаны с константой сополимеризации r_A соотношениями

$$\bar{n}(A) = 1 + r_A \frac{[A]}{[B]} \quad (31)$$

$$\bar{n}_B(A) = 1 + 2r_A \frac{[A]}{[B]} \quad (32)$$

Для характеристики дифференциальной неоднородности последовательностей удобно ввести параметр

$$\lambda(A) = \frac{\bar{n}_B(A)}{\bar{n}(A)} - 1 = \frac{r_A [A]}{r_A [A] + [B]} \quad (33)$$

После интегрирования $\lambda(A)$ по всем ψ можно перейти к интегральной неоднородности по составу. Необходимо отметить, что ввиду недостаточной чувствительности экспериментальных методов исключено сопоставление экспериментального значения $\lambda(A)$ с теоретическим [по соотношению (33)].

Таким образом, оценивая н. с. в системе с помощью параметров типа y , можно получить определенные сведения и о самом процессе сополимеризации: а именно, чем больше отклоняется y от нуля, тем аномальнее система. Установив это обстоятельство, можно уже искать причины этой аномальности, в соответствии с принципами «предварительного» анализа, изложенными в².

* * *

В обширной научной литературе, посвященной проблемам сополимеризации, очень мало работ посвящено анализу полидисперсности сополимеров по составу, хотя именно с помощью построения ИКРС или же по данным количественных оценок н. с. можно сделать правильные выводы о характерных особенностях самого процесса сополимеризации. В то же время, широко используемые данные по среднему составу сополимеров (для фиксированных ψ), как правило, не позволяют корректно исследовать механизм сополимеризации. Для суждения об «аномальных» системах ИКРС и ДКРС столь же необходимы, как и сведения о молекулярно-весовом распределении полимеров при анализе механизма и оценке кинетических параметров гомополимеризации². В связи с этим представляется настоятельно необходимым развитие работ, включающих в разделе «Обсуждение результатов» сопоставление экспериментальных и теоретических ИКРС для конкретных механизмов сополимеризации; наряду с этим, несомненный интерес должны представить работы по количественной оценке н. с. при различных составах субстрата. Необходимы экспериментальные работы и по оценке вклада м. н. с. в общую н. с. В то же время, следует проявлять максимальную осторожность при отнесении конкретных сополимеризующихся систем к разряду «классических» или «аномальных». Заведомо неправильными, например, являются попытки приложить уравнения Майо—Льюиса к описанию «особых» систем.

Совершенно новые и интересные закономерности обнаружены в работах^{110, 111} при сополимеризации акриловой кислоты с малеиновым и фумаровым ангидридами. Для описания процесса сополимеризации, по мнению авторов этих работ, необходима схем. реакции, учитывающая образование активных комплексов, а сама реакция сополимеризации может быть отнесена к разряду «особых» («аномальных»).

Вероятность ошибочных суждений о характерных особенностях сополимеризации намного уменьшается, если вместо данных по среднему составу сополимеров оперировать ИКРС и ДКРС. В этом смысле проблема, которую мы пытались изложить, весьма сходна с *комбинированным* кинетическим и статистическим анализом механизмов гомополимеризации².

ЛИТЕРАТУРА

1. К. Бемфорд, У. Барб, А. Дженкинс, П. Онъон, Кинетика радикальной полимеризации виниловых соединений, ИЛ, М., 1961.
2. С. Я. Френкель, Введение в статистическую теорию полимеризации, «Наука», М.-Л., 1965.
3. G. Ham, Copolymerisation, N. Y.—London—Sidney, 1964.
4. В. Н. Цветков, В. Е. Эскин, С. Я. Френкель, Структура макромолекул в растворах, «Наука», М., 1964.
5. Т. Алфрей, Д. Борер, Т. Марк, Соплимеризация, ИЛ, М., 1953.
6. F. R. Mayo, C. Walling, Chem. Rev., **46**, 191 (1950).
7. А. С. Кабанкин, Высокомолекулярное соед., **Б9**, 416 (1967).
8. Х. С. Багдасарьян, Теория радикальной полимеризации, «Наука», М., 1959.
9. R. B. Parker, B. V. Mokler, J. Polymer. Sci., **B2**, 19 (1964).
10. F. E. Brown, G. E. Ham, Там же, **A2**, 3623 (1964).
11. F. R. Mayo, F. M. Lewis, J. Am. Chem. Soc., **66**, 2050 (1944).
12. G. Goldfinger, T. Kone, J. Chem. Phys., **12**, 205 (1944).
13. F. T. Wall, J. Am. Chem. Soc., **66**, 2050 (1944).
14. R. Simha, H. Branson, J. Chem. Phys., **12**, 253 (1944).
15. W. H. Stockmayer, Там же, **13**, 199 (1945).
16. G. Gee, H. W. Melville, Trans. Faraday Soc., **40**, 240 (1944).
17. W. Kuhn, P. Bücher, H. Kuhn, Ergebn. Ex. Naturwiss., **25**, 1 (1951).

18. H. W. Melville, B. Noble, W. F. Watson, *J. Polymer. Sci.*, **2**, 229 (1947); **4**, 629 (1949).
19. П. Смейтек, С. Я. Френкель, *Высокомол. соед.*, **4**, 429 (1962).
20. J. Skeist, *J. Am. Chem. Soc.*, **68**, 1781 (1946).
21. J. H. Spinner, B. S. Lu, W. F. Graydon, Там же, **77**, 2198 (1955).
22. Ф. Майо, *Химия и технол. полим.*, **1967**, № 5, 3.
23. F. R. Mayo, *J. Am. Chem. Soc.*, **80**, 2465 (1958).
24. G. E. Ham, *J. Polymer Sci.*, **24**, 349 (1957).
25. R. G. Fordyce, G. E. Ham, *J. Am. Chem. Soc.*, **69**, 695 (1947).
26. В. А. Мягченков, В. Ф. Куренков, С. Я. Френкель, *Высокомол. соед.*, **A10**, 1740 (1968).
27. F. T. Wall, R. E. Florin, C. I. Delberq, *J. Am. Chem. Soc.*, **72**, 4769 (1950).
28. G. Ham, *J. Polymer Sci.*, **A2**, 3633 (1964).
29. M. Berger, I. Kuntz, Там же, **A2**, 1687 (1964).
30. G. Ham, Там же, **B3**, 1854 (1965).
31. G. Ham, Там же, **14**, 87 (1954).
32. W. V. Smith, *J. Am. Chem. Soc.*, **70**, 2177 (1948).
33. R. G. Fordyce, G. E. Ham, *J. Polymer Sci.*, **3**, 891 (1948).
34. K. J. Ivin, *Trans. Faraday Soc.*, **51**, 1273 (1955).
35. C. Walling, *J. Polymer Sci.*, **16**, 315 (1955).
36. W. C. Barb, Там же, **10**, 59 (1953).
37. А. А. Дургарян, *Высокомол. соед.*, **8**, 790 (1966).
38. J. C. Bevington, B. W. Malpass, *Europ. Polym. J.*, **1965**, № 1, 19.
39. О. А. Плечова, В. В. Иванов, Н. С. Ениколопан, *ДАН*, **166**, 905 (1966).
40. Н. С. Ениколопан, В. И. Иржак, Б. А. Розенберг, *Усп. химии*, **35**, 714 (1966).
41. Н. С. Ениколопан, *Химическая кинетика и цепные реакции*, «Наука», М., 1966, стр. 452.
42. S. H. Pinner, *J. Am. Chem. Soc.*, **75**, 4221 (1953).
43. Ю. Д. Семчиков, Кандид. диссерт., Горьковский университет, 1964.
44. А. А. Рябов, Ю. Д. Семчиков, Н. Н. Славицкая, *ДАН*, **145**, 822 (1962).
45. I. Ulbricht, H. Herma, *Faserforschung und Textiltechnik*, **16**, 331 (1965).
46. H. Herma, I. Ulbricht, Там же, **16**, 387 (1965).
47. V. E. Meyer, G. G. Lowry, *J. Polymer Sci.*, **A3**, 2843 (1965).
48. А. Л. Изюмников, Ю. П. Вырский, *Высокомол. соед.*, **A9**, 1996 (1967).
49. W. Barb, *J. Polymer Sci.*, **11**, 117 (1953).
50. В. А. Мягченков, В. Ф. Куренков, Е. В. Кузнецов, С. Я. Френкель, *Высокомол. соед.*, **B9**, 251 (1967).
51. В. А. Мягченков, В. Ф. Куренков, Е. В. Кузнецов, *Тр. Казанского химико-технол. ин-та*, **35**, 332 (1967).
52. O. Fuchs, *Ber. Bunsenges phys. Chem.*, **70**, 267, 275 (1966).
53. А. В. Топчиев, А. Д. Литманович, В. Я. Штерн, *ДАН*, **147**, 1389 (1962).
54. А. Д. Литманович, А. В. Топчиев, *Нефтехимия*, **3**, 336 (1963).
55. Л. Г. Кудрявцева, А. Д. Литманович, А. В. Топчиев, В. Я. Штерн, Там же, **3**, 343 (1963).
56. В. А. Мягченков, Е. В. Кузнецов, Л. А. Зальцгендлер, *Высокомол. соед.*, **7**, 2077 (1965).
57. В. А. Мягченков, Кандид. диссерт., Казанский университет им. В. И. Ульянова-Ленина, 1966.
58. В. А. Мягченков, Е. В. Кузнецов, А. Б. Мясникова, *Тр. Казанского химико-технол. ин-та*, **35**, 325 (1965).
59. В. А. Мягченков, Е. В. Кузнецов, И. Б. Мясникова, Там же, **35**, 329 (1965).
60. Р. Серес, *Методы исследования полимеров*, ИЛ, М., 1961, стр. 304.
61. Л. Г. Кудрявцева, А. Д. Литманович, *Высокомол. соед.*, **A9**, 1016 (1967).
62. С. Р. Рафиков, С. А. Павлова, И. И. Твердохлебова, *Методы определения молекулярных весов и полидисперсности высокомолекулярных соединений*, «Наука», 1963.
63. H. Koichi, Yamaschita Yuya, *J. Polymer Sci.*, **A3**, 2165 (1965).
64. В. А. Мягченков, В. Ф. Куренков, Е. В. Кузнецов, *Тр. Всес. совещ. по применению физико-химич. методов в химической промышл.*, Харьков, 1966 (в печати).
65. Г. Моравец, *Макромолекулы в растворе*, «Мир», М., 1967.
66. Z. Alexandrowicz, *J. Polymer Sci.*, **43**, 337 (1960); **56**, 115 (1962).
67. M. Nagasawa, *J. Am. Chem. Soc.*, **83**, 300 (1961).
68. С. А. Златина, Н. А. Левин, *Пластмассы*, **1963**, № 10, 3.
69. А. М. Маркевич, *Высокомол. соед.*, **9A**, 502 (1967).
70. W. Ring, *Dechema — Monographien*, **49**, 75 (1964).

71. Г. Моравец, в кн. Химические реакции полимеров, ИЛ, М., 1967, т. I.
72. Г. Кантов, Химия и технол. полим., **11**, № 5, 25 (1967).
73. F. A. Bovey, J. Polymer Sci., **62**, 197 (1962).
74. F. A. Bovey, G. V. Triers, Fortschr. Hochpolymer. Forsch., **3**, 139.
75. Р. Джонсен, Химия и технол. полим., **11**, № 5, 38 (1967).
76. H. I. Harwood, Angew. Chem., **77**, 405 (1965).
77. Г. Шнелл, Химия и технол. полим., **11**, № 5, 53 (1967).
78. M. E. Dietrich, R. E. Keller, Analyt. Chem., **36**, 2174 (1964).
79. S. A. Fuqua, R. M. Silverstein, J. Appl. Polymer Sci., **8**, 1729 (1964).
80. J. K. Stille, P. Cassidy, J. Polymer Sci., **B1**, 563 (1963).
81. F. H. Müller, Ber. Bunsenges. phys. Chem., **70**, 335 (1966).
82. Н. Oberst, Там же, **70**, 375 (1966).
83. К. H. Illers, Там же, **70**, 353 (1966).
84. Н. Бенуа, Химия и технол. полим., **11**, № 5, 83 (1967).
85. В. Е. Эскин, Усп. физ. наук, **82**, 649 (1964).
86. M. Fixman, B. N. Epstein, W. H. Stockmayer, J. Polymer Sci., **16**, 517 (1955).
87. R. Rivest, M. Rinfret, J. Chem. Phys., **18**, 1513 (1960).
88. W. Buschuk, H. Benoit, Canad. J. Chem., **36**, 1616 (1958).
89. W. Buschuk, H. Benoit, C. r., **246**, 3167 (1958).
90. M. Fixman, B. N. Epstein, W. H. Stock-Mayer, J. Polymer Sci., **16**, 517 (1955).
91. А. В. Толчиев, А. Д. Литманович, В. Я. Штерн, ДАН, **147**, 1389 (1963).
92. В. Е. Эскин, И. А. Барановская, А. Д. Литманович, А. В. Толчиев, Высокомол. соед., **6**, 896 (1964).
93. H. Benoit, M. Leng, C. r., **250**, 2895 (1960).
94. S. Krause, J. phys. Chem., **68**, 1948 (1964).
95. Y. Shimura, I. Mita, H. Kambe, Polymer Letters, **2**, 403 (1964).
96. M. Leng, H. Benoit, J. Polymer Sci., **57**, 263 (1962).
97. И. А. Барановская, А. Д. Литманович, М. С. Протасова, В. Е. Эскин, Высокомол. соед., **7**, 509 (1965).
98. В. Е. Эскин, А. Л. Изюмников, Е. Д. Рогожина, Ю. П. Вырский, Там же, **7**, 1184 (1964).
99. И. А. Барановская, А. Д. Литманович, М. С. Протасова, В. Е. Эскин, Там же, **59**, 773 (1967).
100. Д. Херманс, Х. Энде, Новейшие методы исследования полимеров, «Мир», М., 1966, стр. 418.
101. J. J. Hermans, H. A. Ende, J. Polymer Sci., **C1**, 519 (1964).
102. R. L. Baldwin, E. M. Shooter, Symposium on Ultracentrifugation, Rockefeller Institute, N. Y., 1962.
103. Т. Алфрей, Сб. Химические реакции полимеров, 1967, т. I, стр. 9.
104. В. А. Мягченков, Е. В. Кузнецов, Н. И. Доминова, Высокомол. соед., **6**, 1612 (1964).
105. С. Я. Френкель, Там же, **8**, 1657 (1966).
106. В. А. Мягченков, С. Я. Френкель, В. М. Меньшов, Кинетика и катализ, **9**, 488 (1968).
107. С. И. Клеин, В. Н. Цветков, А. Н. Черкасов, Высокомол. соед., **9A**, 1435 (1967).
108. В. А. Мягченков, В. Ф. Куренков, С. Я. Френкель, ДАН, **181**, 147 (1968).
109. G. V. Schulz, Ztschr. phys. Chem., **A82**, 127 (1938).
110. А. А. Эль Сайед, С. Я. Мирлина, В. А. Каргин, ДАН, **177**, 380 (1967).
111. А. А. Эль Сайед, Автореферат диссерт., МГУ, М., 1968 г.

Казанский
химико-технологический институт
им. С. М. Кирова
Институт высокомолекулярных соединений АН СССР,
Ленинград