

УДК 541.64 : 541.124/.128

ПРОБЛЕМЫ КИНЕТИКИ И ТОПОЛОГИИ ГЕТЕРОФАЗНОЙ СОПОЛИМЕРИЗАЦИИ

В. А. Мязченков и С. Я. Френкель

По аналогии с различиями кинетики и статистики гомо- и гетерофазной полимеризации, рассмотрены особенности кинетики и механизма бинарной гетерофазной сополимеризации. Появление границы раздела фаз, даже при отсутствии межфазных взаимодействий, приводит к изменениям состава сополимерных макромолекул и отклонениям процесса в целом от канонической схемы Майо — Льюиса и в том случае, если r_A и r_B постоянны. Для регистрации эффектов гетерофазности соответственно нельзя пользоваться стандартной обработкой диаграмм состава или оценивать средние составы сополимеров. Необходим анализ функций распределения по составу. В связи с этим обсуждены работы, в которых (сознательно или бессознательно) сополимеризацию проводили в гетерофазных условиях, рассмотрены реальные критерии гетерофазности и качественно определены возможные ее эффекты, проявляющиеся в кинетике и механизме реакции. Обсуждены также возможные пути количественного анализа сополимеризующихся систем, отклоняющихся от общей схемы Майо — Льюиса.

Библиография — 88 наименований.

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	827
II. Общие проблемы анализа полимеризации в гетерофазных системах	828
III. Бифазная сополимеризация и границы применимости схемы Майо — Льюиса	833
IV. Упрощенные модели гетерофазной сополимеризации	840
V. Особенности кинетики гетерофазной сополимеризации	845

I. ВВЕДЕНИЕ

Известно, что при исследованиях многокомпонентных систем основные трудности возникают в связи с необходимостью учесть вклад индивидуальных компонентов в изучаемое свойство или процесс. Эти трудности, в принципе, преодолимы, если выполняется правило аддитивности вкладов. Тогда расчетные результирующие функции, описывающие соответствующее свойство или процесс (например, электропроводность, диэлектрическую проницаемость, теплоемкость, энтропию, оптическую плотность и т. п.), как правило, хорошо согласуются с соответствующими экспериментальными величинами¹. Однако для большинства многокомпонентных систем простая схема аддитивности не выполняется; в самой общей форме это может быть объяснено разными типами взаимодействий между компонентами, влияющими на величину, а иногда и знак суммарного эффекта. Для получения правильного вида или значения результирующей функции необходимо вводить в соответствующие соотношения особые параметры, учитывающие избирательные взаимодействия между компонентами, причем для различных статических или динамических свойств одной и той же многокомпонентной системы эти параметры, разумеется, должны различаться. Как следствие этого, точные и детализированные теории для конкретных результирующих свойств или процессов имеют ограниченную сферу применения. Неоправданное расширение границ

этой сферы в редких случаях ведет к случайным совпадениям расчетных и экспериментальных величин, но чаще всего приводит к ошибочным результатам. О некоторых некорректных подходах при исследованиях многокомпонентных сополимеризующихся систем в дальнейшем будет сказано особо.

Здесь же отметим, что при анализе любых полимерных систем возникают многочисленные дополнительные осложнения, связанные с природой цепных макромолекул, особым характером избирательных взаимодействий, сосуществованием различных форм полидисперсности и т. п.^{2, 3}.

Достаточно напомнить, что уже одно лишь изменение молекулярного веса полимерного компонента может вызвать резкое изменение всего комплекса физико-химических свойств полимерных композиций и изделий на их основе². Вариация состава сополимеров (композиционная неоднородность) и вызываемый ею разброс устойчивых макромолекулярных конформаций может привести к еще большей неопределенности результирующих физико-химических свойств⁴⁻⁶.

Типичным примером сложных неоднозначных корреляций между индивидуальными параметрами в полимерных системах являются кинетика и статистика гетерофазной полимеризации^{7, 8}. Любые конкретные и детализированные теории (например, теория эмульсионной полимеризации Стюарта) приложимы лишь к вполне определенным модельным системам; вне рамок таких моделей, применительно к реальным процессам гетерофазной полимеризации, даже качественное использование теорий требует, как минимум, тщательных предварительных исследований особенностей полимеризации в каждой конкретной системе.

Еще сложнее обстоит дело с гетерофазной сополимеризацией. В настоящее время разработка общей теории гетерофазной сополимеризации вряд ли подготовлена развитием экспериментальных исследований. Даже использование наиболее общей модели гетерофазной сополимеризации позволяет надеяться лишь на полуколичественное соответствие с экспериментом. И все же использование такой модели полезно, поскольку позволяет получить информацию о топологических особенностях гетерофазной сополимеризации, от которых во многом зависят молекулярно-весовое распределение (МВР) и композиционная неоднородность (КН). Кроме того, на примерах анализа этой модели можно показать, как *не следует* изучать особенности гетерофазных процессов. В частности, в дальнейшем будет показано, что использование схемы Майо — Льюиса применительно к кинетике и статистике гетерофазной сополимеризации, а тем более схемы « $Q - e$ » Альфрея — Прайса может привести к ошибкам даже тогда, когда относительные реакционные способности сомономеров не зависят от условий проведения реакции.

II. ОБЩИЕ ПРОБЛЕМЫ АНАЛИЗА ПОЛИМЕРИЗАЦИИ В ГЕТЕРОФАЗНЫХ СИСТЕМАХ

Интерес исследователей к различным вариантам гетерофазной полимеризации обусловлен, прежде всего, тем, что ее технологическое оформление, как правило, проще и удобнее, чем оформление гомофазных процессов. Регулирование внешних (реакторных) параметров гетерофазного процесса также легче, чем гомофазного, а это, на первый взгляд, расширяет возможности и непосредственного вмешательства в кинетику, т. е., в конечном счете, регулирования физико-химических свойств получающегося полимера. Было бы в равной мере неправильно недооценивать или переоценивать эти возможности. Очень многое определяется предназначением полимера.

Ограничимся одним примером, относящимся, пожалуй, к категории переоценки возможностей. Известно, что эмульсионная полимеризация винилацетата (т.е. типичная гетерофазная полимеризация; см.⁸) экономически и технологически эффективнее, чем так называемый «лаковый способ», т.е. полимеризация в метанольном растворе. Однако, если целью процесса является получение *волоконобразующего* поливинилового спирта, все эти преимущества полностью нивелируются низкими волоконобразующими качествами полученного таким образом поливинилового спирта. В итоге, суммарная эффективность «лакового» способа оказывается выше. В то же время нельзя недооценивать эмульсионную полимеризацию винилацетата, если в качестве материала на последующих стадиях используется сам поливинилацетат, например в эмульсиях, употребляемых в строительной технике.

Принципы статистической теории гетерофазной гомополимеризации были изложены одним из нас в другом месте (⁸, гл. VI), и вряд ли здесь целесообразно даже вкратце напоминать их. Поэтому мы ограничим себя рассмотрением лишь тех аспектов теории и тех подходов, которые имеют непосредственное отношение к гетерофазной сополимеризации.

Прежде всего договоримся о терминологии. Как уже отмечалось⁸, понятия гетерофазной и гетерогенной полимеризации отнюдь не тождественны. Гетерогенная полимеризация может быть гомофазной, хотя не может быть обратного. Действительно, гетерогенная система может состоять из двух фаз (например, твердой фазы катализатора и жидкой фазы мономера), но если рост и обрыв цепей происходит лишь в одной фазе, то процесс в целом является гомофазным. Если же элементарные реакции инициирования, роста, обрыва или передачи цепи одновременно протекают с разными скоростями в нескольких сосуществующих фазах, причем возможны межфазные макромолекулярные реакции (начало роста в одной фазе, продолжение или завершение — в другой или бимолекулярный обрыв цепей, росших в разных фазах и т.п.), то процесс является гетерофазным^{7,8}. Наиболее характерным индикатором на гетерофазный процесс является мультимодальное МВР, причем число максимумов в нем определенным образом связано с числом внутри- и межфазных механизмов обрыва кинетических цепей. В дальнейшем речь будет идти лишь о двухфазных системах — не только потому, что с увеличением числа фаз непропорционально возрастают трудности конкретных расчетов, но и потому, что на практике бифазные полимеризующиеся системы встречаются наиболее часто.

Рассмотрим такую систему, состоящую из фаз I и II, причем распределение компонентов между этими фазами может быть любым. Пусть v_t^I и v_t^{II} , M_t^I и M_t^{II} , I_t^I и I_t^{II} , \dot{R}_t^I и \dot{R}_t^{II} — соответственно объемы и объемно-весовые (g/cm^3 или g/l) концентрации мономера, инициатора и растущих активных центров (макрорадикалов в случае радикальной полимеризации) в фазах I и II. Концентрации других ингредиентов, могущих влиять на кинетику и механизм полимеризации, обозначим $\lambda_{it}^I, \lambda_{it}^{II}, \lambda_{2t}^I, \lambda_{2t}^{II} \dots \lambda_{it}^I, \lambda_{it}^{II} \dots \lambda_{kt}^I, \lambda_{kt}^{II}$. Этими ингредиентами могут быть ингибиторы, сенсibilизаторы, модификаторы, передатчики и т.д. В принципе отношения концентраций индивидуальных компонентов в фазах I и II могут варьироваться в пределах

$$0 \leq I_t^I/I_t^{II} \leq \infty, 0 \leq M_t^I/M_t^{II} < \infty, 0 \leq \frac{\dot{R}_t^I}{\dot{R}_t^{II}} < \infty, 0 \leq \frac{\lambda_{it}^I}{\lambda_{it}^{II}} < \infty \quad (i = 1, 2, 3 \dots k).$$

Условие гомофазности, в этих обозначениях, формулируется как одновременное превращение отношений для M и \dot{R} в 0 или ∞ ; условие бифазности,

напротив, предполагает конечные значения этих отношений; отношения прочих концентраций для «фазности» процесса решающего значения не имеют.

Сформулированные условия и отражают тот достаточно тривиальный факт, что гетерогенность системы не является достаточным признаком гетерофазности полимеризации.

Для всех видов бифазной полимеризации (будь то эмульсионная, суспензионная или газофазная полимеризация, полимеризация в осадителе или блочная полимеризация мономеров, не являющихся растворителями для своих полимеров) характерно наличие поверхности раздела с площадью S_t . В простейшем варианте стационарного процесса полимеризация протекает независимо в фазах I и II; это значит, что в момент времени t закономерности полимеризации в фазе I однозначно определяются значениями M_t^I , I_t^I , R_t^I , λ_{it}^I , ($i=1, 2 \dots k$) и не зависят от M_t^{II} , I_t^{II} , R_t^{II} , λ_{it}^{II} . С заменой индексов I \rightarrow II то же верно и для фазы II. Что же до отношений $\frac{M_t^I}{M_t^{II}}$, $\frac{R_t^I}{R_t^{II}}$, $\frac{I_t^I}{I_t^{II}}$, $\frac{\lambda_{it}^I}{\lambda_{it}^{II}}$, то они косвенным образом зависят от

S_t , в простейшем случае определяясь по закону Лэнгмюра.

При независимом протекании полимеризации в фазе I и II предполагается, что контракцией в каждой из фаз можно пренебречь. Кроме того, предполагается, что размеры l отдельных элементов (агрегатов, капель и т. п.), составляющих фазы I и II, достаточно велики по сравнению с размерами отдельных макромолекул.

При этих условиях естественно ожидать — по крайней мере для не слишком глубоких степеней конверсии Ψ — выполнения внутри фаз I и II основных закономерностей гомофазной полимеризации. (Например, пропорциональности валовой скорости процесса $(I_t^{II})^{1/2} M_t^I$ и $(I_t^{II})^{1/2} M_t^{II}$ соответственно для фаз I и II. Расчетные результирующие кинетические кривые или МВР для такой гетерофазной системы можно получить просто как суперпозицию соответствующих кривых для фаз I и II (см., напр.,⁸).

Для получения информации о параметрах взаимодействия между фазами необходимы данные о кинетике и МВР в каждой фазе для разных Ψ . Уже одно это требует большого числа тонких экспериментов по раздельному изучению полимеризации в каждой фазе. К числу наиболее важных параметров, контролирующих процесс, относятся, во-первых, временные зависимости $M_t/M_t^{II} = f_1(t)$, $I_t/I_t^{II} = f_2(t)$, $R_t^I/R_t^{II} = f_3(t)$, $\lambda_{it}^I/\lambda_{it}^{II} = f_{4,i}(t)$, во-вторых, физико-химические характеристики поверхностных слоев на границах раздела и, в-третьих, кинетические параметры всех видов химических реакций и массообмена в пограничных слоях. Ясно, что раздельное наблюдение за процессами в фазах I и II возможно лишь при использовании новейших методов, в частности оптических (например люминесцентных) или радиоактивных «меток»; в некоторых системах возможно искусственное разделение фаз с помощью препаративной ультрацентрифуги⁹; в принципе возможно и применение более стандартных оптических методов для определения M_t^I (или M_t^{II}), по крайней мере, в одной из фаз. Перспективны также эксперименты, осуществляемые по принципу «вмешательства», когда в одной из фаз полимеризация искусственно подавляется (например, введением в систему ингибитора, растворимого лишь в этой фазе).

Напротив, использование для этих же целей некоторых излюбленных рутинных методов (например дилатометрии) возможно далеко не всегда, ибо для многих систем с взаимодействующими фазами коэффициенты контракции для первой и второй фазы, K^I и K^{II} , не равны. (Напомним, что $\Delta v^I =$

$= K^I (M_{t=0}^I - M_t^I)$, $\Delta v^{II} = K^{II} (M_{t=0}^{II} - M_t^{II})$, где Δv^I и Δv^{II} — изменения объема фаз I и II при степенях конверсии (Ψ^I и Ψ^{II}). Следовательно, общее изменение объема системы не пропорционально $\Psi^I + \Psi^{II}$, и дилатометрия не характеризует количественно даже валовой процесс.

Для наиболее исследованного типа гетерофазной полимеризации — эмульсионной полимеризации — одно время казалось, что теория Смита и Эварта^{10, 11}, постулирующая постоянство числа частиц эмульсии и предполагающая лишь увеличение объема участниц с увеличением Ψ , объясняет основные закономерности процесса. Однако более поздние работы С. С. Медведева с соотр. показали, что в этой теории недостаточно учтена роль поверхности раздела фаз в общей схеме реакции. В частности, было показано, что валовая скорость полимеризации может быть пропорциональна либо квадратному корню, либо первой степени концентрации эмульгатора соответственно для растворимого и нерастворимого в воде эмульгатора. Однако и теория Медведева дает количественное соответствие с экспериментом далеко не во всех случаях. Лишь полуколичественное соответствие имеет место и при сопоставлении расчетных и экспериментальных кинетических кривых¹². Как справедливо отметил В. А. Каргин в своем пленарном докладе на конференции по эмульсионной полимеризации в Одессе в 1969 г., теоретические проблемы эмульсионной полимеризации далеко не исчерпаны и необходимо проведение более специализированных экспериментальных работ и развитие новых, более совершенных теорий.

Продemonстрируем теперь на некоторых конкретных примерах осложнения, которые возникают за счет бифазности при интерпретации кинетических или статистических закономерностей полимеризации. На рис. 1

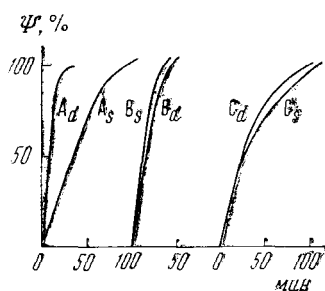


Рис. 1

Рис. 1. Зависимость степени конверсии (Ψ) от времени при гетерофазной (d) и гомофазной (S) полимеризации¹³. А — акрилонитрил, В — винилхлорид, С — система винилиден — хлорид — акрилонитрил.

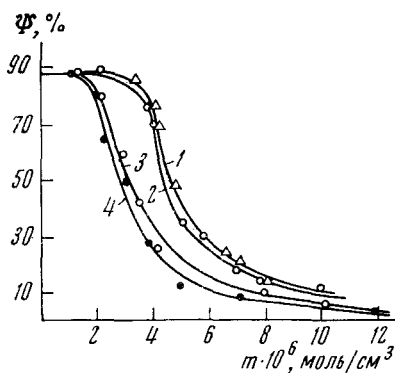


Рис. 2

Рис. 2. Зависимость степени конверсии (Ψ) от концентрации аминов (m) при эмульсионной полимеризации бутадиена¹⁴. 1 — пропиламин, 2 — бутиламин, 3 — гексиламин, 4 — октиламин. Время полимеризации 24 часа, pH 3,4; $T = 70^\circ$

сопоставлены кинетические кривые гомо- и гетерофазной полимеризации и сополимеризации некоторых виниловых мономеров. В случае винилхлорида или сополимеризации винилиденхлорида с акрилонитрилом переход от гомофазного процесса к гетерофазному не сопровождается существенным изменением скорости полимеризации. Для винилхлорида появление

новой фазы ведет к некоторому замедлению процесса, а при сополимеризации появление второй фазы, наоборот, ведет к некоторому ускорению процесса. В то же время, полимеризация акрилонитрила протекает с гораздо большей скоростью в двухфазной системе. Объяснение подобных зависимостей скорости процесса от характера реакционной среды можно дать лишь с учетом эффективных концентраций мономеров и инициатора в фазах I и II. Многокомпонентность системы (особенно при эмульсионной полимеризации) зачастую сказывается в том, что незначительные изменения внешних условий или введение небольших добавок могут существенно изменить ситуацию в граничных слоях и соответственно обусловить смещение равновесия в системе. На рис. 2¹⁴ это четко фиксируется при анализе влияния добавок различных аминов на степень конверсии при эмульсионной полимеризации бутадиена.

Интересны, в том же плане, данные работ^{15, 16} о зависимости скорости эмульсионной полимеризации от того, в какую именно фазу вводится поверхностно-активное вещество. На примере эмульсионной полимеризации винилацетата¹⁶ показано, что толщина поверхностного слоя лимитирует диффузию винилацетата. В работах¹⁷⁻¹⁹ показано, что в ряде случаев поверхностно-активное вещество влияет на скорость распада инициатора, а значит и на скорость полимеризации.

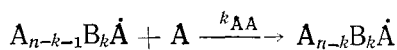
Для таких систем можно ожидать определенного порядка в расположении мономерных звеньев в поверхностном слое. Это, в свою очередь, позволяет при некоторых благоприятных условиях изменением концентрации эмульгатора влиять не только на валовую скорость процесса, но и на микроструктуру цепи. Следует заметить, что при использовании эмульгатора-активатора скорость процесса, размеры частиц дисперсной фазы, микроструктура и МВР в существенной мере зависят от pH. При использовании олигомерных или полимерных эмульгаторов фиксированного молекулярного веса с различным содержанием ионогенных групп скорости эмульсионной полимеризации существенно различны²⁰. Эти различия авторы связывают с размерами и формой цепных молекул, образующих граничный слой; в свою очередь, эти характеристики зависят от концентрации ионогенных звеньев в цепи²¹.

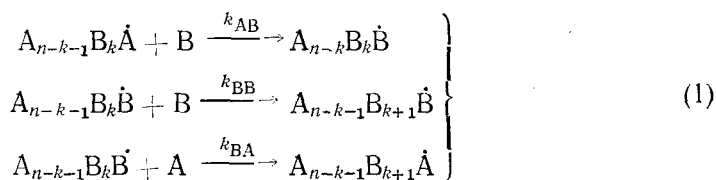
Здесь же уместно напомнить об опасности чрезмерного увлечения полимерными эмульгаторами или стабилизаторами эмульсий. Например, при использовании для этих целей низкомолекулярного поливинилового спирта при эмульсионной полимеризации винилацетата получающийся полимер практически непригоден для получения поливинилового спирта — как из-за широкого мультимодального МВР, так и из-за повышенной степени разветвленности: полимерный компонент эмульгатора неблагоприятным образом отражается на балансе вторичных реакций (см.⁸, гл. III).

В целом, появившиеся за последнее время работы (в дополнение к названным можно указать две работы Ениколопьяна с сотр.^{22, 23}), подтверждают основные положения, следующие из статистического рассмотрения гетерофазных процессов, и для существенного прогресса соответствующих экспериментальных исследований необходимо более интенсивное развитие специфических методов типа упомянутых в этой главе.

III. БИФАЗНАЯ СОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ И ГРАНИЦЫ ПРИМЕНИМОСТИ СХЕМЫ МАЙО — ЛЬЮИСА

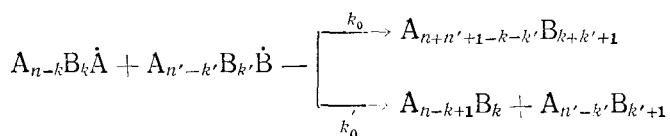
При бинарной радикальной сополимеризации мономеров А и В кинетика процесса определяется четырьмя элементарными реакциями роста цепи:





Здесь $A_{n-k-1}B_k\dot{A}$ и $A_{n-k-1}B_k\dot{B}$ — макрорадикалы, состоящие из n повторяющихся единиц с концевыми звеньями соответственно А и В. Принимается, что $1 \leq k < n-1$, а символы B_0 и A_0 попросту означают отсутствие в цепях макрорадикалов соответствующих звеньев. k_{AA} , k_{AB} , k_{BB} , k_{BA} — константы скорости соответствующих элементарных реакций. Будем, далее, считать, что обычные условия квазистационарности удовлетворяются, т. е. скорости иницирования, складывающегося из элементарных реакций

$I \xrightarrow{k_u} 2\dot{R}$, $\dot{R} + A \xrightarrow{k'_u} R\dot{A}$; $\dot{R} + B \xrightarrow{k'_u} R\dot{B}$, где обозначения самоочевидны, и обрыва кинетической цепи рекомбинацией или диспропорционированием



намного меньше скорости роста цепей:

$$k_u + k'_u + k_0 + k'_0 \ll k_{AB} + k_{AA} + k_{BB} + k_{BA} \quad (2)$$

Отправляясь от этих предположений, Майо и Льюис²⁴ и почти одновременно с ними Уолл²⁵ и Алфрей с Голдфингером²⁶ вывели соотношение, связывающее между собой четыре константы скорости роста, состав исходной мономерной смеси (субстрата) и состав образующихся макромолекул. Если m_A и m_B — молярные концентрации мономеров А и В в субстрате, а M_A и M_B — молярные концентрации компонентов в сополимере ($m_A + m_B = 1$, $M_A + M_B = 1$), то

$$\frac{M_A}{M_B} = \frac{m_A}{m_B} \frac{r_A m_A + m_B}{r_B m_B + m_A}; \quad (3)$$

здесь $r_A = k_{AA}/k_{AB}$; $r_B = k_{BB}/k_{BA}$.

При переходе к весовым концентрациям

$$g \frac{\alpha_A (1 - \beta_A)^2}{(1 - \alpha_A) \beta_A^2} r_B - r_A = \frac{1 - \beta_A}{\beta_A} \left(g - \frac{\alpha_A}{1 - \alpha_A} \right) \quad (4)$$

где β_A и α_A — весовое содержание компонента А соответственно в субстрате и сополимере, g — отношение молекулярных весов компонентов А и В.

При выводе соотношений (3) и (4) принималось следующее:

1) отсутствие в ансамбле молекул сополимеров олигомеров (в истинном значении этого слова); 2) $r_A = \text{const}$, $r_B = \text{const}$, т. е. относительные реакционные способности не зависят от характера предконцевых и более далеких звеньев; 3) степень конверсии настолько мала, что можно считать $\beta_A = \text{const}$ и $\frac{m_A}{m_B} = \text{const}$ (это соответствует $\Psi \leq 0,03$); 4) реакции роста полностью необратимы; 5) реакционная система гомогенна при всех значениях Ψ .

Тогда, интегрируя (3) и переходя к зависимостям $M_A/M_B = F\left(\frac{m_A}{m_B}, r_A, r_B\right)$ для $\Psi > 0,1$ ^{27, 28}, получим:

$$\lg \frac{(m_A)_t}{(m_A)_{t=0}} = \frac{r_A}{1-r_A} \lg \left(\frac{m_A}{m_B} \right)_{t=0} \cdot \left(\frac{m_B}{m_A} \right)_t - \frac{1-r_A r_B}{(1-r_A)(1-r_B)} \lg \frac{(r_B-1) \left(\frac{m_B}{m_A} \right)_t - r_A + 1}{(r_B-1) \left(\frac{m_B}{m_A} \right)_{t=0} - r_A + 1} \quad (5)$$

Все это достаточно хорошо известные вещи. Выражения (3)—(5) позволяют по известным зависимостям состав сополимера — состав субстрата найти «константы сополимеризации» r_A и r_B . Однако то, что сегодня именуется «схемой Майо — Льюиса» и используется — зачастую бездумно — для количественного описания бинарной сополимеризации, совсем не соответствует изначальным положениям работы²⁴. Несколько утрируя, можно разделить «схему» (все в той же сегодняшней интерпретации) на основной постулат и собственно схему. Основной постулат предполагает, что r_A и r_B на самом деле *константы* сополимеризации, не зависящие ни от степени конверсии, ни от микроструктуры растущего конца цепи. Собственно схема, помимо основного постулата, включает перечисленные выше пять позиций, при само собой соблюдающемся условии квазистационарности.

Однако Майо и Льюис подчеркивали условность этой схемы. Что касается основного постулата, то они вообще говорили не о «константах» сополимеризации, а об отношениях активностей, что гораздо лучше передает суть дела. В принципе необходимо учитывать возможное влияние на эти отношения микроструктуры конца цепи, т. е. влияние характера предконцевых и более далеких звеньев (впоследствии этот вопрос был подробно рассмотрен в ряде работ Хэма с соотр.). Нельзя исключать также особые варианты сополимеризации, когда отношения активностей меняются в ходе процесса (эти вопросы подробно рассмотрены в обзоре³¹; поэтому здесь мы их касаемся мимоходом).

Примерно так же обстоит дело и с собственно схемой. Даже при выполнении основного постулата схема в целом может резко уклониться от «канонических условий» при несоблюдении позиции (5). Снова, еще в 40-х гг. в работах Майо²⁴, Хэма²⁹ и Смита³⁰ особо оговаривалось, что появление фазовой гетерогенности в системе может обусловить сильные отклонения от закономерностей гомофазного процесса, при которых выполнение соотношений (3)—(5) становится проблематичным. Эти публикации развиты и в более поздних работах Майо и Хэма (см. моногр.²⁷). Даже соблюдение условий квазистационарности осложняется в бифазных системах (см.⁸, гл. VI).

Тем не менее число публикаций, в которых авторы используют «схему Майо — Льюиса», не задаваясь вопросом о ее применимости для описания конкретного процесса, непрерывно растет. Мы отмечали уже³¹, что в какой-то мере это объясняется тем, что обработка экспериментальных данных в форме $\frac{M_A}{M_B} = F\left(\frac{m_A}{m_B}\right)$ с помощью соотношений (3)—(5) не является «самоконтролируемой», ибо мало чувствительна к появлению каких-либо аномалий при сополимеризации.

Перейдем к рассмотрению некоторых экспериментальных данных. В работе³² показано, что при сополимеризации стирола (А) с акрилонитрилом (В) уже при $\psi < 0,03$ состав макромолекул различен при отсутствии и при введении политетрафторэтилена, что объяснено селективной сольватацией мономеров А и В на поверхности политетрафторэтилена. При добавлении осадителя переход к гетерофазным условиям сополимеризации сопровождался появлением макромолекул иного состава, нежели предсказывал расчет по формуле (3) с использованием значений r_A и r_B для гомофазного процесса. В работах Рябова с соотр.^{33,34} отмечается, что при блочной и суспензионной сополимеризации метилметакрилата (мономер А) с метакриловой кислотой (мономер В) получаются сополимеры различного состава. В блоке $r_A = 0,35 \pm 0,01$, $r_B = 1,63 \pm 0,12$, а при суспензионной сополимеризации $r_A^* = 0,63 \pm 0,02$, $r_B^* = 1,07 \pm 0,13$ (здесь и в дальнейшем символ * будет означать, что соответствующая величина получена при формальном приложении для описания гетерофазного процесса соотношений, справедливых для гомофазного процесса). Авторами установлено, что при суспензионной сополимеризации происходит обогащение сополимера компонентом А, возрастающее с разведением суспензии, что можно объяснить преимущественным растворением компонента В в воде, а значит и уменьшением эффективной концентрации метакриловой кислоты в зоне реакции.

Платэ и Ужинова³⁵ установили, что при иницировании сополимеризации стирола (А) и метилметакрилата (В) активированной поверхностью NaCl найденные $r_A^* = 1,40$, $r_B^* = 0,30$ не соответствуют $r_A = 0,46$, $r_B = 0,52$ для гомогенного процесса. Это отличие особенно существенно потому, что, в противоположность гомогенной сополимеризации, система с $r_A^* = 1,40$, $r_B^* = 0,30$ не имеет точки азеотропа. Авторы объясняют эти результаты предпочтительной адсорбцией стирола на поверхности NaCl, которую связывают с особенностями электронного взаимодействия радикала стирола с поверхностью кристалла поваренной соли. Переход от системы с точкой азеотропа к системе без нее показан для сополимеризации метилметакрилата (А) и метакриловой кислоты (В): в диоксане $r_A = 0,96 \pm 0,50$, $r_B = 0,19 \pm 0,06$; в воде (гетерофазный процесс) $r_A^* = 5,80 \pm 0,50$, $r_B^* = 0,15 \pm 0,06$.

Если, однако, оперировать при расчетах истинными концентрациями мономеров в зоне реакции, то — в тех случаях, когда соблюдается основной постулат, — закономерности гетерофазной сополимеризации подчиняются «классической» схеме. Это было показано, например, в работе³⁶, где описана радиационная газофазная сополимеризация акриловой кислоты и стирола на полипропиленовом волокне и расчет r_A и r_B проводился с учетом истинных концентраций мономеров в зоне реакции.

На необходимость учета перераспределения концентраций мономеров при бифазной сополимеризации указывалось также одним из нас (см.⁸, гл., VI) при рассмотрении некоторых особенностей полимеризации акрилонитрила в водной дисперсии и сополимеризации метилметакрилата и метакриловой кислоты в блоке.

В работе Херма³⁷ отмечается изменение (кажущейся) относительной реакционной способности при переходе от гомо- к гетерофазным системам на примере сополимеризации акрилонитрила с акриловой и метакриловой кислотами в массе, в диметилсульфоксиде и других растворителях. В то же время Роскин с соотр.³⁸ отмечают неизменность относительных активностей при переходе от гомофазной системы к двухфазной при сополимеризации метилхлорида с акрилонитрилом. Тот же вывод авторы делают и при исследовании сополимеризации акрилонитрила (А) с ал-

лильными аминами (В) в блоке, бензоле (процесс гетерофазный) и диметилсульфоксиде (процесс гомофазный)³⁹. По найденным значениям r_A^* (r_B^* принималось равным нулю) вычислены константы Q и e в уравнении Алфрея — Прайса. В несколько более поздней работе⁴⁰ на примере сополимеризации акрилонитрила (А) с бицикло-[2, 2, 1]-гептендикарбоновой кислотой и ее ангидридом в различных средах авторы приводят следующие значения для r_A^* : в бензоле $3,36 \pm 0,37$ по данным анализа на азот и $3,51 \pm 0,35$ в опытах с радиоактивной меткой; в диметилформамиде $r_A = 3,63 \pm 0,31$; в массе $r_A^* = 3,41 \pm 0,41$; в воде $r_A^* = 2,02 \pm 0,38$; в водном растворе роданида натрия $r_A = 3,81 \pm 0,31$. Везде принималось $r_B = r_B^* = 0$. Необходимо отметить, что для некоторых точек формальное применение уравнений Майо — Льюиса давало заведомо нелепые (на что указывают сами авторы) результаты $r_B^* < 0$.

Исследовалась сополимеризация акрилонитрила с солями аллильных и металлильных аминов^{40,41}, и авторы отмечают, что r_A^* и r_B^* не зависят от степени конверсии, но зато зависят от диэлектрической проницаемости среды (сополимеризацию проводили в массе, бензоле и воде). Отмечается также, что $r_A^* \neq r_A$, $r_B^* \neq r_B$; r_A и r_B определялись для гомогенного процесса (в диметилформамиде и диметилсульфоксиде)⁴².

В работе⁴³ установлено, что состав сополимеров винилацетата с акрилонитрилом зависит от pH, что авторы связывают с перераспределением концентраций мономеров А и В на частицах образующегося сополимера.

Бендер⁴⁴ изучал сополимеризацию бутадиена (I) с винил- (II), изопропенил- (III) и α -фенилвинилацетатом (IV) в эмульсии. При сополимеризации в системах I—II, I—III процесс идет с небольшими выходами и макромолекулы сополимеров содержат небольшие количества компонентов II и III. Сополимеризация в системе I—IV протекает до значительно больших Ψ , что автор объясняет повышенной резонансной стабилизацией α -фенилвинилацетата по сравнению с мономерами II и III за счет α -фенильной группы.

Коршак и др.⁴⁵ исследовали сополимеризацию бутадиена с изопропенилкарбораном при повышенных температурах. Установлены различия в кинетике процесса и в составах образующихся макромолекул при сравнении с гетерофазной эмульсионной сополимеризацией этих же мономеров.

Брандруп⁴⁶ отмечает, что сополимеризация акрилонитрила с акрилатами в растворе и в эмульсии ведет к образованию макромолекул, существенно различающихся по составу.

Японские авторы⁴⁷ исследовали гетерофазную сополимеризацию винилхлорида с этиленом с добавкой и без добавки 30%-ного водного раствора азотнокислого серебра. При добавке AgNO_3 сополимер обогащен этиленом, что объяснено возникновением комплекса этилен — AgNO_3 .

В работе⁴⁸ сообщены результаты исследования сополимеризации метилметакрилата с акрилонитрилом, акриловой кислотой и винилиденхлоридом и винилиденхлорида с акрилонитрилом в среде осадителя (циклогексана); отмечено влияние характеристик границы раздела на кинетику процесса и состав образующихся макромолекул.

При изучении⁴⁹ сополимеризации винилацетата (А) с диаллилцианамидом (В) в эмульсии найдены $r_A^* = 0,6$, $r_B^* = 1,62$. Отмечается, что при сополимеризации мономер В подвергается внутренней циклизации с образованием пиперидиновых колец в скелете цепи макромолекулы сополимера.

В работе⁵⁰ исследована сополимеризация акрилонитрила с винилсульфоновыми красителями в различных растворителях; процесс гетерофазный. Отмечено, что состав сополимера зависит от физико-химических свойств растворителя.

Иванов и сотр.⁵¹ исследовали кинетику сополимеризации 2,3-ди(диэтилфосфон)-1,3-бутадиена с бутадиеном и изопреном в присутствии воды в качестве катализатора. Авторы приводят данные, касающиеся влияния на кинетику процесса концентрации воды, состава субстрата, рН и изменения кинетики со степенью конверсии. Указано, что, хотя отдельные мономеры при тех же условиях не способны к гомополимеризации, сополимеризация идет со значительной скоростью и состав сополимеров зависит от состава субстрата. Данные по составу для этой гетерофазной сополимеризации обрабатывались на основе «классической» схемы Майо — Льюиса.

В работах^{52,53} сопоставлялись кинетика и химический состав макромолекул при гомо- и гетерофазной сополимеризации акрилонитрила с винилсульфонатом натрия в водной среде при различных рН и в диметилсульфоксиде. Характерной особенностью этих работ является то, что переход от гомофазного процесса к гетерофазному достигался изменением состава исходной мономерной смеси. В более поздней работе Изуми⁵⁴ произведена оценка влияния реакционной среды на сополимеризацию акрилонитрила (А) с метилакрилатом. Сополимеризация исследовалась в растворе (растворитель — диметилсульфоксид), в эмульсии и в суспензии. Состав сополимера для $\Psi < 0,08$ определяли по ИКС, по данным ЯМР высокого разрешения, а также анализом на азот. Для гомофазной сополимеризации в диметилсульфоксиде $r_A = 1,02 \pm 0,02$, $r_B = 0,70 \pm 0,02$, при гетерофазной сополимеризации в эмульсии $r_A^* = 0,78 \pm 0,02$, $r_B^* = 1,04 \pm 0,02$ и в суспензии $r_A^* = 0,75 \pm 0,02$, $r_B^* = 1,54 \pm 0,02$. Молчаливо предполагая для всех исследованных процессов приложимость «канонической» схемы Майо — Льюиса, авторы объясняют различия в значениях r_A и r_A^* , r_B и r_B^* , исходя из *эффективных* концентраций мономеров А и В вблизи макрорадикала. В случае суспензионной сополимеризации принимается, что концентрация мало-растворимого в воде метилакрилата в диспергированных частицах выше, чем в субстрате. В случае эмульсионной сополимеризации процесс протекает как в мицеллах, так и в водной фазе, что, по мнению авторов, и объясняет промежуточные значения r_A^* и r_B^* в эмульсии по сравнению с r_A и r_B в растворе и r_A^* , r_B^* в суспензии. По найденным значениям r_A и r_B подсчитаны параметры Алфрея — Прайса $Q_1 = 0,60$, $e_1 = 1,2$ для акрилонитрила и $Q_2 = 0,29$, $e_2 = 0,62$ для метилакрилата.

Рафиков с соавт.⁵⁵ исследовали сополимеризацию арилдихлорфосфинов с бутадиеном. Характерной особенностью этих систем является то, что в зависимости от состава субстрата процесс сополимеризации мог быть как гомо-, и так гетерофазным. В табл. 1 приведены данные о составе сополимеров для различных составов субстратов.

Внимательный анализ этих данных позволяет сделать вывод о неприменимости формул (3) — (5) для описания зависимостей $\frac{m_2}{m_1} = F\left(\frac{M_2}{M_1}\right)$. Данные по кинетике сополимеризации для этой системы будут обсуждены позже.

В работе⁵⁶ изучена сополимеризация метакриловой кислоты (А) с фенолметакрилатом (В) в бензоле и в смеси бензол — диметилформамид, причем для всех случаев сополимеризации соотношение между компонентом А и диметилформамидом оставалось постоянным и равным $1/3$. На рис. 3 приведены диаграммы составов для названных си-

ТАБЛИЦА 1

Данные по составу сополимеров арилдихлорфосфинов (А)
с дивинилом (В)

Состав исходной смеси мономеров		Ψ, %	Состав сополимера	
M_A	M_B		m_A	m_B
Ag=фенил				
0,05	0,95	28,8	0,35	0,65
0,10	0,90	37,8	0,45	0,55
0,20	0,80	8,5	0,54	0,46
0,30	0,70	12,5	0,43	0,57
0,40	0,60	11,7	0,50	0,50
0,50	0,50	19,4	0,54	0,46
Ag=толил				
0,05	0,95	25,3	0,51	0,49
0,10	0,90	35,8	0,48	0,52
0,20	0,80	13,1	0,50	0,50
0,30	0,70	13,4	0,49	0,51
0,40	0,60	13,8	0,48	0,52
0,50	0,50	13,4	0,52	0,48
Ag=хлорфенил				
0,05	0,95	28,3	0,46	0,54
0,10	0,90	27,2	0,52	0,48
0,20	0,80	7,05	0,55	0,45
0,30	0,70	6,14	0,50	0,50
0,40	0,60	6,20	0,56	0,44
0,50	0,50	5,05	0,53	0,47
0,60	0,40	4,68	0,55	0,45

стем. По данным авторов, в бензоле $r_A^* = 0,40 \pm 0,14$, $r_B^* = 0,59 \pm 0,17$, а в смеси бензол — диметилформамид $r_A^* = 0,21 \pm 0,02$, $r_B^* = 1,52 \pm 0,13$. Хотя авторы полагают, что r_A^* и r_B^* достаточно однозначно описывают процесс, нам представляется, что приведенные данные не укладываются в рамки схемы Майо — Льюиса — и это различие мнений не только дело вкуса. В первом случае (бензол) отклонения от схемы должны быть связаны с гетерофазностью процесса, во втором же не исключена реальная зависимость относительных активностей мономеров от соотношения бензол : диметилформамид.

В плане обсуждаемой проблемы очень интересна работа Каргина, Платэ и Патрикеевой⁵⁷, где изучалась сополимеризация акрилата калия (А) с акриламидом в гомо- и гетерофазных условиях. Гомофазный процесс инициировался УФ-облучением и перекисью водорода, гетерофазный — перекисью водорода в присутствии MgO или системы хромат свинца — тиосульфат натрия. При гетерофазной сополимеризации наблюдалось обогащение сополимера компонентом А, что авторы объясняют преимущественной адсорбцией акрилата калия на твердой поверхности раздела фаз (см. рис. 4). Особый интерес представляют результаты потенциометрического титрования сополимеров (предварительно солевые группы в сополимере были превращены в кислотные обработкой HCl). При одном и том же среднем составе оказалось, что в случае гетерофазной сополимеризации $pK_1 = 4,4597$, а при гомофазной — $pK_2 = 4,2760$. Совершенно бесспорен вывод авторов о том, что большое значение $\Delta pK = 0,1837$ указывает на существенное различие микро-структуры полученных в разных условиях сополимеров. О том же сви-

плетельствует и характер зависимости удельной вязкости от pH, а также непосредственно сами кривые потенциометрического титрования (рис. 5). Разумеется, различие микроструктуры при одном и том же среднем составе означает различие величин и характера композиционной неоднородности: при гетерофазном процессе КН больше, чем при гомофазном.

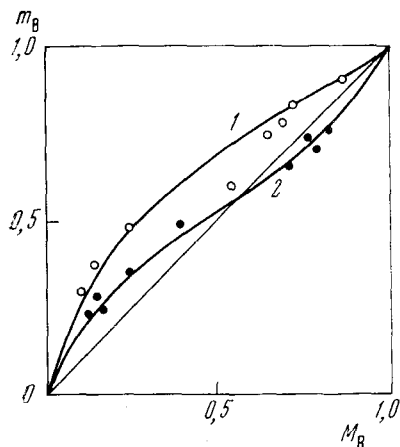


Рис. 3

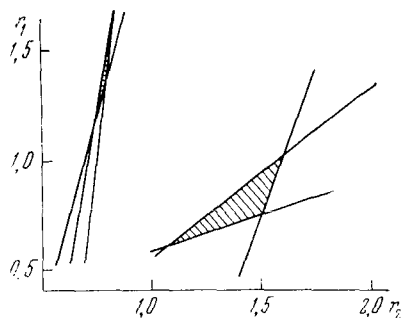


Рис. 4

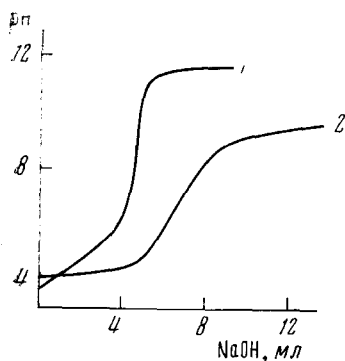


Рис. 5

Рис. 3. Диаграммы составов при сополимеризации метакриловой кислоты (А) и фенолметакрилата (В) в смеси бензол — диметилформамид (1) и в бензоле (2)

Рис. 4. Относительные реакционные способности акрилата калия (r_1) и акриламида (r_2) в гомофазной и гетерофазной сополимеризации⁵⁷

Рис. 5. Кривые потенциометрического титрования омыленных сополимеров акрилата калия и акриламида одного и того же состава, полученных при гетерофазной (1) и гомофазной (2) сополимеризации⁵⁷

Здесь уместно сделать небольшую паузу и напомнить некоторые характерные отличия статистического распределения по составу у сополимеров и распределения по молекулярным весам у гомополимеров. МВР однозначно определяется одной функцией. Для КН одной функции, строго говоря, мало. Аналогом МВР является распределение по составу, рассмотренное в обзоре³¹. В этом случае набор линейных цепей одинаковой степени полимеризации характеризуется именно их *составом*, но не микроструктурой. Микроструктура является второй характеристикой КН. Теперь, чтобы было ясно, о чем речь, вообразим себе набор линейных цепей с *одинаковым составом* (и степенью полимеризации, разумеется, тоже). Здесь возможны два граничных варианта микроструктуры: альтернирующий сополимер АВАВАВАВАВАВ..., который можно рассматривать как гомополимер с повторяющимся звеном АВ, и блок-сополимер АААААААА...ВВВВВВ... Все промежуточные формы будут, при одном и том же составе (не среднем, а истинном!) ха-

рактироваться различной микроструктурой, т. е. распределением звеньев вдоль цепи*. При этом, микроструктура будет влиять на физико-химические свойства макромолекул ничуть не меньше, а во многих случаях — больше, чем средний состав. В дополнение к цитированной работе⁵⁷ можно упомянуть о различии свойств сополимеров метилметакрилата и метакриловой кислоты одинакового среднего состава, полученных, с одной стороны, обычной статистической сополимеризацией, а с другой, — омылением полиметилметакрилата. В первом случае «работают» отношения активностей, микроструктуру можно характеризовать распределением в цепи диад, триад, тетрад и т. д. одного из сомономеров, которое, конечно, зависит от истинных значений r_A и r_B (или их средних значений, если они меняются с Ψ). Во втором — микроструктуру можно характеризовать таким же образом, но распределение будет носить чисто случайный характер. В «нейтральных» растворителях типа этилацетата или дихлорэтана такие сополимеры образуют «вулканизованные» (за счет водородных связей) молекулярные клубки. Очевидным образом, эффективность единичной группы метакриловой кислоты, диады или триады в смысле возможности образования «вулканизационной» связи с каким-либо далеким вдоль цепи звеном совершенно одинакова. Но это значит, что эффективность «использования» карбоксильных при абсолютно статистическом распределении звеньев значительно выше: в триаде, например, два звена «безработные». Это отражается на среднем числе внутрицепных водородных связей и соответственно на степени поджатия клубка, которая легко может быть определена, например, вискозиметрически.

Вероятно, одним из первых качественных предсказаний различий микроструктуры при гомо- и гетерофазной сополимеризации, сделанным в «лэнгмюровском» приближении, был анализ ситуации при сополимеризации акрилонитрила с виниловыми мономерами в водной дисперсии (см.^{39, 38} или 6, гл. VI в работе⁸). Из-за перераспределения концентраций мономеров в растворе и на поверхности растущих полимерных частиц, при наличии межфазных реакций рекомбинации микроструктура «гетерофазного» сополимера должна характеризоваться возникновением блоков разного среднего состава.

Совсем недавно подобный результат непосредственно получили японские авторы⁵⁸ при исследовании гетерофазной сополимеризации акрилонитрила с метилметакрилатом в гексане. Показано, что состав сополимера внутри осажденных частиц заметно отличается от состава макромолекул, полученных в гомогенных системах. Поскольку Ψ в цитированной работе было достаточно велико ($< 0,05$), авторы при расчетах теоретического значения среднего состава α учитывали изменение α с Ψ .

В упоминавшейся уже работе⁵¹, а также при более подробном ее изложении⁵⁹ авторы вычислили r_A^* и r_B^* и отмечают, что состав образующихся сополимеров зависит от степени доступа кислорода воздуха к полимеризующейся системе.

IV. УПРОЩЕННЫЕ МОДЕЛИ ГЕТЕРОФАЗНОЙ СОПОЛИМЕРИЗАЦИИ

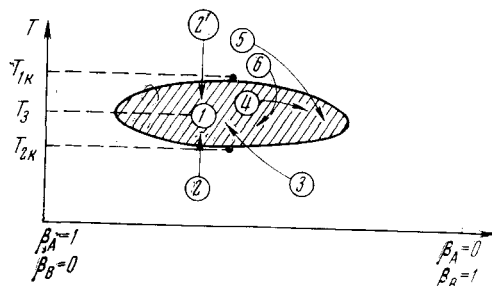
В этом разделе на освобожденных от дополнительных осложнений модельных системах мы попытаемся, во-первых, установить экспериментальные критерии применимости канонической схемы Майо — Льюиса

* В соответствии с принятой терминологией распределение макромолекул одинакового состава, но с другой микроструктурой характеризуется функцией *конфигурационной неоднородности*.

са к описанию гетерофазных сополимеризаций и, во-вторых, сопоставить уровень информации, которую дают определения среднего состава сополимеров и анализ кривых распределения по составу.

Следуя работе⁶⁰, рассмотрим идеализированную систему, где может происходить переход от гомофазной к гетерофазной сополимеризации, или наоборот. Такая система представляется мономерной парой, имеющей в относительно узком температурном диапазоне верхнюю (T_{1k}) и нижнюю (T_{2k}) критические температуры смешения. Предполагается, что сополимеризация возможна как в областях полной смесимости, так

Рис. 6. К упрощенным схемам гетерофазной сополимеризации частично смешивающихся мономеров: диаграмма сосуществования. Заштрихована область расслоения системы на две фазы. Номера соответствуют моделям в тексте. Модели 1, 2 и 2' — азеотропные процессы: состав субстрата остается постоянным. В более сложных моделях 3—6 стрелки указывают изменение состава субстрата в ходе сополимеризации. Основные пояснения в тексте.



и в области между T_{1k} и T_{2k} (см. рис. 6). Мы совершенно сознательно пренебрегаем одним из главных осложнений, которые всегда возникают в реальности: в ходе сополимеризации меняются не только концентрации сомономеров, но появляется сополимер, который сам по себе может повлиять на «фазность» процесса. Будем считать, однако, что сополимер уходит из зоны реакции; тогда положение сополимеризующейся системы на фазовой диаграмме рис. 6 будет определяться только концентрациями неизрасходованных мономеров и температурой. С этой оговоркой, возможны следующие варианты сополимеризации:

1. Изотермическая сополимеризация при $T = T_3 = \text{const}$. Объем фаз I и II считаем фиксированными; $\beta = \beta_3'$ в фазе I и $\beta = \beta_3''$ в фазе II, $r_A = \text{const}$, $r_B = \text{const}$.

2. Неизотермическая сополимеризация, начинающаяся при $T < T_{2k}$ или $T > T_{1k}$ и протекающая в дальнейшем соответственно с повышением или понижением температуры, с выходом в область разделения фаз. Это происходит при некоторой критической степени конверсии Ψ_k . При $\Psi < \Psi_k$ процесс гомофазен, при $\Psi \geq \Psi_k$ — гетерофазен; взаимодействием между фазами пренебрегаем; по-прежнему полагаем $r_A = \text{const}$, $r_B = \text{const}$.

3. Осложненный вариант модели 1, 2, обусловленный возникновением зависимостей r_A и r_B от температуры или (переменного) состава субстрата. Взаимодействием между фазами пренебрегаем.

4. Процесс уже начался как бифазный, $r_A = \text{const}$, $r_B = \text{const}$. Взаимодействие между фазами есть; в простейшем варианте оно может быть сведено к изменению объемов v^I и v^{II} и составов β_A^I и β_A^{II} (в результате массообмена).

5. Модель аналогична 4, но бифазность возникает при $\Psi = \Psi_k$.

6. Дополнительные осложнения по сравнению с моделями 4 и 5, обусловленные зависимостью отношений активности от температуры и состава субстрата: $r_A = r_A(T, \beta)$; $r_B = r_B(T, \beta)$.

Для количественного рассмотрения моделей 4—6 необходимо задавать определенные параметры взаимодействия фаз I и II, что связано с появлением принципиальных затруднений при попытках учета специ-

фики границы раздела при вариации компонентов А и В в фазах I и II. Таким образом, даже при сделанных сверхупрощениях (пренебрежение влиянием образующегося сополимера) конкретные расчеты легко доводятся до конца лишь для самых примитивных моделей 1 и 2. При построении кривых распределения по составу будем пользоваться аналитическим выражением для $1 - \Psi$ ⁶¹:

$$1 - \Psi = \left(\frac{\beta_A}{\beta_A^0} \right)^{\frac{r_B}{1-r_B}} \left(\frac{1 - \beta_A}{1 - \beta_A^0} \right)^{\frac{r_A}{1-r_A}} \left\{ \frac{\beta_A - \frac{g(1-r_B)}{1+g-r_A-r_Bg}}{\beta_A^0 - \frac{g(1-r_B)}{1+g-r_A-r_Bg}} \right\}^{\frac{1-r_Ar_B}{(1-r_B)(r_A-1)}} \quad (6)$$

здесь $\beta_A^0 = \beta_A$ при $\Psi = 0$.

При $g=1$ выражение (6) переходит в формулу Мейера и Лоури⁶² для мольных функций распределения по составу. Мгновенный состав макромолекул α_A связан с составом исходной мономерной смеси соотношением:

$$\alpha_A = \frac{\beta_A^2(r_A - g) + \beta_A g}{\beta_A^2(r_B g + r_A - 1 - g) + \beta_A(1 + g - 2r_B g) + r_B g} \quad (7)$$

Примем теперь для конкретности $r_A=3,0$, $r_B=0,2$, $g=1,5$ ⁶⁰. На рис. 7 приведены зависимости $1 - \Psi$ от β_A для некоторых β_A^0 . Используя диаг-

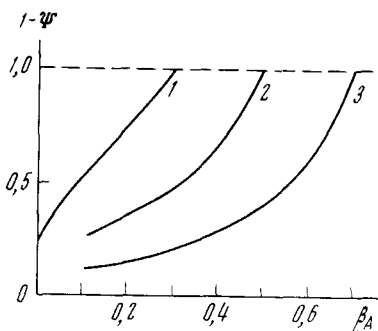


Рис. 7

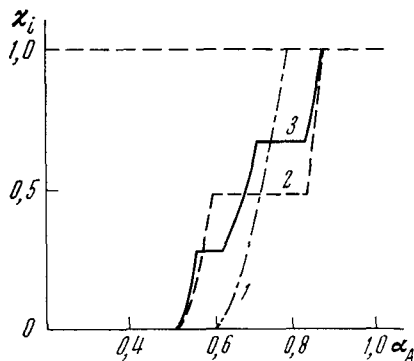


Рис. 8

Рис. 7. Кривые расхода мономеров для модели с $r_A=3$, $r_B=0,2$, $g=1,5$:
1 — $\beta_A^0=0,3$; 2 — $\beta_A^0=0,5$; 3 — $\beta_A^0=0,7$ ⁶⁰.

Рис. 8. Интегральные кривые распределения по составу для гомо- (1) и гетеро-
фазной (2, 3) сополимеризации⁶⁰
1 — $\beta_A^0=0,5$; 2 — $\Psi_{кр}=0$; $\Psi_I=\Psi_{II}=0,25$; 3 — $\Psi_{кр}=0,2$, $\Psi_I=\Psi_{II}=0,15$.

рамму состава или рассчитав α_A по формуле (7), нетрудно перейти к интегральной кривой распределения по составу (ИКРС; еще раз подчеркнем, что формализм, связанный с воспроизведением ИКРС, учитывает лишь ту «часть» КН, которая не связана с микроструктурой цепей). Отправляясь от ИКРС для различных β_A^0 , нетрудно перейти к суперпозиционным ИКРС для гетерофазного процесса.

На рис. 8 приведены ИКРС для моделей 1 и 2. Сразу бросается в глаза существенное различие соответствующих ИКРС. Однако, в соответствии со вторым из отправных положений данного раздела, особо мы хотели бы подчеркнуть следующее: даже несмотря на различие формы

ИКРС (унимодальное распределение для гомофазного процесса, кривая 1; би- и тримодальное распределение для гетерофазного процесса, кривые 2, 3) и степени КН, различие по *среднему* составу образовавшихся сополимеров для указанных моделей ничтожно. Это иллюстрирует табл. 2.

ТАБЛИЦА 2

Значения параметра f для некоторых моделей сополимеризации
($r_A=3$, $r_B=0,2$, $g=1,5$, $\Psi=0,5$)

Способ проведения сополимеризации	Средневесовой состав сополимера α_A	$f \cdot 10^3$	Способ приведения сополимеризации	Средневесовой состав сополимера α_A	$f \cdot 10^3$
Гомофазный	0,71	2,4	Гомофазный		
Гетерофазный			для $0 \leq \Psi \leq 0,2$		
$\Psi_{кр.}=0$			Гетерофазный		
$\Psi_I=\Psi_{II}=0,25$	0,70	19,4	для $0,2 < \Psi \leq 0,5$	0,69	13,7
			$\Psi_I=\Psi_{II}=0,15$		

Параметр f является статистической характеристикой КН⁶³:

$$f = (\bar{\alpha}_z - \bar{\alpha}_w) \bar{\alpha}_w = \left(\frac{\sum_{i=1}^k \alpha_i^2 \omega_i}{\sum_{i=1}^k \alpha_i \omega_i} - \sum_{i=1}^k \alpha_i \omega_i \right) \sum_{i=1}^k \alpha_i \omega_i \quad (8)$$

здесь k — число фракций, ω_i и α_i — весовая доля и средневесовой состав i -ой фракции. В работе⁶⁰ в результате сопоставления ИКРС (рис. 8) и данных табл. 2 сделан вывод о том, что использование средневесовой характеристики $(\alpha_A)_w$ для описания закономерностей гетерофазной сополимеризации может привести в отдельных случаях к грубым ошибкам. Иными словами, использование формализма, разработанного для описания гомофазной сополимеризации, при исследовании гетерофазного процесса неправомерно в еще большей степени, чем формальная обработка кинетических и статистических данных для гетерофазной полимеризации с помощью закономерностей и уравнений для гомофазной полимеризации⁸.

Проиллюстрируем это анализом диаграмм состава для гомо- и гетерогенной сополимеризации (рис. 9). Ясно, что положение точки на диаграмме состава при гетерофазном процессе зависит не только от состава субстрата (β_A^0) и начальных значений r_A и r_B , но и от того, как и когда ($\Psi_{кр}$) произошло расслоение системы на фазы, и от отношения валовых скоростей в каждой из фаз, VI/VII . Иными словами, уже сама диаграмма состава приобретает условный характер. В простейших бифазных системах соотношение между β_A^I , β_A^{II} и β_A может быть описано законом адсорбции Лэнгмюра (см. стр. 840).

О необходимости особой осмотрительности при интерпретации данных по составу, кинетике и МВР для гетерофазных систем свидетельствуют и результаты работы⁶⁴ (рис. 10), где исследовалось влияние добавок комплексообразователей $ZnCl_2$ на гетерофазную сополимеризацию акрилонитрила с винилиденхлоридом, аллиловым спиртом и винилацетатом. Эта работа дополнительно интересна еще в том отношении, что в ней экспериментальные данные по составу формально подчиняются схеме Майо — Льюиса (что имело место и для отдельных точек на рис. 9). Нечувствительность канонической схемы обработки данных к

появлению гетерофазности может служить дополнительным доказательством ограниченности этой схемы.

Специальный интерес представляет гетерофазная сополимеризация в точке азеотропа ($\alpha_A' = \beta_A'$, $r_A < 1$, $r_B < 1$). Для классического гомогенного процесса параметр $f=0$ для $0 \leq \Psi \leq 1$ в точке азеотропа, однако при гетерофазном процессе даже в случае $r_A = \text{const}$ и $r_B = \text{const}$ параметр $f \neq 0$ и должен возрастать с увеличением Ψ . Сама форма ИКРС

должна быть в этом случае необычной: одна ветвь выпуклая, а другая вогнутая. К сожалению, в настоящее время нет работ, которые позволили бы проверить эти соображения.

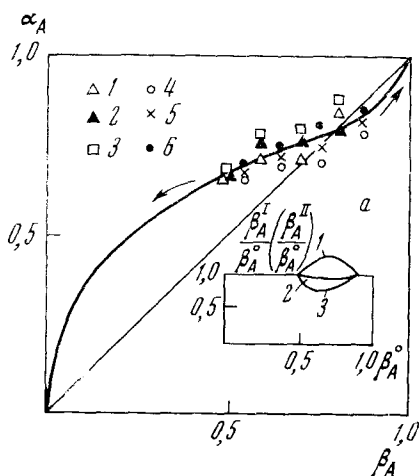


Рис. 9

Рис. 9. Диаграммы составов для гомо- и гетерофазной (рис. а) моделей сополимеризации при $r_A=0,1$; $r_B=0,7$; $g=0,8$; $\Psi \leq 0,02$. 1, 2, 3 — модели 1—2 рис. а для $(V^I/V^{II})_{\Psi \rightarrow 0}$ соответственно 0,2; 1,0 и 5,0 (V^I и V^{II} — валовые скорости сополимеризации в фазах I и II). 4, 5, 6 — модели 1—3 рис. а для тех же соответственно $(V^I/V^{II})_{\Psi \rightarrow 0}$. Сплошная кривая — гомофазная сополимеризация.

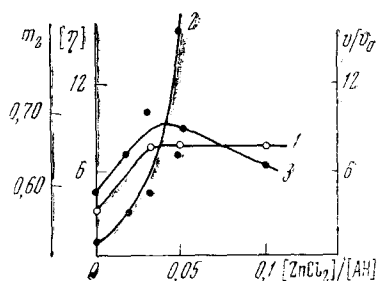


Рис. 10

Рис. 10. Влияние ZnCl_2 на состав сополимера m_2 (1), полученного из эквимолекулярной смеси винилиденхлорида с акрилонитрилом (АН), на начальную скорость сополимеризации (2) и на характеристическую вязкость в диметилформамиде (3). Процесс гетерофазный, при 55° ⁶⁴

Заметим, наконец, что при гетерофазной сополимеризации не должно быть одно-однозначной связи между отдельными ИКРС, как это имеет место для классических случаев гомофазной сополимеризации ⁶⁵.

В справедливости сказанного можно убедиться простым сопоставлением кривых распределения по составу для гомо- и гетерофазной сополимеризации ⁶⁰.

V. ОСОБЕННОСТИ КИНЕТИКИ ГЕТЕРОФАЗНОЙ СОПОЛИМЕРИЗАЦИИ

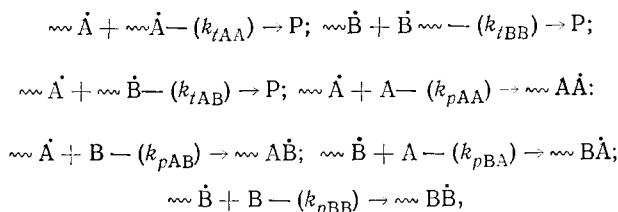
Для реакций сополимеризации, подчиняющихся полной схеме Майо—Льюиса, выражения для скоростей расхода мономеров А и В имеют вид:

$$\left. \begin{aligned} -\frac{dm_A}{dt} &= \frac{I^{1/2}}{\lambda} (r_A m_A^2 + m_A m_B) \\ -\frac{dm_B}{dt} &= \frac{I^{1/2}}{\lambda} (r_B m_B^2 + m_A m_B) \\ -\frac{d(m_A + m_B)}{dt} &= \frac{I^{1/2}}{\lambda} (r_A m_A^2 + 2m_A m_B + r_B m_B^2) \end{aligned} \right\} \quad (9)$$

$$\lambda = (r_A^2 \delta_A^2 m_A^2 + 2\varphi r_A r_B \delta_A \delta_B m_A m_B + r_B^2 \delta_B^2 m_B^2)^{1/2} \quad (10)$$

$$\delta_A = \frac{k_{tAA}^{1/2}}{k_{pAA}}; \quad \delta_B = \frac{k_{tBB}^{1/2}}{k_{pBB}}; \quad \varphi = \frac{k_{tAB}}{(k_{tAA} k_{tBB})^{1/2}}.$$

Константы скорости роста и обрыва цепей определяются по схемам:



где P означает макромолекулу.

Из формул (9)–(10) сразу видно, что для нахождения абсолютных значений скоростей реакции dm_A/dt , dm_B/dt и $d(m_A + m_B)/dt$ необходимо знание параметра λ , а значит и δ_A , δ_B , φ . Определение экспериментальных значений всех этих величин связано с большими трудностями^{7, 8}. К тому же, как было показано для ряда систем, сами параметры δ_A , δ_B , φ , а значит и λ не остаются постоянными величинами и являются функциями β и Ψ ⁶⁶. Последнее обстоятельство сильно затрудняет обработку кинетических данных по статистической сополимеризации⁶⁷. Эти затруднения можно в значительной мере устранить при переходе к от-

носительным параметрам $\frac{dM_A}{dM_A + dM_B}$ или $\frac{dC_A}{dC_A + dC_B} = \alpha_A$. Действительно,

α_A можно определить посредством раздельного определения скоростей расхода мономеров A и B; в то же время величина

$$[(C_A)_{t=0} + (C_B)_{t=0} - (C_A)_t - (C_B)_t] / [(C_A)_{t=0} + (C_B)_{t=0}] = \Psi_t$$

т. е. степень конверсии определяется из кинетических кривых без особых затруднений. (Напомним, что все выкладки и соображения относятся к квазистационарным процессам, когда время жизни макрорадикала τ намного меньше времени $t_{\Delta\Psi_t}$, в течение которого реализуется инкремент полимеризации $\Delta\Psi_t$; см. ⁸). В большинстве реальных систем условие $\tau \ll t_{\Delta\Psi_t}$ выполняется автоматически даже для очень быстрых процессов^{7, 67}. Принимая это во внимание, в работах^{68, 69} мы предложили в обход трудностей определения абсолютных скоростей полимеризации мономеров A и B анализировать кривые распределения по составу. Это тем более целесообразно, что ИКРС уже сами по себе являются важнейшими статистическими характеристиками процесса сополимеризации. Разумеется, замена кинетического анализа статистическим возможна лишь в тех системах, где можно раздельно следить за расходом мономеров A и B.

На примере таких систем мы и рассмотрим особенности кинетики гетерофазной сополимеризации. Предположим, что реализуется вторая модель гл. IV. К сожалению, даже для примитивных моделей 1, 2 нет надежных экспериментальных данных, позволяющих провести конкретные

цифровые расчеты. Поэтому рассмотрение произведем в самом общем виде. Будем считать, что при $\Psi \geq \Psi_K$ по-прежнему возможно раздельное определение расхода мономеров в обеих фазах. Тогда нетрудно показать, что функция распределения по составу для модели 2 будет три-модальной, а для модели 1 — бимодальной. Действительно, используем для описания рассматриваемой модели уравнения (9). Выберем время t_q таким, чтобы

$$\int_0^{t_q} \frac{I^{1/2} \{r_A [A]^2 + 2[A][B] + r_B [B]^2\}}{\lambda} dt = \frac{\{[A] + [B]\}_{t=0} - \{[A] + [B]\}_{t=t_q}}{\{[A] + [B]\}_{t=0}} \leq \Psi_K$$

Тогда для $\Psi \leq \Psi_K$

$$-\frac{dA}{dt} = \frac{I^{1/2} \{r_A [A]^2 + [A][B]\}}{\lambda}, \quad -\frac{dB}{dt} = \frac{I^{1/2} \{r_B [B]^2 + [A][B]\}}{\lambda} \quad (11a)$$

а для $\Psi > \Psi_K$ при независимом протекании сополимеризации в фазах I и II

$$-\frac{dA^I}{dt} = \frac{(I^I)^{1/2}}{\lambda^I} \{r_A [A^I]^2 + [A^I][B^I]\} \quad (11б)$$

$$-\frac{dB^I}{dt} = \frac{(I^I)^{1/2}}{\lambda^I} \{r_B [B^I]^2 + [A^I][B^I]\}$$

$$-\frac{dA^{II}}{dt} = \frac{(I^{II})^{1/2}}{\lambda^{II}} \{r_A [A^{II}]^2 + [A^{II}][B^{II}]\} \quad (11в)$$

$$-\frac{dB^{II}}{dt} = \frac{(I^{II})^{1/2}}{\lambda^{II}} \{r_B [B^{II}]^2 + [A^{II}][B^{II}]\}$$

и в общем случае $\lambda^I \neq \lambda^{II}$, что было показано экспериментально для ряда систем⁶⁷. Если известны Ψ_K и v_k^I/v_k^{II} и соблюдены указанные выше условия (независимость реакций в обеих фазах), то с помощью выражений (11) можно получить ИКРС, минуя определение трудно рассчитываемых величин λ , λ^I , λ^{II} , I , I^I , I^{II} . Естественно ожидать, что в реальных системах на форму ИКРС как для модели 1, так и 2 будет влиять мономерный массообмен между фазами. Это может привести к некоторому сглаживанию ИКРС. С другой стороны, сопоставление ИКРС при одном и том же составе субстрата, но при различных V , S , V_K , v^I/v^{II} может дать важные сведения о характере массообмена мономеров А и В, а также о свойствах поверхности раздела фаз. К сожалению, пока в литературе отсутствуют данные, где одновременно определялись бы скорости расхода мономеров в двух фазах, что обусловлено просто экспериментальными трудностями. Кроме того, при очевидной необходимости такого рода исследований, направленных работ в этой области, мало.

Обычно исследователь располагает данными о суммарных скоростях

расходов мономеров, т. е. $\frac{d(A^I + A^{II})}{dt}$ и $\frac{d(B^I + B^{II})}{dt}$. В этом случае уже

сам переход от кинетических кривых к ИКРС становится в известной мере условным^{70, 71}. Дело в том, что, если объемы фаз I и II сопоставимы и не слишком сильно различаются валовые скорости сополимеризации (ориентировочно $0,2 < \frac{V^I}{V^{II}} < 5$), то ИКРС, полученные обработкой кинетических кривых (расхода мономеров), окажутся сглаженными по сравнению с реальными⁷². Это обусловлено главным образом, тем, что мгновенная неоднородность по составу в значительной мере зависит от соотношения:

$$\left(\frac{dA^I}{dA^I + dB^I} \right)_{t=t_a} \quad \text{и} \quad \left(\frac{dA^{II}}{dA^{II} + dB^{II}} \right)_{t=t_a}$$

(или аналогичных соотношений для весовых концентраций мономеров в обеих фазах, C_A и C_B). Уже одно это позволяет предположить, что ИКРС, полученные обработкой кривых расхода, занижают КН в гетерофазной системе по сравнению с действительной ее величиной. Если, однако, различие валовых скоростей сополимеризации в обеих фазах

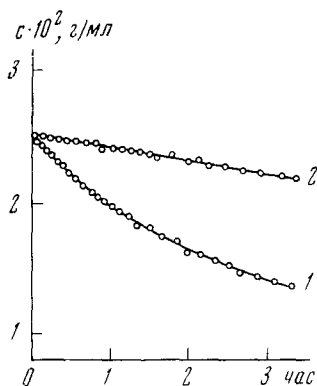


Рис. 11

Рис. 11. Кинетические кривые для сополимеризации акриламида (1) и малеиновой кислоты (2) в диоксане; $T=70^\circ$, $[I]=0,2$ вес. %.

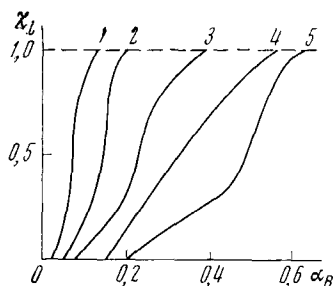


Рис. 12

Рис. 12. Интегральные кривые распределения по составу для сополимеров акриламида (А) — малеиновой кислоты (В) в диоксане. β_A и Ψ_A соответственно: 1 — 9 и 0,69; 2 — 4 и 0,37; 3 — 1 и 0,39; 4 — 0,67 и 0,37; 5 — 0,43 и 0,34.

настолько велико, что можно считать $V^I/V^{II} \gg 1$ или $V^I/V^{II} \ll 1$, то следует ожидать хорошего соответствия между ИКРС, полученными из кривых расхода, и реальными ИКРС.

И все же, даже в неблагоприятном диапазоне $0,2 < \frac{V^I}{V^{II}} < 5$ кривые расхода $d(C_A^I + C_A^{II})/dt$ и $d(C_B^I + C_B^{II})/dt$ отображают (хотя, в силу сказанного, и не в полной мере) «аномалии» гетерофазной сополимеризации.

В работе⁷⁰ такого рода «аномалии» были зарегистрированы для системы акриламид — малеиновая кислота при анализе кинетических кривых сополимеризации в диоксане (рис. 11 и 12). В работах^{70, 72} по-

казано, что полученные таким образом ИКРС не могут быть охарактеризованы двумя фиксированными значениями констант сополимеризации в области значений $1,0 \leq r_A \leq 3,0$; $0 \leq r_B \leq 0,2$, что является дополнительным свидетельством «особого»³¹ характера сополимеризации этой системы. К сожалению, в указанных работах не было возможности оценить изменения во времени объемов фаз и валовых скоростей реакции в них, что ограничило «степень количественности» при оценке «аномалии» и вклада в нее двухфазности системы.

В плане преодоления подобных трудностей (или их обхода) представляют интерес работы с вариацией «фазности» посредством изменений состава бинарного растворителя. Если при одних соотношениях (χ) компонентов такого растворителя сополимеризация гомофазна, а при других (начиная с некоторого значения χ_k) гетерофазна, то естественно ожидать, что подлежащий контроль за параметрами процесса вблизи χ_k позволяет судить о влиянии *контролируемых* характеристик гетерофазности на появление и проявление «аномалии» ИКРС. Однако и здесь можно согласиться лишь на единичные работы.

Так, в работах^{73, 74} изучалась сополимеризация 5%-ных растворов акриламида с малеиновой кислотой в диоксан-водных смесях. Показано, что при изменении состава смесей при одном и том же составе субстрата изменяется относительная активность мономеров, но помимо этого после достижения χ_k ИКРС становятся более размытыми по сравнению с ИКРС для гомофазной сополимеризации. В работах^{73, 74} появление «аномалии», обусловленной гетерофазностью сополимеризации, проиллюстрировано анализом положения и формы ИКРС для одного и того же состава субстрата, но различных χ . Кроме того, были сопоставлены f при гомо- и гетерофазной сополимеризации.

Кинетические аномалии были обнаружены также в уже упоминавшейся работе⁵⁵ при переходе от гомофазного процесса к гетерофазному. (Напомним, что «фазность» процесса определялась здесь составом субстрата.) Авторы этой работы определяли валовую кинетику сополимеризации дилатометрически, т. е. одновременно в обеих фазах. Для различных составов субстрата была зарегистрирована инверсия скорости (рис. 13). При всех минусах дилатометрии применительно к исследованию мультифазных процессов полученные результаты все же весьма показательны. Как и следовало ожидать, переход от гомофазного процесса сополимеризации к гетерофазному сопровождается «аномальными» кинетическими зависимостями.

Сходные заключения можно сделать при внимательном рассмотрении данных работы⁷⁵, где также дилатометрически исследовалась сополимеризация акрилонитрила со стиролом.

В цитирувавшихся работах^{53, 54} (сополимеризация акрилонитрила (А) со стиролсульфонатом натрия (В) в водной среде и в диметилсульфоксиде) кинетические характеристики процесса для различных составов субстрата (рис. 14) имеют необычный вид, что обусловлено, по всей вероятности, возникновением гетерофазности в водной среде для составов субстрата $[A] \gg [B]$ и в диметилсульфоксиде для $[B] \geq 10[A]$.

Кабанкин, Балабанова, Маркевич исследовали⁷⁶ кинетику гетерогенной газофазной сополимеризации тетрафторэтилена с этиленом и гексафторпропиленом, причем авторам с помощью ранее разработанной методики^{77, 78} удалось осуществить контроль за расходом каждого из мономеров в процессе реакции. Сополимеризация этилена с тетрафторэтиленом изучалась также и в растворителе — перфтортриэтиламин; в этом случае реакция гетерофазна. Авторы подчеркивают, что найденные ими значения r_A^* и r_B^* условны, поскольку истинные значения составов

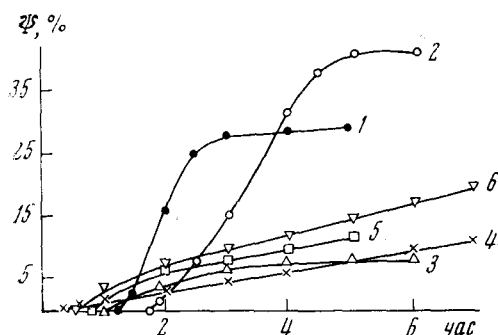


Рис. 13

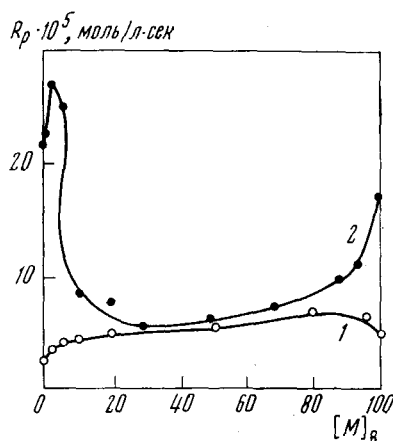


Рис. 14

Рис. 13. Кинетика сополимеризации фенилдихлорфосфина (ФДХФ) с бутадиемом для различных составов исходной смеси мономеров. Концентрация ФДХФ: 1—5 мол.%, 2—10 мол.%, 3—20 мол.%, 4—30 мол.%, 5—40 мол.%, 6—50 мол.%

Рис. 14. Зависимость начальной скорости сополимеризации от состава исходной смеси мономеров для системы акрилонитрил (А) —стиролсульфонат натрия (В): 1—в ди-метилсульфоксиде, 2—в водной среде при pH 7.

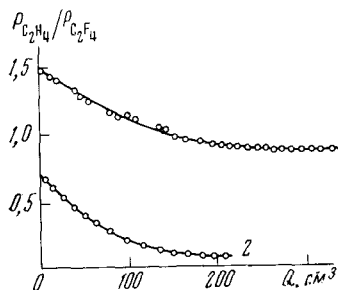


Рис. 15

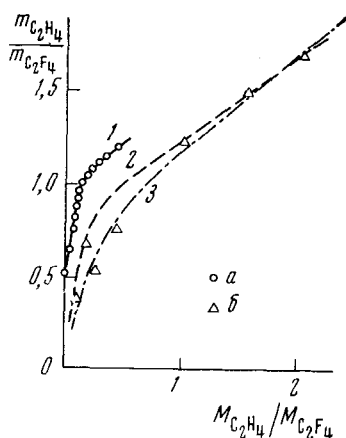


Рис. 16

Рис. 15. Зависимость парциальных относительных давлений этилена и тетрафторэтилена над раствором перфтортриэтиламина от расхода Q_{TE} .

Рис. 16. Диаграммы состава сополимера этилена и тетрафторэтилена а—реакция в перфтортриэтиламинe; б—реакция в газовой фазе; 1, 2, 3—теоретические диаграммы состава соответственно для $r_{C_2H_4}$ и $r_{C_2F_4}$: 0,61 и 0,024; 0,38 и 0,10; 0,46 и 0,25 TE .

исходной смеси мономеров должны отличаться от средних значений, которые находились по составу газовой смеси при определенных Ψ . На рис. 15 и 16 приведены наиболее характерные результаты этой работы. С некоторыми оговорками авторы приходят к выводу о применимости схемы Майо — Льюиса для описания в первом приближении рассмотренных гетерогенных и гетерофазных реакций сополимеризации. По наше-

му мнению, однако, рис. 16 свидетельствует скорее об обратном, т. е. о неприменимости «классической» или «канонической» схемы к рассматриваемым системам.

* *
*

Мы весьма далеки от намерения констатировать какое-либо подобие «тупика» в теории сополимеризации, но все же должны отметить, что сложности определений КН, особенно отдельных определений собственно неоднородности по составу и различий в микроструктуре, сильно тормозят развитие теоретических работ и в какой-то мере порождают тенденцию к расчетам в таком приближении, которые пренебрегают химическими особенностями процесса. На ограниченном числе имевшихся в нашем распоряжении примеров мы пытались показать, что даже при выполнении основного постулата (отношения активностей — на самом деле константы сополимеризации) схема Майо — Льюиса может не работать по термодинамическим и соответственно топологическим причинам.

С другой стороны, как в работе ³¹, так и в настоящем обзоре, показано, что существуют вполне реальные и совсем не сложные пути превращать «особую» сополимеризацию в обычную или контролируемым образом влиять на «фазность» процесса. Задача, таким образом, сводится к разработке рациональных методов анализа КН и микроструктуры. Ситуация в этом плане улучшилась по сравнению с той, которая была изложена в обзоре ³¹. Впервые был реализован метод определения КН скоростной седиментацией с использованием двух оптических схем ⁷⁹. В работах Инагаки ⁸⁰ и Беленького с сотр. ⁸⁴ была достаточно убедительно продемонстрирована возможность определения непрерывной функции распределения сополимеров по составу методом тонкослойной хроматографии. Этот же метод в комбинации с гель-хроматографией и гидродинамическими опытами типа описанных в разд. IV может оказаться весьма чувствительным и к микроструктуре.

Если задача количественных определений КН будет решена — а есть все основания надеяться, что это произойдет в ближайшие годы, — то можно ожидать в статистической теории сополимеризации таких же сдвигов, как в теории гомополимеризации, происшедшие после разработки достаточно надежных методов анализа МВР.

В плане «вмешательства» в процесс и моделирования сополимеризации определенный интерес представляют и некоторые поликонденсационные процессы, особенно межфазная сополиконденсация. Проблемы «фазности» решаются в этом случае относительно легко ^{82, 83}, а собственно моделирование может быть обеспечено удобным выбором бифункциональных реагентов. Системы такого рода удобны также для специального исследования процессов, развивающихся в тонких слоях по одну или другую сторону границы раздела ⁸⁴.

Безотносительно к тому, как и когда будут решены все эти экспериментальные проблемы, сейчас уже можно с полной ответственностью утверждать, что делать какие-либо количественные заключения на основе анализа средних составов сополимеров нельзя: эта характеристика оказывается совершенно нечувствительной (ср. табл. 2) к детальной кинетике и любым отклонениям от канонической схемы. Лишь анализ КН может дать полное представление о механизме процесса.

Соответственно, с большой осторожностью следует относиться к бытующим еще в литературе попыткам сводить реакционную способность

мономеров к параметрам Алфрея — Прайса, определенным из диаграмм состава, и с тем большей осторожностью и осмотрительностью — к использованию сополимеризации, как *метода* анализа активности мономеров в гомополимеризации (естественно, речь идет об анализе гетерофазной сополимеризации).

В то же время нам хотелось бы обратить внимание исследователей на интересные работы Мино⁸⁵ и Гильберта, Миллера и др.⁸⁶, где изучена гетерофазная сополимеризация стирола с акрилонитрилом⁸⁵ и винилиденцианидом⁸⁶. Из анализа кривых распределения по составу, полученных с помощью препаративного фракционирования, авторы делают весьма существенный вывод о большей неоднородности по составу сополимеров, полученных в гетерофазной системе по сравнению с сополимерами, синтезированными в гомогенных условиях. Использование специально подобранных систем растворитель — осадитель, чувствительных к составу макромолекул сополимера^{87,88} позволяет надеяться на получение информации о межфазных взаимодействиях в процессе синтеза. Особо интересным представляется тот случай, когда сополимер выделяется раздельно из фаз I и II, и фракционированию подвергаются два образца. Возможности для проведения таких экспериментов вполне реальны, по крайней мере для определенных моделей гетерофазной сополимеризации.

Мы хотели бы подчеркнуть и то обстоятельство, что в справочной литературе по сополимеризации необходимо конкретизировать условия проведения сополимеризации и в частности обязательно указывать «фазность» процесса.

ЛИТЕРАТУРА

1. Р. Робинсон, Р. Стокс, Растворы электролитов, ИЛ, М., 1963.
2. В. А. Каргин, Г. Л. Слоимский, Краткие очерки по физико-химии полимеров, «Химия», М., 1967.
3. С. Е. Бреслер, Б. Л. Ерусалимский, Физика и химия макромолекул, «Наука», М.—Л., 1965.
4. Ч. Тенфорд, Физическая химия полимеров, «Химия», М., 1965.
5. Новейшие методы исследования полимеров, под ред. Б. Ки, «Мир», М., 1966.
6. В. Н. Цветков, В. Е. Эскин, С. Я. Френкель, Структура макромолекул в растворах, «Наука», М., 1964.
7. К. Бемфорд, У. Барб, А. Джинкинс, П. Онъон, Кинетика радикальной полимеризации виниловых соединений, ИЛ, М., 1961.
8. С. Я. Френкель, Введение в статистическую теорию полимеризации, «Наука», М.—Л., 1965.
9. Д. Херманс, Х. Энде, Новейшие методы исследования полимеров, «Мир», М., 1966, стр. 418.
10. W. Smith, J. Am. Chem. Soc., **70**, 3695 (1948).
11. R. Ewart, W. Smith, J. Chem. Phys., **16**, 592 (1948).
12. С. И. Кучанов, Л. М. Письмин, Р. Г. Горячев, Л. П. Лебедева, ДАН, **189**, 804 (1969).
13. K. E. Varret, H. R. Thomas, в кн. Symposium on Macromolecular Chemistry, Budapest, 1969, Preprints 7/05.
14. Л. Микеш, Я. Калал, Препринты докладов на междунар. симпоз. по кинетике и механизму полиреакций 7/12, Будапешт, 1969.
15. В. А. Спиридонова, С. А. Никитина, А. Б. Таубман, ДАН, **182**, 640 (1968).
16. С. А. Никитина, В. А. Спиридонова, А. Б. Таубман, см.¹⁴, Препринт 7/14.
17. M. F. Margaritova, S. D. Stavrova, S. N. Trubitsyna, J. Polymer Sci., **16**, 2251 (1967).
18. С. Н. Трубицына, М. Ф. Маргаритова, С. С. Медведев, ДАН, **166**, 381 (1966).
19. А. И. Юрженко, Н. Н. Заяц, В. А. Вильшанский, Там же, **182**, 398 (1968).
20. А. Я. Чернихов, Е. С. Медведева, С. С. Медведев, см.¹⁴, Препринт 7/08.
21. В. А. Мягченков, В. Ф. Куренков, Л. Ф. Антонова, А. Я. Белобокова, Высокомолекуляр. соед., **A12**, 1745 (1970).

22. С. В. Козлов, Н. С. Ениколопан, ДАН, **191**, 839 (1970).
23. А. Ю. Шаулов, А. М. Бродский, Н. С. Ениколопан, Там же, **194**, 874 (1970).
24. F. R. Mayo, F. M. Lewis, J. Am. Chem. Soc., **66**, 1594 (1944).
25. F. T. Wall, Там же, **66**, 2050 (1944).
26. T. Alfrey, G. Goldfinger, J. Chem. Phys., **12**, 205 (1944).
27. G. Ham, Copolymerization, N. Y., 1964.
28. Цурута Тэйдзи, Реакции получения синтетических полимеров, Изд-во химической литературы, М., 1963.
29. R. G. Fordyce, G. E. Ham, J. Polymer Sci., **3**, 891 (1948).
30. W. F. Smith, J. Am. Chem. Soc., **70**, 2177 (1948).
31. В. А. Мягченков, С. Я. Френкель, Усп. химии, **37**, 2247 (1968).
32. G. Odian, T. Acker, A. Rossi, E. Ratchik, J. Polymer Sci., **57**, 661 (1962).
33. А. В. Рябов, Л. А. Смирнова, Г. Д. Панова, Л. В. Царева, Труды по химии и химической технологии, вып. 2, Горький, 1967, стр. 221.
34. Н. Н. Славницкая, Ю. Д. Семчиков, А. В. Рябов, Высокомол. соед., **Б9**, 887 (1967).
35. Н. А. Платэ, Л. Д. Ужинова, Там же, **А9**, 409 (1967).
36. В. Н. Голубев, В. В. Коршак, Б. Л. Цетлин, ДАН, **190**, 846 (1970).
37. H. Nerga, Faserforsch. u. Textiltechnik, **18**, 328 (1967).
38. А. И. Агеев, А. И. Езриелев, Е. С. Роскин, Высокомол. соед., **Б9**, 571 (1967).
39. А. И. Агеев, А. И. Езриелев, Е. С. Роскин, Там же, **А10**, 2460 (1968).
40. Л. Д. Мар, А. И. Езриелев, Е. С. Роскин, Там же, **Б10**, 615 (1968).
41. А. И. Агеев, А. И. Езриелев, Л. Д. Мар, Е. С. Роскин, Там же, **А12**, 1983 (1970).
42. А. И. Агеев, Е. С. Роскин, А. И. Езриелев, в кн. Тезисы докл. на научной сессии ЛИТЛП им. С. М. Кирова, Л., 1970, стр. 65.
43. Н. М. Бедер, А. В. Беликова, С. А. Овсянникова, А. П. Милюкова, Там же, стр. 77.
44. H. Bender, J. Polymer Sci., **Б4**, 895 (1966).
45. В. В. Коршак, И. Г. Сарисвили, А. Ф. Жигач, Б. А. Акимов, Л. А. Ефремова, Высокомол. соед., **А12**, 751 (1970).
46. H. Brandrup, Faserforsch. u. Textiltechnik, **12**, 133, 141 (1961).
47. T. Otsu, Y. Kinoschita, A. Nakamaschi, Makromolek. Chem., **115**, 275 (1968).
48. Н. Н. Славницкая, Ю. Д. Семчиков, А. В. Рябов, Д. А. Борт, в кн. Тезисы докл. на 17 всесоюз. конф. по высокомолекулярным соед., М., 1969, стр. 130.
49. А. Г. Саядян, А. Д. Симонян, Арм. хим. ж., **22**, 528 (1969).
50. Ю. С. Пайкачев, А. Н. Быков, В. Ф. Бородкин, Высокомол. соед., **А10**, 2167 (1968).
51. С. В. Шулындин, С. В. Яковлева, Х. Г. Санатуллин, В. Ш. Гурская, Б. Е. Иванов, в кн. Тезисы докл. на междунар. симпозиуме по кинетике и механизму полиреакций, 7/13, Будапешт, 1969, стр. 163.
52. L. Izumi, H. Kiuchi, M. Watanabe, J. Polymer Sci., **А1**, 705 (1963).
53. L. Izumi, H. Kiuchi, M. Watanabe, Там же, **А3**, 2965 (1965).
54. L. Izumi, H. Kitagawa, Там же, **А1**, 5, 1967 (1967).
55. С. Р. Рафиков, Н. Д. Казакова, Г. А. Дьячков, Высокомол. соед., **А12**, 2019 (1970).
56. Э. Юн, Л. В. Лобанова, А. Д. Литманович, Н. А. Платэ, М. В. Шишкина, Т. А. Поликарпова, Там же, **А12**, 2488 (1970).
57. В. А. Каргин, Н. А. Платэ, Т. И. Патрикеева, Там же, **6**, 2040 (1964).
58. Ямамото Киёка, Оива Масаёми, Йосомоту Сатору, Синтетич. высокополимерные материалы, **1971**, № 1, 53.
59. С. В. Шулындин, С. В. Яковлева, С. Г. Сапатуллин, В. Ш. Гурская, Б. Е. Иванов, Высокомол. соед., **Б12**, 106 (1970).
60. С. Я. Френкель, В. А. Мягченков, В. Ф. Куренков, Труды проблемной лаборатории ЛИТЛП им. С. М. Кирова, Л., 1971, вып. 13.
61. В. А. Мягченков, С. Я. Френкель, Высокомол. соед., **А11**, 2348 (1969).
62. V. E. Meyer, G. G. Louggy, J. Polymer Sci., **А3**, 2843 (1965).
63. В. А. Мягченков, В. Ф. Куренков, С. Я. Френкель, ДАН, **181**, 147 (1968).
64. Ю. Д. Семчиков, А. В. Рябов, Н. Н. Славницкая, Н. Л. Хватова, З. А. Тихонова, Высокомол. соед., **Б13**, 34 (1971).
65. G. Markert, Makromolek. Chem., **103**, 109 (1967); **109**, 112 (1967).
66. J. Athirton, A. North, Trans. Faraday Soc., **58**, 2049 (1965).
67. Х. С. Багдасарьян, Теория радикальной полимеризации, «Наука», М., 1966.
68. В. А. Мягченков, В. Ф. Куренков, Е. В. Кузнецов, С. Я. Френкель, Высокомол. соед., **Б9**, 251 (1967).
69. В. А. Мягченков, В. Ф. Куренков, Е. В. Кузнецов, в кн. Труды Казанского хим.-технол. ин-та, **35**, 332 (1967).

70. V. A. Myagchenkov, V. F. Kurenkov, J. Polymer Sci., A1, 7, 3279 (1969).
71. В. А. Мягченков, В. Ф. Куренков, С. Я. Френкель, см. ¹⁴, Препринт 7/02, стр. 365.
72. V. Myagchenkov, V. Kurenkov, S. Frenkel, Europ. Polymer J., 6, 1649 (1970).
73. В. А. Мягченков, В. Ф. Куренков, Е. В. Кузнецов, С. Я. Френкель, см. ¹⁴, Препринт 5/42, стр. 175.
74. V. F. Kurenkov, E. V. Kusnetsov, V. A. Myagchenkov, S. Ya. Frenkel, Europ. Polym. J., 6, 1643 (1970).
75. Ю. С. Зайцев, В. Д. Енанов, А. И. Юрженко, Высокомол. соед., A12, 2504 (1970).
76. А. С. Кабанкин, С. А. Балабанова, А. М. Маркевич, Там же, A12, 267 (1970).
77. А. С. Кабанкин, А. М. Маркевич, Там же, B9, 179 (1967).
78. А. М. Маркевич, Там же, A9, 502 (1967).
79. И. Я. Поддубный, В. А. Гречановский, А. В. Подалинский, Там же, A14, 714 (1971).
80. H. Inagaki, H. Matsuda, F. Kamiyama, Macromolecules, 1, 520 (1968).
81. B. G. Belenkii, E. S. Gankina, J. Chromatogr., 53, 3 (1970).
82. Л. Б. Соколов, Поликонденсационный метод синтеза полимеров, «Химия», М., 1966.
83. А. А. Абрамсон, М. В. Островский, Ж. прикл. химии, 38, 602 (1965).
84. Л. Б. Соколов, Высокомол. соед., A12, 971 (1970).
85. C. Mino, J. Polymer Sci., 22, 369 (1956).
86. H. Gilbert, F. F. Miller, S. J. Aberill, E. J. Carlson, H. L. Trumbull, J. Am. Chem. Soc., 78, 1669 (1956).
87. О. Фукс, В. Шмидер, в кн. Фракционирование полимеров, «Мир», М., 1971, стр. 292.
88. А. Д. Литманович, А. Л. Изюмников, в кн. Новое в методах исследования полимеров, «Мир», М., 1968, стр. 200.

Казанский филиал ВНИИСК
ИВС АН СССР