



3.2. Phương trình thành phần vi phân của copolyme

3.2.1. Thiết lập phương trình thành phần vi phân

Khác với quá trình trùng hợp, trong hệ phản ứng chỉ có một loại monome và một loại gốc tự do tương ứng, đối với quá trình đồng trùng hợp trong hệ phản ứng có nhiều loại monome khác nhau và nhiều loại gốc tự do (GTD) tương ứng. Giữa các monome và các gốc tự do khác loại có khả năng phản ứng khác nhau, vì vậy thành phần của copolyme thu được khác với thành phần của hỗn hợp monome ban đầu.

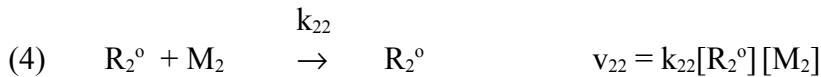
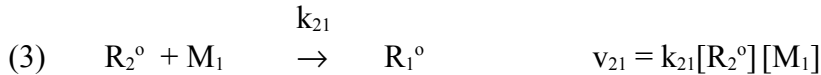
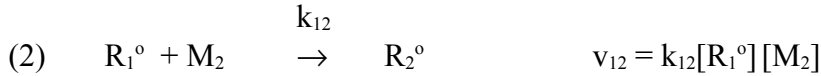
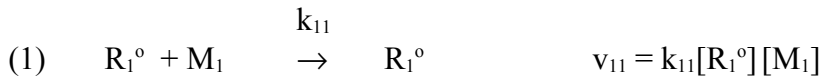
Mục đích của việc thiết lập phương trình thành phần vi phân là tìm mối liên hệ giữa thành phần của hỗn hợp monome ban đầu và thành phần của sản phẩm copolyme và trong quá trình đồng trùng hợp.

Xét quá trình đồng trùng hợp 2 monome là M_1 và M_2 . Khi đó trong hệ phản ứng, ngoài 2 monome M_1 và M_2 còn có thêm 2 gốc tự do tương ứng là:

R_1° : gốc tự do có nhóm cuối cùng là monome M_1 (..... M_1°)

R_2° : gốc tự do có nhóm cuối cùng là monome M_2 (..... M_2°)

Mỗi loại monome về nguyên tắc có thể tham gia phản ứng với cả 2 gốc tự do có trong hệ, nên ở giai đoạn phát triển mạch có thể xảy ra 4 loại phản ứng như sau:



Thiết lập phương trình thành phần vi phân dựa trên 3 giả thiết:

1. Hoạt tính của GTD chỉ phụ thuộc vào nhóm chức của monome cuối mạch.
2. Hầu hết các monome chỉ tham gia phản ứng phát triển mạch.
3. Trạng thái dừng được thiết lập trong hệ.

Trong quá trình đồng trùng hợp, tốc độ tiêu hao của từng loại monome được xác định bằng hai phương trình sau:

$$-\frac{d[M_1]}{dt} = k_{11}[R_1^\circ][M_1] + k_{21}[R_2^\circ][M_1] \quad (3.1)$$

$$-\frac{d[M_2]}{dt} = k_{12}[R_1^\circ][M_2] + k_{22}[R_2^\circ][M_2] \quad (3.2)$$

Tỷ lệ tiêu hao của hai monome trong quá trình đồng trùng hợp là:

$$\frac{d[M_1]}{d[M_2]} = \frac{k_{11}[R_1^\circ][M_1] + k_{21}[R_2^\circ][M_1]}{k_{12}[R_1^\circ][M_2] + k_{22}[R_2^\circ][M_2]} \quad (3.3)$$

ở trạng thái dừng, là trạng thái mà ở đó nồng độ các gốc tự do R_1° , R_2° không thay đổi theo thời gian. Trong quá trình đồng trùng hợp gốc, ở trạng thái dừng thì tốc độ tạo thành gốc tự do R_1° từ gốc R_2° bằng tốc độ tạo thành gốc R_2° từ gốc R_1° .

$$k_{12}[R_1^\circ][M_2] = k_{21}[R_2^\circ][M_1] \quad (3.4)$$

Từ (3) và (4), ta có phương trình :

$$\frac{d[M_1]}{d[M_2]} = \frac{\frac{k_{11}[R_1^\circ][M_1]}{k_{12}[R_1^\circ][M_2]} + \frac{k_{21}[R_2^\circ][M_1]}{k_{21}[R_2^\circ][M_1]}}{\frac{k_{12}[R_1^\circ][M_2]}{k_{12}[R_1^\circ][M_2]} + \frac{k_{22}[R_2^\circ][M_2]}{k_{21}[R_2^\circ][M_1]}} \quad (3.5)$$

$$\frac{d[M_1]}{d[M_2]} = \frac{1 + \frac{k_{11}[M_1]}{k_{12}[M_2]}}{1 + \frac{k_{22}[M_2]}{k_{21}[M_1]}} \quad (3.6)$$

Đặt $r_1 = \frac{k_{11}}{k_{12}}$; $r_2 = \frac{k_{22}}{k_{21}}$. r_1 , r_2 được gọi là hai hằng số đồng trùng hợp. Thay r_1 , r_2 vào phương trình (3.6), ta có:

$$\frac{d[M_1]}{d[M_2]} = \frac{[M_1]}{[M_2]} \cdot \frac{r_1[M_1] + [M_2]}{r_2[M_2] + [M_1]} \quad (3.7)$$

Khi độ chuyển hoá của phản ứng thấp ($q < 10\%$), lúc này có thể xem các monome chỉ tham gia phản ứng phát triển mạch, nghĩa là sự tiêu hao của hai loại monome trong hỗn hợp monome ban đầu chính là bằng lượng của hai monome đó trong sản phẩm copolymer. Phương trình (3.7) có thể viết:

$$\frac{dm_1}{dm_2} = \frac{[M_1]}{[M_2]} \cdot \frac{r_1[M_1] + [M_2]}{r_2[M_2] + [M_1]} \quad (3.8)$$

hay

$$\frac{m_1}{m_2} = \frac{[M_1]}{[M_2]} \cdot \frac{r_1[M_1] + [M_2]}{r_2[M_2] + [M_1]} \quad (3.9)$$

với m_1 , m_2 là lượng monome M_1 và M_2 trong copolymer.

Phương trình (3.9) được gọi là phương trình thành phần vi phân của copolymer, nó cho biết mối liên hệ giữa thành phần của copolymer và thành phần của hỗn hợp monome ban đầu. ở độ biến hoá cao hơn thì phương trình (3.9) không còn chính xác.

3.2.2. Các trường hợp có thể có của hai hằng số đồng trùng hợp r_1 , r_2

Hai hằng số đồng trùng hợp r_1 , r_2 cho biết khả năng phản ứng của các gốc tự do với các monome trong quá trình đồng trùng hợp, nếu biết được r_1 , r_2 ta có thể xây dựng đồ thị biểu thị sự phụ thuộc giữa thành phần của copolymer vào thành phần của hỗn hợp monome ban đầu.

Hai hằng số đồng trùng hợp r_1 , r_2 có thể có các trường hợp sau:

1. $r_1 = r_2 = 1$

Ta có : $r_1 = \frac{k_{11}}{k_{12}} = 1 \rightarrow k_{11} = k_{12}$: hằng số tốc độ của phản ứng giữa gốc R_1° với

monome M_1 bằng hằng số tốc độ của phản ứng giữa gốc R_1° với monome M_2 , nghĩa là gốc R_1° có khả năng phản ứng như nhau với 2 loại monome M_1 và M_2

$r_2 = \frac{k_{22}}{k_{21}} = 1 \rightarrow k_{22} = k_{21}$: hằng số tốc độ của phản ứng giữa gốc R_2° với monome M_1

bằng hằng số tốc độ của phản ứng giữa gốc R_2° với monome M_2 , hay có thể nói gốc R_2° có khả năng phản ứng như nhau với 2 loại monome M_1 và M_2

Vậy cả hai gốc R_1°, R_2° đều có khả năng phản ứng như nhau với cả 2 loại monome M_1 và M_2 . Trong trường hợp này thành phần của sản phẩm copolyme sẽ bằng thành phần của hỗn hợp monome ban đầu.

Thật vậy, khi $r_1 = r_2 = 1$ thì phương trình thành phần vi phân (9) có dạng:

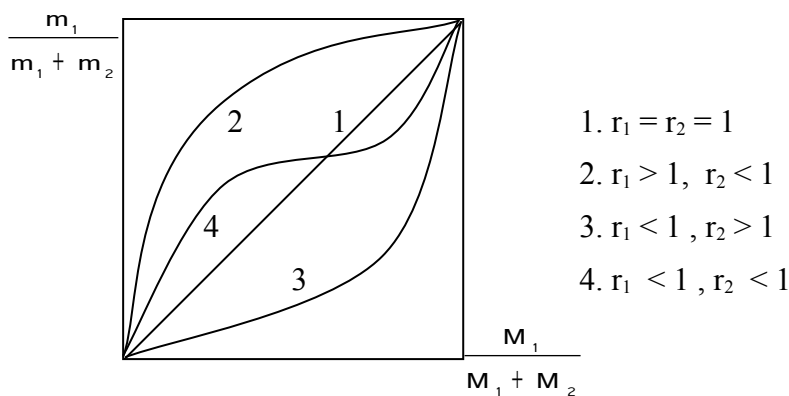
$$\frac{m_1}{m_2} = \frac{M_1}{M_2}$$

Sản phẩm copolyme có thành phần tương ứng với thành phần của hỗn hợp monome ban đầu.

Đây là trường hợp lý tưởng, trong thực tế rất khó xảy ra. Bởi vì cùng một gốc tự do thì rất khó có khả năng phản ứng như nhau với hai loại monome có bản chất khác nhau.

Có thể biểu diễn mối quan hệ giữa thành phần của copolyme vào thành phần của hỗn hợp monome ban đầu ứng với các trường hợp của 2 hằng số đồng trùng hợp r_1, r_2 trên hệ tọa độ phẳng. Nếu trên trục hoành biểu diễn thành phần của monome M_1 (hoặc M_2) trong hỗn hợp monome ban đầu, khi đó trên trục tung là thành phần của monome M_1 (hoặc M_2) trong sản phẩm copolyme hoặc ngược lại.

Đồ thị biểu diễn sự phụ thuộc của thành phần copolyme vào thành phần hỗn hợp monome ban đầu trong trường hợp này là đường số (1).



Hình 3.1. Sự phụ thuộc giữa thành phần copolyme vào thành phần hỗn hợp monome ban đầu

2. $r_1 > 1$; $r_2 < 1$.

$r_1 = \frac{k_{11}}{k_{12}} > 1 \rightarrow k_{11} > k_{12}$: gốc R_1° ưu tiên phản ứng với monome M_1

$$r_2 = \frac{k_{22}}{k_{21}} < 1 \rightarrow k_{22} < k_{21} : \text{gốc } R_2^\circ \text{ ưu tiên phản ứng với monome } M_1$$

Cả hai gốc R_1° , R_2° đều ưu tiên phản ứng với monome M_1 . Vì vậy sản phẩm copolyme có thành phần monome M_1 nhiều hơn thành phần monome M_2 trong hỗn hợp monome ban đầu (copolyme giàu monome M_1 hơn). Đường biểu diễn sự phụ thuộc của thành phần copolyme vào thành phần hỗn hợp monome ban đầu trong trường hợp này là đường số (2).

3. $r_1 < 1$, $r_2 > 1$.

$$r_1 = \frac{k_{11}}{k_{12}} < 1 \rightarrow k_{11} < k_{12} : \text{gốc } R_1^\circ \text{ ưu tiên phản ứng với monome } M_2$$

$$r_2 = \frac{k_{22}}{k_{21}} > 1 \rightarrow k_{22} > k_{21} : \text{gốc } R_2^\circ \text{ ưu tiên phản ứng với monome } M_2$$

Cả hai gốc R_1° , R_2° đều ưu tiên phản ứng với monome M_2 . Vì vậy trong sản phẩm copolyme thành phần của monome M_2 sẽ nhiều hơn so với trong hỗn hợp monome ban đầu. Đường biểu diễn số (3).

4. $r_1 < 1$; $r_2 < 1$.

$$r_1 = \frac{k_{11}}{k_{12}} < 1 \rightarrow k_{11} < k_{12} : \text{hằng số tốc độ của phản ứng giữa gốc } R_1^\circ \text{ với monome } M_1$$

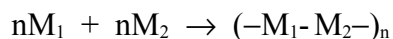
nhỏ hơn hằng số tốc độ của phản ứng giữa gốc R_1° với monome M_2 , hay có thể nói gốc R_1° ưu tiên phản ứng với monome M_2 trong quá trình đồng trùng hợp.

$$r_2 = \frac{k_{22}}{k_{21}} < 1 \rightarrow k_{22} < k_{21} : \text{hằng số tốc độ của phản ứng giữa gốc } R_2^\circ \text{ với monome } M_2$$

nhỏ hơn hằng số tốc độ của phản ứng giữa gốc R_2° với monome M_1 , hay có thể nói: gốc R_2° ưu tiên phản ứng với monome M_1 trong quá trình đồng trùng hợp.

Tóm lại, các gốc tự do R_1° , R_2° có xu hướng phản ứng mạnh với các monome khác loại, kết quả là copolyme có cấu trúc luân phiên giữa 2 loại monome M_1 và M_2 . Đường biểu diễn số (4).

Nếu $r_1 \ll 1$, $r_2 \ll 1$ hay khi $r_1 \rightarrow 0$ và $r_2 \rightarrow 0$, nghĩa là các gốc tự do hầu như chỉ tham gia phản ứng với các monome khác loại, khi đó xu hướng luân phiên sẽ càng cao, thành phần của copolyme có sự xen kẽ giữa hai loại monome. Trong trường hợp đặc biệt này, phương trình phản ứng đồng trùng hợp có thể viết như sau :



5. $r_1 > 1$; $r_2 > 1$.

$$r_1 = \frac{k_{11}}{k_{12}} > 1 \rightarrow k_{11} > k_{12} : \text{gốc } R_1^\circ \text{ ưu tiên phản ứng với monome } M_1.$$

$$r_2 = \frac{k_{22}}{k_{21}} > 1 \rightarrow k_{22} > k_{21} : \text{gốc } R_2^\circ \text{ ưu tiên phản ứng với monome } M_2$$

Các gốc tự do có xu hướng ưu tiên phản ứng với monome cùng loại, trong trường hợp này khả năng đồng trùng hợp xảy ra kém. Trong hệ đồng thời xảy ra cả quá trình đồng trùng hợp và trùng hợp, sản phẩm thu được là hỗn hợp của các polyme riêng lẻ và một phần copolyme.

Nếu $r_1 \gg 1$ và $r_2 \gg 1$, khi đó $k_{11} \gg k_{12}$ và $k_{22} \gg k_{21}$, nghĩa là các gốc tự do hầu như chỉ tham gia phản ứng với monome cùng loại, kết quả là tạo thành các polyme riêng lẻ. Quá trình đồng trùng hợp xem như không xảy ra.

3.2.3. Các phương pháp xác định hai hằng số đồng trùng hợp

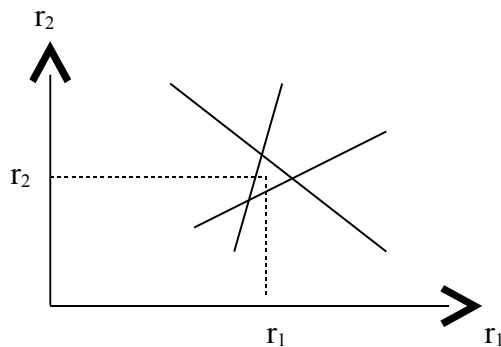
1. Phương pháp Alfrey

Giá trị của hai hằng số đồng trùng hợp r_1, r_2 rất có ý nghĩa trong quá trình đồng trùng hợp, vì nó cho biết khả năng phản ứng của các gốc tự do với các monome có trong hệ. Bằng thực nghiệm có thể xác định hai hằng số đồng trùng hợp r_1, r_2 .

Phương trình thành phần vi phân (9) có thể viết dưới dạng :

$$r_2 = \frac{[M_2]}{[M_1]} \left[\frac{m_2}{m_1} \left(\frac{[M_1]}{[M_2]} r_1 + 1 \right) - 1 \right] \quad (3.10)$$

Đây là phương trình tuyến tính giữa r_1 và r_2 . Các giá trị $[M_1], [M_2], m_1, m_2$ được xác định được bằng thực nghiệm. Bằng nhiều thí nghiệm khác nhau chúng ta vẽ đường biểu diễn của $r_2 = f(r_1)$. Về lý thuyết các đường thẳng này phải cắt nhau tại 1 điểm ứng với giá trị của r_1, r_2 . Nhưng thực tế do sai số trong thực nghiệm các đường thẳng này cắt nhau tạo thành một đa giác, từ trọng tâm của đa giác này xác định 2 giá trị tương ứng của r_1, r_2 .



Hình 3.2. Đồ thị xác định r_1, r_2 theo phương pháp Alfrey

2. Phương pháp Fineman - Ross

Từ phương trình thành phần vi phân của copolymer:

$$\frac{m_1}{m_2} = \frac{[M_1]}{[M_2]} \cdot \frac{r_1[M_1] + [M_2]}{r_2[M_2] + [M_1]}$$

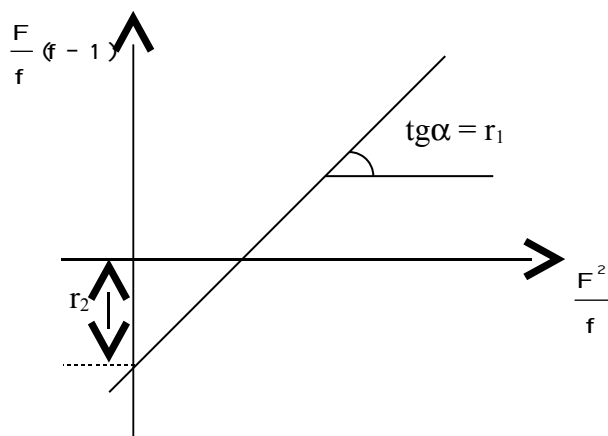
Nếu đặt $F = \frac{[M_1]}{[M_2]}$ và $f = \frac{m_1}{m_2}$, thay vào phương trình trên., ta có:

$$\frac{F}{f} (f - 1) = \frac{F^2}{f} r_1 - r_2 \quad (3.11)$$

Đây là phương trình tuyến tính giữa $\frac{F}{f} (f - 1)$ và $\frac{F^2}{f}$. Muốn vẽ được đồ thị phải xác định được F và f .

- Khi phản ứng xảy ra ở độ chuyển hóa thấp, có thể xem $[M_1], [M_2]$ chính bằng nồng độ ban đầu của 2 monome M_1, M_2 . Vậy $F = \frac{[M_{01}]}{[M_{02}]}$

- Bằng thực nghiệm phân tích thành phần của copolyme chúng ta xác định được m_1 và m_2 . Tính được $f = \frac{m_1}{m_2}$.



Hình 3.3. Đồ thị xác định r_1, r_2 theo phương pháp Fineman - Ross

3.3. Khả năng phản ứng của monome và góc tự do

3.3.1. ảnh hưởng của hiệu ứng cảm ứng và hiệu ứng liên hợp

Xét các monome dạng vinyl $CH_2 = CHX$, trong quá trình trùng hợp, nếu liên kết đôi của monome càng bị phân cực thì monome càng hoạt động, nghĩa là hoạt tính của monome càng cao, khi đó tốc độ của giai đoạn khơi mào và phát triển mạch càng tăng.

Độ phân cực liên kết đôi của monome phụ thuộc vào bản chất của nhóm thế $-X$, số lượng và sự phân bố các nhóm thế vào 2 nguyên tử cacbon ở liên kết đôi.

Nếu có 1 hay 2 nhóm thế $-X$ ở cùng 1 nguyên tử cacbon thì sẽ làm tăng sự phân cực của liên kết đôi, tăng khả năng phản ứng của monome $CH_2=CHX$, $CH_2=CXX$.

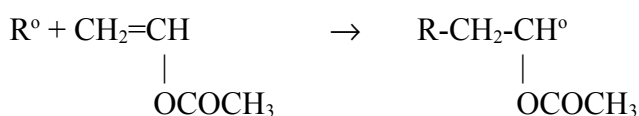
Ngược lại nếu 2 nhóm thế $-X$ được phân bố đều ở 2 vị trí cacbon khi đó phân tử không bị phân cực, làm giảm hoạt tính của monome $X-CH=CH-X$

Khả năng phản ứng của các monome dạng vinyl được sắp xếp theo chiều tăng dần như sau:



Trong khi đó ảnh hưởng của hiệu ứng cảm ứng và hiệu ứng liên hợp gây ra bởi các nhóm thế $-X$ đến khả năng phản ứng của các gốc tự do thì hoàn toàn ngược lại so với monome. Các nhóm thế làm tăng khả năng phản ứng của monome nhưng đã làm cho mức độ ổn định điện tử ở gốc tự do bị thay đổi vì thế làm giảm hoạt tính của gốc.

Ví dụ monome vinylaxetat kém hoạt động vì hiệu ứng liên hợp của nó gần bằng 0 sẽ cho gốc tự do tương ứng rất hoạt động :



Trong khi đó monome styren rất hoạt động nhờ hiệu ứng liên hợp mạnh lại cho gốc tự do kém hoạt động.





Như vậy sự có mặt của nhóm thế có hiệu ứng cảm ứng hoặc hiệu ứng liên hợp sẽ làm tăng khả năng phản ứng của monome, nhưng lại làm giảm khả năng phản ứng của gốc tự do. Điều cần lưu ý là ảnh hưởng của hiệu ứng liên hợp đến gốc tự do lớn hơn đến monome, bởi vì linh độ của điện tử tự do cao hơn linh độ của cặp điện tử nên hiệu ứng liên hợp trong gốc xảy ra mạnh hơn trong monome.

Gọi R° , R_x° , M và M_x là 2 gốc và 2 monome không và có nhóm thế có khả năng liên hợp. Khi đó nếu tiến hành đồng trùng hợp thì ở giai đoạn phát triển mạch có thể xảy ra 4 loại phản ứng sau:

1. $R^\circ + M \rightarrow R^\circ$
2. $R^\circ + M_x \rightarrow R_x^\circ$
3. $R_x^\circ + M \rightarrow R^\circ$
4. $R_x^\circ + M_x \rightarrow R_x$

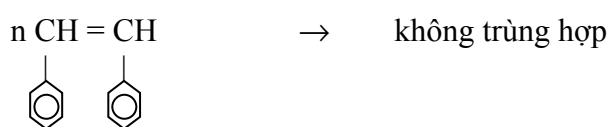
Dựa vào ảnh hưởng của hiệu ứng liên hợp đến monome và gốc tự do, chúng ta có thể sắp xếp thứ tự khả năng của các phản ứng trên theo chiều giảm dần như sau:

$$2 > 1 > 4 > 3$$

3.3.2. ảnh hưởng của hiệu ứng không gian

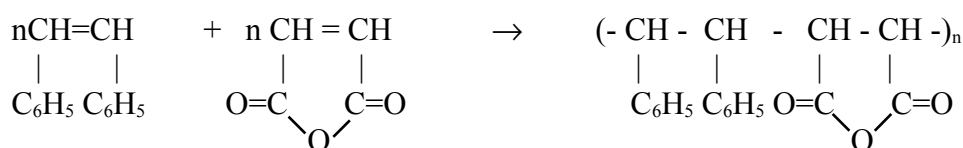
Nếu monome dạng vinyl chỉ có một nhóm thế thì sẽ làm cho độ phân cực của liên kết đôi tăng lên, tăng khả năng phản ứng của monome. Nếu có hai nhóm thế cùng nằm ở một vị trí của nguyên tử cacbon thì độ phân cực của liên kết đôi càng tăng, khả năng phản ứng của monome càng cao. Nhưng nếu hai nhóm thế ở hai vị trí cacbon khác nhau thì một mặt không làm tăng độ phân cực của monome, mặt khác nếu kích thước của hai nhóm thế càng lớn sẽ ngăn cản các monome tiến đến gần nhau để tham gia phản ứng trùng hợp. Hiện tượng trên được giải thích là do hiệu ứng cản trở không gian của các nhóm thế có kích thước lớn.

Ví dụ : 1,2- diphenyletylen không có khả năng tham gia trùng hợp



3.3.3. ảnh hưởng của độ phân cực

Khi tiến hành phản ứng đồng trùng hợp từ 2 monome, nếu tích số hai hằng số đồng trùng hợp $r_1 \cdot r_2 \rightarrow 0$ thì sản phẩm có tính luân phiên càng cao. Ví dụ anhydric maleic có $r_1 = 0,015$ và styren có $r_2 = 0,04$. Người ta thấy rằng sự luân phiên của copolyme là do độ phân cực của hai monome quyết định. Độ phân cực càng cao thì sự luân phiên càng lớn. Chính vì vậy mà anhydric maleic (chất thu điện tử) và diphenyletylen (chất cho điện tử) có khả năng đồng trùng hợp với nhau được trong khi từng monome riêng lẻ không có khả năng trùng hợp:



Alfrey và Price đã chứng minh ảnh hưởng của độ phân cực đến xu hướng luân phiên của các nhóm monome khác nhau trong mạch copolyme qua phương trình bán thực nghiệm, phương trình này được chứng minh dựa trên 2 giả thiết:

1. Xu hướng luân phiên là do tương tác điện của monome và gốc tự do gây nên.
2. Điện tích của monome và gốc tự do là như nhau.

Theo Alfrey và Price thì hằng số tốc độ của 4 loại phản ứng ở giai đoạn phát triển mạch trong quá trình đồng trùng hợp là:

$$\begin{aligned} k_{11} &= P_1 Q_1 e^{-e_1^2} & k_{12} &= P_1 Q_2 e^{-e_1 e_2} \\ k_{21} &= P_2 Q_1 e^{-e_1 e_2} & k_{22} &= P_2 Q_2 e^{-e_2^2} \end{aligned}$$

với - P_i, Q_i là hai đại lượng đặc trưng cho khả năng phản ứng của gốc và monome
- e_1, e_2 là điện tích trên gốc và monome.

$$r_1 = \frac{k_{11}}{k_{12}} = \frac{Q_1}{Q_2} e^{-e_1(e_1 - e_2)} \quad (3.12)$$

$$r_2 = \frac{k_{22}}{k_{21}} = \frac{Q_2}{Q_1} e^{-e_2(e_2 - e_1)} \quad (3.13)$$

Từ (3.12) và (3.13) ta có:

$$r_1 \cdot r_2 = e^{-(e_1 - e_2)^2} \quad (3.14)$$

Từ biểu thức (3.14) chúng ta có nhận xét:

+ Nếu $e_1 = e_2$ tức là $r_1 \cdot r_2 = 1$. Đây là trường hợp đồng trùng hợp lý tưởng: không có sự luân phiên.

+ Nếu $e_1 \neq e_2$ tức là $r_1 \cdot r_2 < 1$, sản phẩm có sự luân phiên giữa hai loại monome. Nếu sự khác biệt giữa e_1 và e_2 càng lớn thì $r_1 \cdot r_2 \ll 1$ hay $r_1 \cdot r_2 \rightarrow 0$, sản phẩm có sự luân phiên càng cao giữa hai loại monome.

Tuy nhiên phương pháp trên có những hạn chế là: để có được phương trình (3.14) hai tác giả đã thừa nhận hệ số điện tích của gốc và monome là như nhau, điều này không chính xác, bởi vì:

- Điện tích của gốc và monome không thể bằng nhau.

- Nếu monome và gốc có mang điện tích thì dung môi với độ phân cực khác nhau sẽ ảnh hưởng đến khả năng phản ứng của chúng.

3.4. Sự phụ thuộc giữa thành phần copolyme và độ chuyển hoá của monome TRONG QUÁ TRÌNH ĐỒNG TRÙNG HỢP

Chúng ta biết rằng tính chất cơ lý của copolyme phụ thuộc vào thành phần của chúng, như vậy đánh giá sự phụ thuộc thành phần copolyme vào độ biến hoá của monome là một cách gián tiếp đánh giá sự phụ thuộc tính chất cơ lý của copolyme vào độ biến hoá. Điều này có lợi trong thực tiễn sản xuất, người ta chọn độ biến hoá phù hợp để thu được sản phẩm có những tính chất cơ lý mong muốn.

Xét quá trình đồng trùng hợp hai monome M_1 và M_2 . Giả sử hỗn hợp monome ban đầu chứa M mol của cả 2 monome M_1 và M_2 . Gọi:

- F_1 là phân số mol của monome M_1 trong hỗn hợp monome.

- f_1 là phân số mol của monome M_1 trong copolyme.

Sau thời gian t , giả sử có dM mol monome tham gia phản ứng, tổng số mol monome còn lại là $(M - dM)$, phân số mol của monome M_1 còn lại là $(F_1 - dF_1)$ và trong copolyme có chứa $f_1 dM$ mol monome M_1 .

Theo định luật bảo toàn vật chất thì số mol monome mất đi trong hỗn hợp ban đầu chính bằng số mol copolyme tạo thành, ta có:

$$F_1 M - (F_1 - dF_1)(M - dM) = f_1 dM \quad (3.15)$$

$$F_1 M - F_1 M + F_1 dM + M dF_1 - dM dF_1 = f_1 dM$$

Vì $dM dF_1$ là đại lượng vô cùng nhỏ có thể bỏ qua, ta có:

$$M dF_1 = (f_1 - F_1) dM$$

$$\text{hay} \quad \frac{dF_1}{(f_1 - F_1)} = \frac{dM}{M} \quad (3.16)$$

Lấy tích phân phương trình (3.16), ta có :

$$\int_{F_{01}}^{F_1} \frac{dF_1}{(f_1 - F_1)} = \int_{M_0}^M \frac{dM}{M} = \ln \frac{M}{M_0}$$

$$\text{hay} \quad \int_{F_{01}}^{F_1} \frac{dF_1}{(F_1 - f_1)} = \ln \frac{M_0}{M} \quad (3.17)$$

Mặt khác ta có độ chuyển hoá q được tính theo biểu thức:

$$q = \frac{M_0 - M}{M_0} = 1 - \frac{M}{M_0}$$

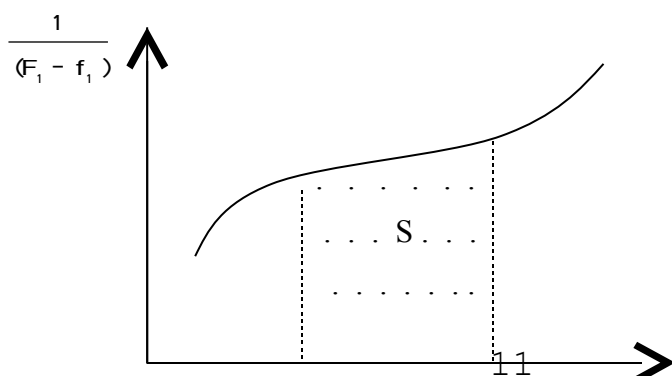
$$\text{hay} \quad \frac{M_0}{M} = \frac{1}{1 - q} \quad (3.18)$$

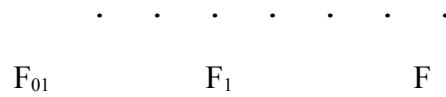
Thay (3.18) vào (3.17), ta có :

$$\int_{F_{01}}^{F_1} \frac{dF_1}{(F_1 - f_1)} = \ln \frac{1}{1 - q} \quad (3.19)$$

Phương trình (3.19) cho biết sự phụ thuộc giữa thành phần copolyme (f_1) vào độ chuyển hoá (q) của monome.

Tích phân ở vế trái của phương trình (3.19) được xác định bằng phương pháp đồ thị như sau:





Nếu giữ nguyên 2 cận F_{01} và F_1 mà thay đổi đại lượng f_1 hoặc giữ cố định f_1 mà thay đổi 2 cận F_{01} và F_1 thì ta sẽ có được mối liên hệ giữa diện tích S và độ chuyển hoá q , từ đó suy ra sự phụ thuộc giữa thành phần của copolyme và độ biến hoá của monome.