ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ
Том 2 1960 № 11

ИССЛЕДОВАНИЕ УРАВНЕНИЙ СОСТАВА ТРЕХКОМПОНЕНТНЫХ СОПОЛИМЕРОВ. I

А. И. Тарасов, В. А. Цхай, С. С. Спасский

Большие возможности в получении сополимеров с новыми свойствами может дать сополимеризация систем из трех мономеров. Для решения задачи получения однородных по составу сополимеров с оптимальными свойствами необходимо знать взаимосвязь между исходным соотношением мономеров и составом сополимера. Алфрей и Голдфингер [1,2] вывели уравнение состава трехкомпонентной системы с использованием констант сополимеризации для двухкомпонентных систем. По этим уравнениям методом подбора можно установить азеотропный состав, при котором получается однородный по составу сополимер. Однако такой метод является весьма трудоемким и громоздким. В некоторых работах [2,3] дан частичный анализ уравнений состава трехкомпонентной системы. Только в статье Слокомба [4] описан графический метод нахождения азеотропных составов сополимеров. Этот метод позволяет установить характер поведения системы при различных соотношениях мономеров. Следует отметить, что метод имеет некоторую ограниченность. Он предполагает существование только «азеотропных» линий, количество которых определяется количеством азеотропных сополимеров отдельных пар мономеров данной системы. Автор совершенно не рассматривает возможность существования других случаев азеотропа.

Целью данного исследования являлась разработка простых и удобных критериев установления азеотропного состава сополимеров на основе анализа уравнений состава для того случая, когда возможен только один азеотропный состав, условно названный азеотропной точкой.

Задача определения азеотропного состава заключается в нахождении таких соотношении между молярными концентрациями компонентов M_1', M_2' и M_3' в исходной смеси, которые были бы соответственно пропорциональны концентрациям m_1, m_2 и m_3 этих же компонентов в начальный момент времени в образовавшемся полимере. Соотношения между m_1, m_2 и m_3 (равные соответственно dM_1', $-dM_2'$, $-dM_3'$) зависят как от молярных концентраций M_1', M_2' и M_3', так и от относительных констант скоростей r_{12}, r_{21}, r_{13}, r_{31}, r_{23}, r_{32} и определяются формулами (1а, б, в)

$$\frac{m_1}{m_3}=\frac{M_1'\left(\frac{M_1'}{r_{31}r_{21}}+\frac{M_2'}{r_{21}r_{32}}+\frac{M_3'}{r_{31}r_{23}}\right)\left(M_1'+\frac{M_2'}{r_{12}}+\frac{M_3'}{r_{13}}\right)}{M_3'\left(\frac{M_1'}{r_{13}r_{21}}+\frac{M_2'}{r_{23}r_{12}}+\frac{M_3'}{r_{13}r_{23}}\right)\left(M_3'+\frac{M_1'}{r_{31}}+\frac{M_2'}{r_{32}}\right)} \tag{1а}$$

$$\frac{m_2}{m_3}=\frac{M_2'\left(\frac{M_1'}{r_{12}r_{31}}+\frac{M_2'}{r_{12}r_{32}}+\frac{M_3'}{r_{13}r_{32}}\right)\left(M_2'+\frac{M_1'}{r_{21}}+\frac{M_3'}{r_{23}}\right)}{M_3'\left(\frac{M_1'}{r_{13}r_{21}}+\frac{M_2'}{r_{23}r_{12}}+\frac{M_3'}{r_{13}r_{23}}\right)\left(M_3'+\frac{M_1'}{r_{31}}+\frac{M_2'}{r_{32}}\right)} \tag{1б}$$

$$M_1'+M_2'+M_3'=1. \tag{1в}$$

В азеотропной точке должно иметь место

$$\frac{m_1}{m_3} = \frac{M_1'}{M_3'} \quad \text{и} \quad \frac{m_2}{m_3} = \frac{M_2'}{M_3'} \tag{2}$$

Следовательно, в этом случае уравнения (1) будут иметь вид:

$$\frac{\left(\frac{M_1'}{r_{31}r_{21}} + \frac{M_2'}{r_{21}r_{32}} + \frac{M_3'}{r_{31}r_{23}}\right)\left(M_1' + \frac{M_2'}{r_{12}} + \frac{M_3'}{r_{13}}\right)}{\left(\frac{M_1'}{r_{13}r_{21}} + \frac{M_2'}{r_{23}r_{12}} + \frac{M_3'}{r_{13}r_{23}}\right)\left(M_3' + \frac{M_1'}{r_{31}} + \frac{M_2'}{r_{32}}\right)} = 1 \tag{3а}$$

$$\frac{\left(\frac{M_1'}{r_{12}r_{31}} + \frac{M_2'}{r_{12}r_{32}} + \frac{M_3'}{r_{32}r_{13}}\right)\left(M_2' + \frac{M_1'}{r_{21}} + \frac{M_3'}{r_{23}}\right)}{\left(\frac{M_1'}{r_{13}r_{21}} + \frac{M_2'}{r_{23}r_{12}} + \frac{M_3'}{r_{13}r_{23}}\right)\left(M_3' + \frac{M_1'}{r_{31}} + \frac{M_2'}{r_{32}}\right)} = 1 \tag{3б}$$

$$M_1' + M_2' + M_3' = 1. \tag{3в}$$

Формулы (3а, б, в) представляют систему трех уравнений с тремя неизвестными. Можно легко перейти к системе двух уравнений с двумя неизвестными. Для этого нужно исключить одно из неизвестных, пользуясь соотношением (3в). Однако при этом ограничения, накладываемые на M_1', M_2' и M_3, а именно то, что каждое из них положительно и не может быть больше единицы, не снимаются. Это весьма затрудняет исследование и решение уравнений (3).

Представляется более разумным осуществить переход к системе уравнений с двумя неизвестными простой заменой величины M_1', M_2' и M_3' через новые величины M_1 и M_2, определяемые следующим образом:

$$M_1 = \frac{M_1'}{M_3'}, \quad M_2 = \frac{M_2'}{M_3'}. \tag{4}$$

Для величин M_1 и M_2 ограничение, подобное (1в), будет снято и любые одновременно положительные значения для них будут иметь реальный смысл. Легко также совершить обратный переход к величинам M_1', M_2' и M_3', пользуясь уравнениями (4) и (3в).

Представляется удобным также ввести величины, обратные относительным константам скоростей,

$$A_{12} = \frac{1}{r_{12}}, \quad A_{21} = \frac{1}{r_{21}}, \quad A_{13} = \frac{1}{r_{13}}, \quad A_{31} = \frac{1}{r_{31}},$$
$$A_{23} = \frac{1}{r_{23}}, \quad A_{32} = \frac{1}{r_{32}}. \tag{5}$$

Уравнения (3а) и (3б), записанные через новые неизвестные величины M_1 и M_2 и постоянные (5), примут вид:

$$(A_{31}A_{21}M_1 + A_{21}A_{32}M_2 + A_{31}A_{23})(M_1 + A_{12}M_2 + A_{13}) -$$
$$- (A_{13}A_{21}M_1 + A_{23}A_{12}M_2 + A_{13}A_{23})(A_{31}M_1 + A_{32}M_2 + 1) = 0 \tag{6а}$$

$$(A_{12}A_{31}M_1 + A_{12}A_{32}M_2 + A_{32}A_{13})(A_{21}M_1 + M_2 + A_{23}) -$$
$$- (A_{13}A_{21}M_1 + A_{23}A_{12}M_2 + A_{13}A_{23})(A_{31}M_1 + A_{32}M_2 + 1) = 0. \tag{6б}$$

Система уравнений (6) после приведения к нормальному виду имеет вид:

$$AM_1^2 + 2BM_1M_2 + CM_2^2 + 2DM_1 + 2EM_2 + F = 0$$
$$A_1M_1^2 + 2B_1M_1M_2 + C_1M_2^2 + 2D_1M_1 + 2E_1M_2 + F_1 = 0,$$

в котором коэффициенты при неизвестных равны:

$$\begin{aligned} A &= A_{21}A_{31}l_1 & A_1 &= A_{21}A_{31}l_1' \\ 2B &= A_{21}A_{32}l_1 + A_{12}A_{31}l_2 & 2B_1 &= A_{21}A_{32}l_1' + A_{12}A_{31}l_2' \\ C &= A_{12}A_{32}l_2 & C_1 &= A_{12}A_{32}l_2' \\ 2D &= A_{23}A_{31}l_1 + A_{21}A_{13}l_3 & 2D_1 &= A_{23}A_{31}l_1' + A_{21}A_{13}l_3' \\ 2E &= A_{12}A_{23}l_3 + A_{13}A_{32}l_2 & 2E_1 &= A_{12}A_{23}l_3' + A_{13}A_{32}l_2' \\ F &= A_{13}A_{23}l_3 & F_1 &= A_{13}A_{23}l_3' \end{aligned} \tag{8}$$

В выражения для коэффициентов введены следующие сокращенные обозначения:

$$\begin{aligned} l_1 &= 1 - A_{13} & l_1' &= A_{12} - A_{13} \\ l_2 &= A_{21} - A_{23} & l_2' &= 1 - A_{23} \\ l_3 &= A_{31} - 1 & l_3' &= A_{32} - 1 \end{aligned} \tag{9}$$

Как известно, решение системы двух уравнений второй степени с двумя неизвестными в общем случае сводится к нахождению корней уравнения 4-й степени с одним неизвестным. Такое уравнение может быть получено следующим путем. Будем рассматривать левые части уравнений (7) как квадратные трехчлены относительно одного из неизвестных, например M_1 (в предположении, что хотя бы одно из чисел A или A_1 отлично от нуля). Составим выражение для результата двух уравнений. Корни результанта будут одновременно являться и корнями системы уравнений (7) [5].

Полученное указанным способом уравнение для определения неизвестного M_2 имеет вид

$$\begin{gathered} A_{12}A_{32}(A_{12}A_{21}A_{31}A_{32} - A_{12}A_{21}A_{31}A_{32})Q^2M_2^4 + \\ + \gamma A_{12}Q(A_{31}A_{32}Q + A_{21}A_{32}P + A_{31}A_{12}R)M_2^3 + \\ + \gamma[A_{13}A_{31}(A_{32}Q + A_{12}R)Q - A_{12}A_{21}(A_{23}P + A_{13}R)P - \gamma PQ]M_2^2 - \\ - A_{13}\gamma(A_{21}A_{23}P + A_{23}A_{31}Q + A_{13}A_{21}R)PM_2 + \\ + A_{13}A_{23}(A_{13}A_{31}A_{21}A_{23} - A_{13}A_{31}A_{21}A_{23})P^2 = 0, \end{gathered} \tag{10}$$

где

$$\gamma = A_{12}A_{23}A_{31} - A_{21}A_{13}A_{32} \tag{11}$$

и

$$P = l_1l_3' - l_1'l_3 \tag{12а}$$

$$Q = l_2l_1' - l_2'l_1 \tag{12б}$$

$$R = l_3l_2' - l_3'l_2 \tag{12в}$$

Замечаем, что коэффициент при неизвестном четвертой степени уравнения (10) и свободный член тождественно равны нулю; сокращая оставшиеся члены уравнения на общий множитель $\gamma\,(\gamma \neq 0)$ [1], получим

$$\begin{gathered} \{A_{12}Q(A_{31}A_{32}Q + A_{21}A_{32}P + A_{12}A_{31}R)M_2^2 + \\ + [A_{13}A_{31}(A_{32}Q + A_{12}R)Q - A_{12}A_{21}(A_{23}P + A_{13}R)P - \gamma PQ]M_2 - \\ - A_{13}P(A_{21}A_{23}P + A_{23}A_{31}Q + A_{13}A_{21}R)\}M_2 = 0. \end{gathered} \tag{13}$$

[1] Частный случай, когда $\gamma = 0$, будет рассмотрен особо.

Совершенно аналогичным путем может быть получено уравнение для определения корней M_1 и оно имеет вид

$$\{A_{21}Q(A_{31}A_{32}Q + A_{21}A_{32}P + A_{12}A_{31}R)M_1^2 + \\ + [A_{32}A_{23}(A_{31}Q + A_{21}P)Q - A_{12}A_{21}R(A_{23}P + A_{13}R) + \gamma RQ]M_1 - \\ - A_{23}R(A_{12}A_{23}P + A_{13}A_{32}Q + A_{12}A_{13}R)\}M_1 = 0. \tag{14}$$

Уравнение (14) может быть получено заменой в (13) индексов 1 на 2 и 2 на 1. Необходимо при этом иметь в виду, что P, Q и R, будучи выражены посредством формул (12) и (9) через величины A_{12}, A_{21}, A_{13} и т. д., преобразуются: P в R, а R в P; Q остается без изменения.

В определенном парном сочетании корни уравнений (13) и (14) будут являться решениями системы (7). Соответствие между корнями M_1 и M_2 может быть установлено при помощи уравнения

$$M_1 = -\frac{A_{12}A_{32}QM_2^2 + (A_{32}A_{13}Q - A_{12}A_{23}P)M_2 - A_{13}A_{23}P}{A_{12}A_{31}QM_2 - A_{21}A_{13}P}, \tag{15}$$

которое получено путем исключения члена M_1^2 из системы (7); совместно с одним из его уравнений составляем систему, эквивалентную (7). Если исключить из системы (7) член с квадратом неизвестного M_2, то будем иметь[1]

$$M_2 = -\frac{A_{21}A_{31}QM_1^2 + (A_{31}A_{23}Q - A_{13}A_{21}R)M_1 - A_{13}A_{23}R}{A_{21}A_{32}QM_1 - A_{12}A_{23}R}. \tag{16}$$

Уравнения (15) и (16) можно представить в следующем виде:

$$M_1 = -\frac{A_{32}\left(M_2 + \frac{A_{13}}{A_{12}}\right)\left(M_2 - \frac{A_{23}P}{A_{32}Q}\right)}{A_{31}\left(M_2 - \frac{A_{21}A_{13}P}{A_{31}A_{12}Q}\right)} \tag{17а}$$

$$M_2 = -\frac{A_{31}\left(M_1 + \frac{A_{23}}{A_{21}}\right)\left(M_1 - \frac{A_{13}R}{A_{31}Q}\right)}{A_{32}\left(M_1 - \frac{A_{12}A_{23}R}{A_{32}A_{21}Q}\right)}. \tag{17б}$$

Прежде всего нетрудно видеть, что $M_1 = 0$ и $M_2 = 0$, являясь соответственно корнями уравнений (14) и (13), совместно не будут являться решением системы (7), если принять, что F и F_1 в (7) не равны одновременно нулю. Это означает, что какой-то ненулевой корень $[M_2]_1$ уравнения (13) при подстановке в (17а) дает нулевой корень $[M_1]_1$ уравнения (14), или, на основании (17а),

$$[M_1]_1 = -\frac{A_{32}\left([M_2]_1 + \frac{A_{13}}{A_{12}}\right)\left([M_2]_1 - \frac{A_{23}P}{A_{32}Q}\right)}{A_{31}\left([M_2]_1 - \frac{A_{21}A_{13}P}{A_{12}A_{31}Q}\right)} = 0. \tag{18}$$

Так как числитель и знаменатель не обращаются одновременно в нуль (при $\gamma \neq 0$), то либо $M_2 = -A_{13}/A_{12}$, либо $M_2 = (A_{23}/A_{32})(P/Q)$ являются корнем уравнения (13). Подстановкой в (13) убеждаемся, что корнем будет $[M_2]_1 = -A_{13}/A_{12}$. Следовательно, $[M_1]_1 = 0$ и $[M_2]_1 = -A_{13}/A_{12}$ являются решением системы (7).

Проводя деление левой части уравнения (13) на $A_{12}M_2 + A_{13}$, получим

$$(A_{12}M_2 + A_{13})[Q(A_{31}A_{32}Q + A_{21}A_{32}P + A_{31}A_{12}R)M_2 - \\ - P(A_{21}A_{23}P + A_{21}A_{13}R + A_{23}A_{31}Q)]M_2 = 0. \tag{19}$$

[1] Можно также убедиться, что уравнение (15) переходит в (16) при замене P на R и индексов 1 на 2 и 2 на 1.

Аналогичным образом можно показать, что вторым решением системы (7) является $[M_1]_2 = -A_{23}/A_{21}$ и $[M_2]_2 = 0$. После разложения левой части (14) на множители будем иметь

$$(A_{21}M_1 + A_{23})\,[Q\,(A_{31}A_{32}Q + A_{21}A_{32}P + A_{31}A_{12}R)\,M_1 - \\ - R\,(A_{13}A_{32}Q + A_{12}A_{23}P + A_{12}A_{13}R)]\,M_1 = 0. \qquad (20)$$

Итак, мы имеем следующие решения системы уравнений (7):

$$1)\quad [M_1]_1 = 0, \quad [M_2]_1 = -\frac{A_{13}}{A_{12}}; \qquad (21а)$$

$$2)\quad [M_1]_2 = -\frac{A_{23}}{A_{21}}, \qquad [M_2]_2 = 0; \qquad (21б)$$

$$3)\quad [M_1]_3 = \frac{R\,(A_{13}A_{32}Q + A_{12}A_{23}P + A_{12}A_{13}R)}{Q\,(A_{31}A_{32}Q + A_{21}A_{32}P + A_{12}A_{31}R)}$$

$$[M_2]_3 = \frac{P\,(A_{21}A_{23}P + A_{23}A_{31}Q + A_{21}A_{13}R)}{Q\,(A_{31}A_{32}Q + A_{21}A_{32}P + A_{12}A_{31}R)} \qquad (21в)$$

Решения (21а) и (21б) не имеют физического смысла. Решение (21в) будет иметь физический смысл, если оба корня $[M_1]_3$ и $[M_2]_3$ положительны.

Общий случай: ни один из P, Q и R не равен нулю. Для того чтобы $[M_1]_3$ и $[M_2]_3$ были одновременно положительны, вполне достаточно, чтобы P, Q и R были одного знака, что видно из рассмотрения решения (21в). Это требование является необходимым условием существования азеотропной точки. Действительно, пусть Q и R будут разных знаков, тогда, подставляя в уравнение (16) положительное M_1, мы всегда получим отрицательные значения для M_2. Если Q и P разных знаков, то, обращаясь к уравнениям (15), убедимся, что положительному значению M_2 будет всегда соответствовать отрицательное значение M_1. Таким образом, если P, Q и R не будут одного знака, то не будет одновременно положительных корней системы (7) и, следовательно, для того чтобы трехкомпонентная система (ни один из M_1', M_2', M_3' не равен нулю) имела точку азеотропа, необходимо и достаточно, чтобы P, Q и R были одного знака.

Частные случаи: 1. $Q \neq 0$, $R \neq 0$, $P = 0$.
2. $P \neq 0$, $R \neq 0$, $Q = 0$.
3. $Q \neq 0$, $P \neq 0$, $R = 0$.

В первом случае обращаемся к уравнению (15) и убеждаемся, что при положительном M_2 не может быть положительного M_1.

Во втором и третьем случаях, обращаясь к уравнению (16) (вначале при $Q = 0$, а затем при $R = 0$), убеждаемся, что положительным значениям M_1 будет всегда соответствовать отрицательное M_2. Таким образом, во всех трех случаях не существует двух одновременно положительных корней системы (7).

При практическом анализе трехкомпонентной системы в первую очередь следует обратить внимание на знаки обозначений l (9). Если l_1, l_2, l_3 или l_1', l_2', l_3' имеют одинаковый знак, что имеет место при [1]

$$\begin{array}{lcl} r_{13} > 1 & & r_{23} > 1 \\ r_{31} < 1 & \text{или} & r_{32} < 1 \\ r_{21} < r_{23} & & r_{12} < r_{13}, \end{array}$$

[1] Знаки неравенства в каждой группе могут быть заменены на обратный.

то все коэффициенты одного из уравнений (7) будут одного знака и система уравнений не имеет одновременно обоих положительных корней M_1 и M_2; следовательно, трехкомпонентная система не имеет азеотропного состава сополимеров.

Если ни в какой комбинации мономеров это достаточное условие отсутствия азеотропного состава не выполняется, то следует определить

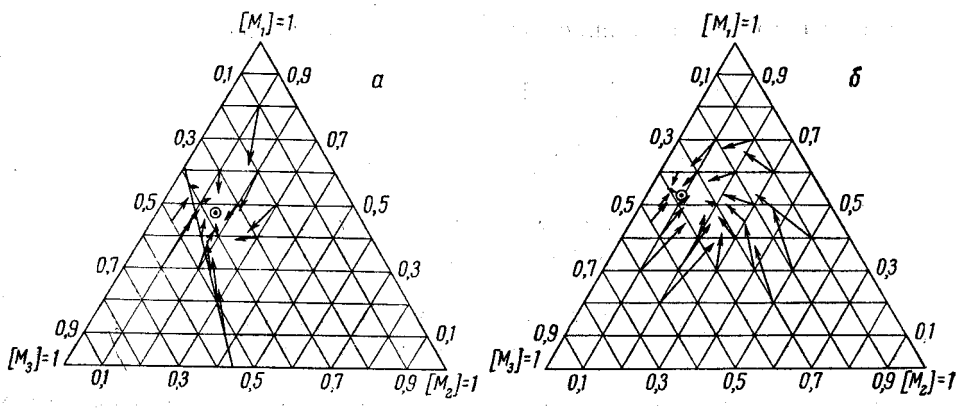

Диаграмма «Состав исходной смеси мономеров (начало стрелки) — состав сополимера (конец стрелки)» для системы: *а* — стирол (M_1) — 2,5-дихлорстирол (M_2) — акрилонитрил (M_3), *б* — стирол (M_1) — винилиденхлорид (M_2) — диэтилфумарат (M_3). Концентрация мономеров выражена в молярных долях. ⊙ — рассчитанный азеотропный состав

величины R, P и Q по формулам (12). Дальнейшее нахождение азеотропного состава сополимеров сводится к решению уравнений (21в, 4 и 3в). Проверка проводится подстановкой найденных концентраций мономеров в уравнения (3).

Трехкомпонентные системы винильных мономеров, имеющие азеотропный состав

Трехкомпонентные системы	Константы сополимеризации [6]						P	Q	R	Азеотропный состав, мол. доли
	r_{12}	r_{21}	r_{13}	r_{31}	r_{23}	r_{32}				
Стирол — винилиденхлорид — диэтилфумарат	2,0	0,14	0,3	0,07	12,2	0,046	—10,74	—17,84	—134,2	0,529 0,093 0,378
Метилметакрилат — 2,5-дихлорстирол — акрилонитрил	0,44	2,25	1,35	0,18	0,07	0,22	—6,057	—17,77	—11,44	0,139 0,387 0,474
Стирол — 2,5-дихлорстирол — акрилонитрил	0,29	2,2	0,41	0,04	0,07	0,22	—29,32	—33,08	—269,9	0,467 0,153 0,380

В таблице приведены системы, имеющие азеотропную точку.

На рисунке представлены две диаграммы тройных систем из числа приведенных в таблице. Стрелки на диаграммах характеризуют исходный состав смеси (начало стрелки) и состав сополимера, образующегося в начальный момент (конец стрелки) [4]. Расчет проводили по уравнениям (1). Точкой обозначен азеотропный состав, найденный по изложенной методике. Диаграммы наглядно показывают, что все стрелки имеют ориентацию к азеотропному составу.

Представляет интерес система стирол — 2,5-дихлорстирол — акрилонитрил. Согласно Слокомбу [4], эта система должна иметь азеотроп-

ную линию (рис. *а*). Однако, как видно из рис. *а*, бóльшая часть линий не дает азеотропного состава. Только небольшой участок линии, близкий к азетропной точке, дает сополимеры, по составу приближающиеся к азеотропному.

Приведенные примеры трехкомпонентных систем показывают, что разработанная методика позволяет легко установить наличие азеотропного состава сополимеров трехкомпонентной системы и провести его расчет.

Выводы

1. Исследованы уравнения состава трехкомпонентных сополимеров с целью установления критериев существования азеотропного состава. Найдена взаимосвязь между относительными константами сополимеризации бинарных систем, при которых возможно существование азеотропного состава в трехкомпонентных системах винильных мономеров.

2. Показано, что трехкомпонентная система может иметь только один азеотропный состав.

Институт химии Уральского
филиала АН СССР

Поступила в редакцию
29 I 1960

ЛИТЕРАТУРА

1. T. Alfrey, G. Goldfinger, J. Chem. Phys., **12**, 322, 1944.
2. T. Alfrey, G. Goldfinger, J. Chem. Phys., **14**, 115, 1946.
3. C. Walling, E. R. Briggs, J. Amer. Chem. Soc., **67**, 1774, 1945.
4. R. J. Slocombe, J. Polymer Sci., **26**, 9, 1957.
5. А. Г. Курош. Курс высшей алгебры, ОГИЗ, Гостехиздат, М., 1946.
6. Т. Алфрей, Д. Борер, Г. Марк, Сополимеризация, Изд. ин. лит., М., 1953.

EQUATIONS FOR THREE COMPONENT COPOLYMERS. I

A. I. Tarasov, V. A. Tskhai, S. S. Spasskiĭ

Summary

Equations for the composition of three component copolymers have been investigated with the objective of establishing criteria for the existence of azeotropic systems. A correlation has been found between the monomer reactivity ratios of binary mixtures for which an azeotropic composition of three component vinyl polymer systems is possible. It has been shown that the three component system can have only one azeotropic composition.