

**ИССЛЕДОВАНИЕ УРАВНЕНИЙ СОСТАВА ТРЕХКОМПОНЕНТНЫХ СОПОЛИМЕРОВ. II**

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

В предыдущем сообщении [1] был предложен метод нахождения азеотропного состава трехкомпонентных сополимеров и дан критерий его существования. Для исследования были использованы уравнения состава, выведенные Алfreем и Голдфингером [2]. Анализ большого числа трехкомпонентных систем показал, что большинство из них имеет не один азеотропный состав, а область, в которой условие азеотропности выполняется приближенно. Слокомб [3] считает, что приближенные азеотропные составы находятся на линии, соединяющей азеотропные составы для двухкомпонентных систем мономеров на тройной диаграмме. Однако следует заметить, что эта линия не всегда оказывается хорошим приближением. Поэтому представлялось интересным рассмотреть случай приближенных азеотропных составов на основании анализа уравнений трехкомпонентных систем.

Для азеотропного состава уравнения Алfreя и Голдфингера могут быть представлены в следующем виде:

$$A_{21}A_{31}k_1M_1^2 + (A_{21}A_{32}k_1 + A_{12}A_{31})M_1M_2 + A_{12}A_{32}M_2^2 + (A_{23}A_{31}k_1 + A_{21}A_{13}k_2)M_1 + (A_{12}A_{23}k_2 + A_{13}A_{32})M_2 + A_{13}A_{23}k_2 = 0, \quad (1a)$$

$$A_{21}A_{31}k'_1M_1^2 + (A_{21}A_{32}k'_1 + A_{12}A_{31})M_1M_2 + A_{12}A_{32}M_2^2 + (A_{23}A_{31}k'_1 + A_{21}A_{13}k'_2)M_1 + (A_{12}A_{32}k'_2 + A_{13}A_{32})M_2 + A_{13}A_{23}k'_2 = 0, \quad (1b)$$

где

$$M_1 = \frac{[M'_1]}{[M'_3]}, \quad M_2 = \frac{[M'_2]}{[M'_3]}, \quad (2)$$

$[M'_1]$ ,  $[M'_2]$ ,  $[M'_3]$  — концентрация соответствующих мономеров  $M_1$ ,  $M_2$  и  $M_3$  в молярных долях, причем

$$[M'_1] + [M'_2] + [M'_3] = 1, \quad (2a)$$

$A_{12}$ ,  $A_{21}$ ,  $A_{13}$  и т. д. — величины, обратные относительным константам сополимеризации

$$k_1 = l_1/l_2, \quad k_2 = l_3/l_2, \quad k'_1 = l'_1/l'_2 = k_1 + \varepsilon_1, \quad k'_2 = l'_3/l'_2 = k_2 + \varepsilon_2, \quad (3)$$

$$\varepsilon_1 = \frac{Q}{l'_2 l_1}, \quad \varepsilon_2 = \frac{R}{l'_2 l_3}, \quad (4)$$

$$l_1 = 1 - A_{13}, \quad l'_1 = A_{12} - A_{13}, \quad (5)$$

$$l_2 = A_{21} - A_{23}, \quad l'_2 = 1 - A_{23},$$

$$l_3 = A_{31} - 1, \quad l'_3 = A_{32} - 1,$$

$$Q = l_2 l'_1 - l_1 l'_2,$$

$$R = l_3 l'_2 - l_2 l'_3. \quad (6)$$

Исследование по инварианту  $\delta$  [4] показывает, что уравнения (1) всегда описывают гиперболы. Если в первой четверти системы координат  $M_1$ ,  $M_2$  какие-либо ветви двух гипербол имеют точку пересечения, то последняя определяет азеотропный состав сополимера [1]. Если такого пересечения нет, то оказывается возможным определить область приближенных азеотропных составов и вывести условия, при которых это приближение является наилучшим.

Из вида коэффициентов уравнений (1) и соотношений (3) — (6) следует, что гиперболы будут совпадать при  $\varepsilon_1 = 0$  и  $\varepsilon_2 = 0$ . Часть гиперболы, проходящая в первой четверти, будет представлять совокупность азеотропных составов. Ее можно было бы назвать «линией азеотропов». Этот случай идеальный. В большинстве случаев гиперболы в первой четверти будут

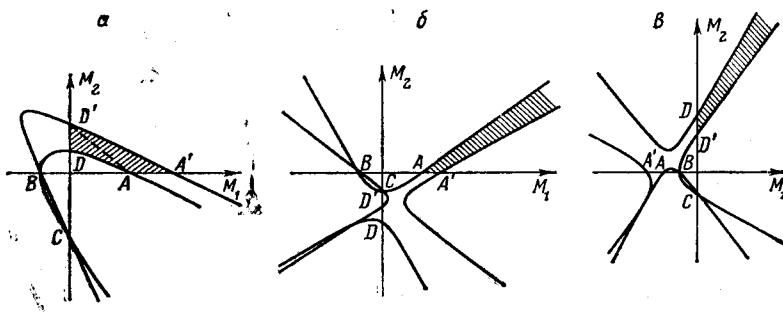


Рис. 1. Варианты расположения гипербол (схема)

разделены некоторой областью значений  $M_1$  и  $M_2$ , которые в среднем должны с одинаковым приближением удовлетворять обоим уравнениям (1). Чем ближе расположены кривые, тем в большей степени область стягивается в линию. Указанную область значений  $M_1$  и  $M_2$  условно назовем областью приближенных азеотропных составов.

Из уравнений (1) и (4) следует, что область приближенных азеотропов существует при выполнении условий:

$$|\varepsilon_1| \ll |k_1| \quad \text{и} \quad |\varepsilon_2| \ll |k_2| \quad (7)$$

или

$$\frac{|Q|}{|l'_2 l_1|} \ll 1 \quad \text{и} \quad \frac{|R|}{|l'_2 l_3|} \ll 1. \quad (7a)$$

Выясним условия, при которых гиперболы проходят в первой координатной четверти. Очевидно, это зависит от знаков коэффициентов уравнений (1), которые, в свою очередь, зависят от знаков  $k_1$ ,  $k_2$ ,  $k'_1$  и  $k'_2$ . При выполнении условия (7), согласно (3), знаки  $k_1$  и  $k'_1$ ,  $k_2$  и  $k'_2$  совпадают.

Если  $k_1 > 0$  и  $k_2 > 0$ , то все коэффициенты уравнений (1) положительны и гипербола расположена вне первой четверти. Гиперболы проходят в первой четверти в следующих случаях:

$$k_1 > 0, k_2 < 0 \quad \text{и} \quad k'_1 > 0, k'_2 < 0, \quad (8a)$$

$$k_1 < 0, k_2 > 0 \quad \text{и} \quad k'_1 < 0, k'_2 > 0, \quad (8b)$$

$$k_1 < 0, k_2 < 0 \quad \text{и} \quad k'_1 < 0, k'_2 < 0. \quad (8c)$$

Расположение гипербол существенно зависит от возможных вариантов знаков  $k$ .

Найдем точки пересечения гипербол с осями  $M_1$  и  $M_2$  (рис. 1). Для первой кривой (рис. 1, а) получим:

$$[M_1]_1 = -\frac{A_{13}}{A_{31}} \frac{k_2}{k_1}, \quad [M_2]_1 = 0 \quad (\text{точка } A) \quad (9\alpha)$$

$$[M_1]_2 = -\frac{A_{23}}{A_{21}}, \quad [M_2]_2 = 0 \quad (\text{точка } B) \quad (9\beta)$$

$$[M_1]_3 = 0, \quad [M_2]_3 = -\frac{A_{13}}{A_{12}} \quad (\text{точка } C) \quad (9\gamma)$$

$$[M_1]_4 = 0, \quad [M_2]_4 = -\frac{A_{23}}{A_{32}} k_2 \quad (\text{точка } D). \quad (9\delta)$$

Заменяя в (9а) и (9δ)  $k_1$  на  $k'_1$  и  $k_2$  на  $k'_2$ , получим соответствующие точки для второй кривой. При этом точки  $B$  и  $C$  являются общими для обеих кривых и находятся в отрицательной части осей  $M_1$  и  $M_2$ . Положение же точек  $A$  и  $D$ ,  $A'$  и  $D'$  определяется знаками  $k$ . В случае (8а) точки  $A$  и  $D$  (соответственно  $A'$  и  $D'$ ) находятся на положительной части осей  $M_1$  и  $M_2$  (рис. 1, а). В случае (8б) точка  $A$  ( $A'$ ) находится на положительной части оси  $M_1$ , а  $D$  ( $D'$ ) — на отрицательной части  $M_2$  (рис. 1, б). В случае (8в)  $A$  ( $A'$ ) лежит на отрицательной части  $M_1$ , а  $D$  ( $D'$ ) на положительной части оси  $M_2$  (рис. 1, в).

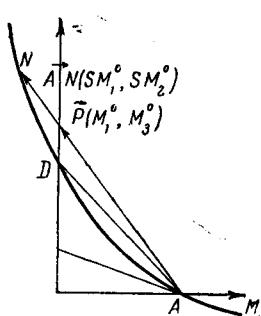


Рис. 2

Более подробное исследование участков гипербол в первой четверти может быть проведено при помощи радиуса вектора, проведенного из точки  $A$  до пересечения с гиперболой в точке  $N$  (рис. 2).

Введем вектор направления  $\vec{P}(M_1^0, M_2^0)$ :

$$\vec{AN} = s\vec{P}. \quad (10)$$

Координаты точки  $N$  определяются выражением

$$M_1 = [M_1]_1 + M_1^0 s, \quad M_2 = [M_2]_1 + M_2^0 s. \quad (11)$$

Тогда для одной из компонент вектора  $\vec{AN}$  получим выражение:

$$sM_1^0 = \frac{\left[ \frac{\gamma}{A_{31}} k_2 + A_{13} \left( A_{32} - A_{12} \frac{k_2}{k_1} \right) \right] \frac{M_2^0}{M_1^0} + (A_{31}A_{23}k_1 - A_{21}A_{13}k_2)}{A_{12}A_{32} \left( \frac{M_2^0}{M_1^0} + \frac{A_{21}}{A_{12}} k_1 \right) \left( \frac{M_2^0}{M_1^0} + \frac{A_{31}}{A_{32}} \right)}, \quad (12)$$

где  $\gamma = A_{12}A_{23}A_{31} - A_{21}A_{13}A_{32}$ .

Примем одну из компонент  $\vec{P}$  постоянной и равной

$$M_1^0 = -[M_1]_1 = \frac{A_{13} k_2}{A_{31} k_1}, \quad (13)$$

тогда изменение направления  $\vec{P}$  будет связано с изменением второй компоненты  $M_2^0$ .

Для асимптотических направлений  $s \rightarrow \infty$  и на основании (12) имеем

$$\left( \frac{M_2^0}{M_1^0} \right)_1 = -\frac{A_{21}}{A_{12}} k_1, \quad (14\alpha)$$

$$\left( \frac{M_2^0}{M_1^0} \right)_2 = -\frac{A_{31}}{A_{32}}. \quad (14\beta)$$

В случае (8а), согласно (14), оба асимптотических направления составляют тупой угол с осью  $M_1$ . Гиперболы расположены так, как изображено на рис. 1,а. В случае (8б) одно асимптотическое направление составляет острый, а другое тупой угол с осью  $M_1$  и гиперболы расположены так, как изображено на рис. 1,б. В случае (8в) асимптотические направления подобны второму случаю. Расположение гипербол показано на рис. 1,в.

Исследуем случаи спрямления кривых на участке  $AD$  (см. рис. 2). Для разности тангенсов углов касательной в точке  $A$  и хорды  $AD$ , согласно (9а, 9г и 12), имеем

$$\left(\frac{M_2^0}{M_1^0}\right)_{\text{хорды}} - \left(\frac{M_2^0}{M_1^0}\right)_{\text{касат.}} = \frac{\gamma k_2 (A_{13} - A_{23}k_1)}{A_{13}A_{32} \left[ \frac{\gamma}{A_{31}} k_2 + \left( A_{32} - A_{12} \frac{k_2}{k_1} \right) A_{13} \right]}. \quad (15)$$

Хорда и касательная совпадут в следующих случаях:

$$\gamma = 0; \quad (16\alpha)$$

$$A_{13} - A_{23}k_1 = 0 \quad \text{и (или)} \quad A_{13} - A_{23}k'_1, \quad (16\beta)$$

$$k_2 = 0 \quad \text{и (или)} \quad k'_2 = 0. \quad (16\gamma)$$

Как показывает расчет, при  $\gamma = 0$  инварианты  $\Delta$  и  $\Delta'$  одновременно обращаются в ноль, т. е. обе гиперболы распадаются на прямые. Одна прямая оказывается общей и проходит вне первой четверти (через точки  $B$  и  $C$ ), а вторые прямые проходят через точки  $A, D$  и  $A', D'$ . При этом возможно их пересечение в точке, определяемой выражениями

$$M_1 = \frac{A_{13}R}{A_{31}Q}, \quad M_2 = \frac{A_{23}P}{A_{32}Q}, \quad (17)$$

где  $P = l_1l'_3 - l'_1l_3$ .

Из (17) видно, что если  $P, Q$  и  $R$  — одного знака, то уравнения (1) имеют общее решение и трехкомпонентная система мономеров имеет азеотропный состав. Этот результат был получен ранее [1] для  $\gamma \neq 0$ . В случае (16б) одна или обе гиперболы распадаются на прямые ( $\Delta$  и  $\Delta'$  равны нулю). В случае (16в) точки  $A$  и  $D$  совпадают с началом координат. Условия (16) являются предельными, поэтому степень спрямления участка кривой  $AD$  может быть оценена при помощи уравнения (15).

Исходя из условия (8) прохождения гипербол через первую координатную четверть и принимая во внимание (3) и (7), оказывается возможным установить некоторую взаимосвязь относительных констант сополимеризации, которая определяет расположение гипербол. Эта взаимосвязь выражается серией неравенств<sup>1</sup>, которые целесообразно разбить на группы, объединяемые одинаковым количеством констант меньше единицы.

Все шесть констант меньше единицы

$$\begin{aligned} r_{13} < r_{12} < 1, \quad r_{13} < r_{12} < 1, \\ r_{23} < r_{21} < 1, \quad r_{23} < r_{21} < 1, \\ r_{31} < r_{32} < 1, \quad r_{32} < r_{31} < 1. \end{aligned} \quad (18)$$

При произвольном обозначении индексов мономеров возможно еще четыре варианта неравенств, которые могут быть приведены к указанным заменой индексов или 1 на 3 и 3 на 1 (сокращенно  $1 \leftrightarrow 3$ ) или  $2 \leftrightarrow 3$ .

Неравенства (18) соответствуют расположению гипербол рис. 1,а. При этом одна гипербола проходит через азеотропный состав мономеров 1 и 3 (точка  $A$ ), а другая — через азеотропный состав мономеров 2 и 3 (точка  $D'$ ). Значения  $M_1$  и  $M_2$ , заключенные между отрезками гипербол

<sup>1</sup> При составлении вариантов неравенств не принимались во внимание те случаи, когда пара мономеров имеет обе константы больше единицы.

$AD$  и  $A'D'$ , при выполнении условий (7) следует рассматривать как область приближенных азеотропных составов. Линия  $AD'$ , соединяющая две азеотропные точки, является как бы средней в этой области. Это в некоторой степени находится в соответствии с представлениями Слокомба [3] о данной линии, как об азеотропной. Отличие состоит в следующем. При шести константах меньше единицы существует три пары мономеров, имеющих азеотропные составы. Линий на треугольной диаграмме, соединяющих эти азеотропные составы, также три. Упомянутый выше автор всех считает в более или менее одинаковой степени азеотропными. Неравенства же (18) показывают, что так называемой азеотропной линией является только одна, соединяющая в данном случае азеотропные составы мономеров 1 и 3, 2 и 3.

#### Пять констант меньше единицы

$$\begin{array}{lll} \text{а)} & r_{13} < 1 < r_{12}, & \text{б)} & r_{13} < 1 < r_{12}, & \text{в)} & r_{13} < 1 < r_{12}, & \text{г)} & r_{13} < 1 < r_{12}, \\ & r_{23} < r_{21} < 1, & & r_{23} < r_{21} < 1, & & r_{21} < r_{23} < 1, & & r_{21} < r_{23} < 1, \\ & r_{31} < r_{32} < 1, & & r_{32} < r_{31} < 1, & & r_{32} < r_{31} < 1, & & r_{31} < r_{32} < 1. \end{array} \quad (19)$$

Из каждой системы неравенств путем замены пар индексов можно получить пять систем, которые выражают одну и ту же взаимосвязь между относительными константами.

Для приведенных неравенств (19) выбран случай, когда  $r_{12} > 1$ . При этом оказывается, что на расположение гипербол существенно влияет соотношение констант  $r_{23}$  и  $r_{21}$ . Если  $r_{23} < r_{21}$ , то независимо от соотношения  $r_{31}$  и  $r_{32}$  гиперболы расположены так, как представлено на рис. 1, а. Если же  $r_{23} > r_{21}$ , то при  $r_{31} > r_{32}$  (19в) расположение гипербол подобно рис. 1, б и 1, в, а при  $r_{31} < r_{32}$  (19г) ни один из рассмотренных случаев (8) не имеет места и нельзя говорить о какой-либо области приближенных азеотропных составов.

#### Четыре константы меньше единицы

$$\begin{array}{lll} r_{12} < 1 < r_{13}, & r_{12} < 1 < r_{13}, & r_{13} > r_{12} > 1, & r_{13} > r_{12} > 1, \\ r_{23} < 1 < r_{21}, & r_{23} < 1 < r_{21}, & r_{23} < r_{21} < 1, & r_{23} < r_{21} < 1, \\ r_{31} < r_{32} < 1, & r_{32} < r_{31} < 1, & r_{31} < r_{32} < 1, & r_{32} < r_{31} < 1; \end{array} \quad (20a)$$

$$\begin{array}{lll} r_{12} < 1 < r_{13}, & r_{13} > r_{12} > 1, & r_{13} > r_{12} > 1, \\ r_{21} < 1 < r_{23}, & r_{21} < r_{23} < 1, & r_{21} < r_{23} < 1, \\ r_{31} < r_{32} < 1, & r_{31} < r_{32} < 1, & r_{32} < r_{31} < 1. \end{array} \quad (20b)$$

Рассматриваемый случай представляет интерес в том отношении, что в подобных трехкомпонентных системах только одна пара мономеров имеет азеотропный состав. Такие системы, согласно [3], не могут иметь «азеотропной линии». Однако если имеет место один из вариантов (20а), то гиперболы расположены так, как показано на рис. 1, в, и при выполнении условия (7) будет существовать область приближенных азеотропных составов. При замене индексов 1  $\leftrightarrow$  2 в (20а) гиперболы соответствуют случаю (8б) (рис. 1, б).

Если трехкомпонентная система имеет константы, связанные какими-либо неравенствами (20б), то такая система не имеет области приближенных азеотропных составов, так как обе гиперболы одновременно не соответствуют ни одному из случаев (8) при любой расстановке мономеров.

При практическом анализе трехкомпонентных систем следует проверить, к какому варианту неравенств (18) — (20) относится исследуемая система. При необходимости проводят замены пар индексов, как описано выше. После этого, определив величины  $l$  по формулам (5), определяют значения  $k$  из равенств (3) и степень сближения кривых из (7а).

Если система относится к случаю (8а), то отрезки гипербол в первой четверти строятся по точкам, определяемым формулами (9). Если система соответствует (8б) или (8в), то, построив точки на положительных час-

тих осей  $M_1$  или  $M_2$  и определив коэффициенты уравнений (1), проводят отрезки гипербол, проходящие в первой четверти. Построенные таким образом отрезки кривых переносят на треугольную диаграмму. Пересчет  $M_1$  и  $M_2$  на  $M'_1$ ,  $M'_2$  и  $M'_3$  проводят по формулам (2) и (2а). Значения концентраций мономеров, заключенные между двумя отрезками, представляют собой область приближенных азеотропных составов.

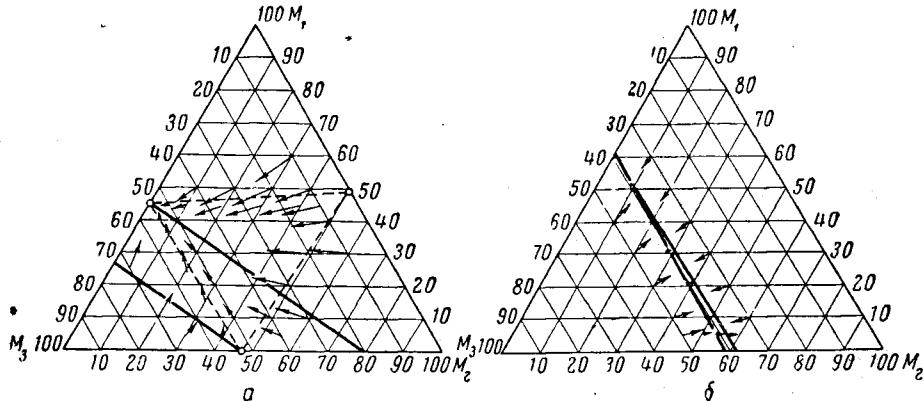


Рис. 3. Диаграмма состав исходной смеси — состав сополимера системы: *a* — метакрилонитрил ( $M_1$ ) — метилметакрилат ( $M_2$ ) — стирол ( $M_3$ ); *b* — стирол ( $M_1$ ) — бутадиен ( $M_2$ ) — акрилонитрил ( $M_3$ )

Концентрация выражена в мол. %. Пунктиром показаны «азеотропные линии». Сплошные линии — отрезки гипербол

#### Трехкомпонентные системы винильных мономеров, имеющих области приближенных азеотропных составов

Система	Константы [5]						$\frac{Q}{l'_2 l_1}$	$\frac{R}{l'_2 l_3}$	$k_1 k'_1$	$k_2 k'_2$
	$r_{12}$	$r_{21}$	$r_{13}$	$r_{31}$	$r_{23}$	$r_{32}$				
Метакрилонитрил ( $M_1$ )										
Метилметакрилат ( $M_2$ )	0,65	0,67	0,16	0,30	0,46	0,52	0,48	0,69	7,70 4,01	— 3,421 — 0,786
Стирол ( $M_3$ )										
Стирол ( $M_1$ )										
Бутадиен ( $M_2$ )	0,78	1,39	0,41	0,04	0,35	0,05	0,083	0,097	0,673 0,623	— 11,23 — 10,23
Акрилонитрил ( $M_3$ )										
Искусственная $M_1$ система	$M_2$	0,909	1,11	0,5	0,323	5,0	0,277	0,212	— 1,428 — 1,125	3,0 3,25
	$M_3$									

В таблице и на рис. 3, *a* и *b* и 4 приведены примеры, иллюстрирующие изложенный анализ трехкомпонентных систем мономеров.

В системе метакрилонитрил — метилметакрилат — стирол (рис. 3, *a*) все шесть констант сополимеризации меньше единицы; следовательно, все мономеры попарно имеют азеотропные составы, через которые на треугольной диаграмме можно провести три «азеотропные линии». Как показывает анализ, азеотропные линии не являются равносочетанными. Только одна из них, для которой нанесены отрезки гипербол, дает наилучшую область приближенных азеотропных составов.

В системе стирол — бутадиен — акрилонитрил пять констант меньше единицы; следовательно, только две пары мономеров имеют азеотропные

составы, через которые на треугольной диаграмме можно провести одну азеотропную линию. Как видно из таблицы, система стирол — бутадиен — акрилонитрил имеет очень маленькие значения  $Q/l_2' l_1$  и  $R/l_2' l_3$  и поэтому

гиперболы в первой четверти проходят на незначительном расстоянии друг от друга (рис. 3,б). Область приближенных азеотропных составов лежит в пределах 1—2 мол. % и практически представляется собой линию азеотропов. Стрел-

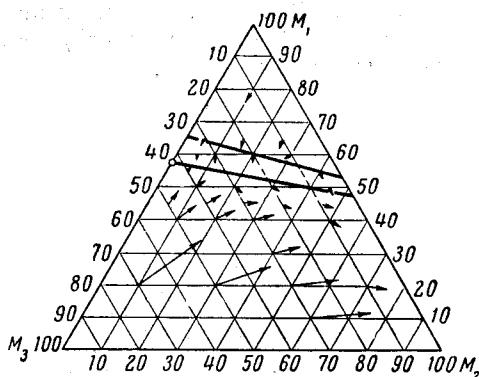


Рис. 4. Диаграмма состав исходной смеси — состав сополимера искусственной системы трех мономеров  
Концентрация выражена в мол. %. Линии — отрезки гипербол

ки, нанесенные на графике, наглядно иллюстрируют азеотропность этой области.

Нам не удалось найти такую систему трех мономеров с четырьмя константами меньше единицы, которая соответствовала бы случаям (8б) или (8в), поэтому для иллюстрации системы была подобрана искусственно (рис. 4). Из таблицы видно, что эта система относится к случаю (8б). Область приближенных азеотропных составов лежит в пределах 10 мол. %. Длина стрелок показывает, что найденная область является наилучшей.

### Выводы

1. Найдена взаимосвязь между относительными константами сополимеризации в трехкомпонентных системах винильных мономеров, на основании которой можно установить наличие области приближенных азеотропных составов.

2. Установлены критерии, определяющие размер области приближенных азеотропных составов.

Институт химии Уральского филиала  
АН СССР

Поступила в редакцию  
16 V 1960

### ЛИТЕРАТУРА

1. А. И. Тарасов, В. А. Цхай, С. С. Спасский, Высокомолек. соед., 2, 1601, 1960.
2. T. Alfrey, G. Goldfinger, J. Chem. Phys., 12, 322, 1944.
3. R. J. Slocombe, J. Polymer Sci., 26, 9, 1957.
4. И. Н. Бронштейн, К. А. Семеняев, Справочник по математике, Гос. техиздат, Москва, 1956.
5. Т. Алфрей, Дж. Борер, Г. Марк, Сополимеризация, Изд. ин. лит., 1953.

### COMPOSITION EQUATIONS FOR THREE-COMPONENT COPOLYMERS. III

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

Summary

The copolymer equation for three-component molecules of azeotropic compositions has been shown capable of representation in the form of a hyperbola. It has been found that the position of the hyperbolas in the  $M_1, M_2$  coordinate system is determined by the relation between the monomer reactivity ratios. If the relation is such that the hyperbolas lie in the first-coordinate quadrant [the set of values of  $M_1$  and  $M_2$  included within the hyperbola intercepts] is a region of approximate azeotropic compositions. Criteria have been presented for the dimensions of the region. A method of plotting the region on a triangular diagram has been proposed.