

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том (A) IX

СОЕДИНЕНИЯ

№ 12

1967

УДК 66.095.26

ИССЛЕДОВАНИЕ НЕСТАЦИОНАРНОГО РЕЖИМА РЕАКЦИИ СОПОЛИМЕРИЗАЦИИ ТРЕХ МОНОМЕРОВ

А. И. Судьбин, Н. А. Клейменов, А. М. Маркевич

Изучению процессов сополимеризации посвящено значительное число экспериментальных и теоретических работ. Большинство этих исследований относится к рассмотрению двухкомпонентных систем, когда для синтеза сополимера требуется только два мономера. Трехкомпонентные системы изучались недостаточно.

В этой работе предлагается метод изучения процесса сополимеризации с участием трех мономеров, основанный на изучении нестационарного режима реакции, проводимой при соблюдении определенных условий опыта.

В отличие от обычного для кинетики рассмотрения процесса во времени, в данной работе реакция описывается изменением других параметров: концентрациями мономеров в реакционной зоне и количеством поданной в реакционный сосуд исходной смеси мономеров. Такой метод рассмотрения позволяет определить константы сополимеризации и условия получения сополимера постоянного состава.

Процесс рассмотрен применительно к реакции сополимеризации, проводимой в закрытом реакционном сосуде с подпиткой. Мономерами должны быть вещества с достаточно высокой упругостью пара, что позволяет оперировать с ними как с газами.

В последующем принимается, что реакция протекает только в растворителе, который занимает некоторую часть общего объема реакционного сосуда, и что накопление продукта реакции не изменяет растворимость мономеров и объем жидкой фазы. Это предположение вполне допустимо для начальной стадии реакции. Принимается также, что мономеры в реакционном сосуде могут находиться только в виде раствора или газа, причем соотношения между концентрациями мономеров в жидкой и газовой фазах подчиняются закону Генри:

$$\beta_1 = k_1 a_1, \quad \beta_2 = k_2 a_2, \quad \beta_3 = k_3 a_3, \quad (1)$$

где a_1 , a_2 , a_3 и β_1 , β_2 , β_3 — соответственно концентрации мономеров в газе и жидкости; k_1 , k_2 , k_3 — константы Генри.

Очевидно, что если скорость растворения мономеров значительно выше скорости сополимеризации, то на любой стадии процесса концентрации каждого мономера в газе и в растворителе могут с достаточной точностью рассматриваться как равновесные, к которым применимы равенства (1).

Процесс сополимеризации сопровождается накоплением продукта реакции и расходом каждого из мономеров. По условиям опыта убыль последних непрерывно компенсируется подпиткой исходной смесью с таким расчетом, чтобы сумма парциальных давлений мономеров в реакционном сосуде сохранялась постоянной:

$$a_1 + a_2 + a_3 = P = \text{const.} \quad (2)$$

Будем рассматривать процесс при постоянной температуре и примем, что механизм реакции и значения всех констант элементарных актов, а также природа катализатора или инициатора в ходе реакции не меняются, и что для радикалов различной природы выполняется условие стационарности.

Рассмотрим реакцию сополимеризации в условиях, когда для первоначального заполнения реакционного сосуда и последующей подпитки применяется смесь мономеров, состав которой постоянен. Для характеристики состава этой смеси введем понятие относительных концентраций γ_1 и γ_2 , определяемых как

$$\gamma_1 = C_2 / C_1 \text{ и } \gamma_2 = C_3 / C_1, \quad (3)$$

где C_1 , C_2 и C_3 — истинные концентрации каждого из мономеров в исходной смеси.

В ходе реакции за время dt в реакционный сосуд поступает некоторое количество dQ исходной смеси, состоящей из трех компонентов:

$$dQ = dq_1 + dq_2 + dq_3, \quad (4)$$

где dq_1 , dq_2 и dq_3 — количество каждого из мономеров. Легко видеть, что

$$dq_2/dq_1 = C_2/C_1 = \gamma_1; \quad dq_3/dq_1 = C_3/C_1 = \gamma_2. \quad (5)$$

Составим уравнение материального баланса для каждого мономера, учитывая изменение концентрации в газовой и жидкой фазах и образование продукта реакции. Таким образом получаем систему из трех уравнений:

$$\begin{aligned} dq_1 &= v_1 da_1 + v_2 d\beta_1 + d\Pi_1, \\ dq_2 &= v_1 da_2 + v_2 d\beta_2 + d\Pi_2, \\ dq_3 &= v_1 da_3 + v_2 d\beta_3 + d\Pi_3, \end{aligned} \quad (6)$$

где Π_1 , Π_2 и Π_3 — количество каждого из мономеров, вступившего в реакцию сополимеризации; v_1 и v_2 — соответственно объемы газовой и жидкой фаз реакционного сосуда.

Заменив затем значения β в соответствии с уравнением (1) и пользуясь также равенствами (4) и (5) после преобразований, приведем уравнение (6) к системе из двух уравнений:

$$\begin{aligned} \frac{d\Pi_2}{d\Pi_1} &= \frac{\gamma_1 - (1 + \gamma_1 + \gamma_2)(v_1 + k_2 v_2) da_2/dQ}{1 - (1 + \gamma_1 + \gamma_2)(v_1 + k_1 v_2) da_1/dQ}, \\ \frac{d\Pi_3}{d\Pi_1} &= \frac{\gamma_2 - (1 + \gamma_1 + \gamma_2)(v_1 + k_3 v_2) da_3/dQ}{1 - (1 + \gamma_1 + \gamma_2)(v_1 + k_1 v_2) da_1/dQ}. \end{aligned} \quad (7)$$

Учитывая далее, что в реакционном сосуде сумма парциальных давлений мономеров в течение опыта сохраняется постоянной (уравнение (2)),

$$\frac{da_1}{dQ} + \frac{da_2}{dQ} + \frac{da_3}{dQ} = 0, \quad (8)$$

упростим систему (7), уменьшив количество переменных. Выразив

$$\frac{da_3}{dQ} = - \frac{da_1}{dQ} - \frac{da_2}{dQ}$$

и заменив эту величину в уравнениях системы (7), приходим к выражению мгновенного состава сополимера:

$$\begin{aligned} \frac{d\Pi_2}{d\Pi_1} &= \frac{\gamma_1 - (1 + \gamma_1 + \gamma_2)(v_1 + k_2 v_2) da_2/dQ}{1 - (1 + \gamma_1 + \gamma_2)(v_1 + k_1 v_2) da_1/dQ}, \\ \frac{d\Pi_3}{d\Pi_1} &= \frac{\gamma_2 + (1 + \gamma_1 + \gamma_2)(v_1 + k_3 v_2)[da/dQ + da_2/dQ]}{1 - (1 + \gamma_1 + \gamma_2)(v_1 + k_1 v_2) da_1/dQ}. \end{aligned} \quad (9)$$

Из найденных уравнений системы (9) следует, что состав сополимера будет равен составу исходной смеси лишь при условии

$$da_1 / dQ = da_2 / dQ = 0,$$

т. е. при стационарном течении процесса. В условиях нестационарности состав сополимера никогда не остается постоянным и в ходе реакции непрерывно меняется от начального до некоторого предельного значения, равного:

$$d\Pi_2 / d\Pi_1 = \gamma_1 \quad d\Pi_3 / d\Pi_1 = \gamma_2.$$

Экспериментальные данные, описывающие изменение a_1 и a_2 в зависимости от Q , позволяют, пользуясь системой (9), рассчитать состав сополимера для любой стадии процесса, не прибегая к анализу продукта реакции, а также найти константы сополимеризации. Для этого воспользуемся имеющимся в литературе уравнением мгновенного состава сополимера, найденного для системы из трех компонентов [1]:

$$\begin{aligned} \frac{d\Pi_2}{d\Pi_1} &= \frac{\beta_2 \left(\frac{\beta_1}{r_{12}r_{31}} + \frac{\beta_2}{r_{12}r_{32}} + \frac{\beta_3}{r_{32}r_{13}} \right) \left(\beta_2 + \frac{\beta_1}{r_{21}} + \frac{\beta_2}{r_{23}} \right)}{\beta_1 \left(\frac{\beta_1}{r_{31}r_{21}} + \frac{\beta_2}{r_{21}r_{32}} + \frac{\beta_3}{r_{31}r_{23}} \right) \left(\beta_1 + \frac{\beta_2}{r_{12}} + \frac{\beta_3}{r_{13}} \right)}, \\ \frac{d\Pi_3}{d\Pi_1} &= \frac{\beta_3 \left(\frac{\beta_1}{r_{13}r_{21}} + \frac{\beta_2}{r_{23}r_{12}} + \frac{\beta_3}{r_{13}r_{23}} \right) \left(\beta_3 + \frac{\beta_1}{r_{31}} + \frac{\beta_2}{r_{32}} \right)}{\beta_1 \left(\frac{\beta_1}{r_{31}r_{21}} + \frac{\beta_2}{r_{21}r_{32}} + \frac{\beta_3}{r_{31}r_{23}} \right) \left(\beta_1 + \frac{\beta_2}{r_{12}} + \frac{\beta_3}{r_{13}} \right)}. \end{aligned} \quad (10)$$

Приравняв затем уравнения систем (9) и (10), заменив значения β через a согласно уравнению (1) и исключив a_3 , пользуясь уравнением (2), получим систему из двух уравнений, описывающую изменение концентраций мономеров в течение всей реакции в зависимости от Q . Неизвестными в этой системе являются шесть значений r_{ij} . Остальные параметры системы либо константы, либо определяются условиями опыта.

В принципе трех пар значений для a_1 и da_1 / dQ и a_2 и da_2 / dQ , найденных для нестационарного режима реакции в одном и том же опыте, достаточно для составления системы из шести уравнений и вычисления значений констант сополимеризации.

Выше был рассмотрен метод проведения процесса сополимеризации, при котором реакционный сосуд заполнялся и подпитывался одной и той же смесью мономеров. Такой метод в принципе не пригоден для получения сополимера постоянного состава, поскольку в ходе реакции происходит непрерывное изменение состава смеси мономеров в реакционном судне, что неизбежно влечет изменение состава сополимера. Следовательно, чтобы получить сополимер постоянного состава, необходимо исключить нестационарный участок и создать в реакционной зоне с самого начала реакции те концентрации мономеров, которые отвечают стационарной стадии процесса. Другими словами, необходимо найти «загрузочную» смесь, т. е. смесь для первоначального заполнения реакционного сосуда. Состав этой смеси отличается от состава подпиточной смеси и должен быть выбран с таким расчетом, чтобы в реакционной зоне установились необходимые концентрации компонентов.

Пользуясь системой (10), можно найти численные соотношения между концентрациями мономеров в зоне реакции, а отсюда и состав загрузочной смеси, обеспечивающей образование сополимера постоянного состава.

Вводя понятие относительной концентрации мономера в растворе, т. е. положив $\beta_2 / \beta_1 = X$ и $\beta_3 / \beta_1 = Y$ и поделив числитель и знаменатель правой части каждого уравнения системы (10) на β_1^3 , приходим к системе

ме уравнений с двумя неизвестными

$$\frac{d\Pi_2}{d\Pi_1} = \frac{X\left(\frac{1}{r_{12}r_{31}} + \frac{X}{r_{12}r_{32}} + \frac{Y}{r_{32}r_{13}}\right)\left(X + \frac{1}{r_{21}} + \frac{Y}{r_{23}}\right)}{\left(\frac{1}{r_{31}r_{21}} + \frac{X}{r_{21}r_{32}} + \frac{Y}{r_{31}r_{23}}\right)\left(1 + \frac{X}{r_{12}} + \frac{Y}{r_{13}}\right)} \quad (11)$$

$$\frac{d\Pi_3}{d\Pi_1} = \frac{Y\left(\frac{1}{r_{13}r_{21}} + \frac{X}{r_{23}r_{12}} + \frac{Y}{r_{13}r_{23}}\right)\left(Y + \frac{1}{r_{31}} + \frac{X}{r_{32}}\right)}{\left(\frac{1}{r_{31}r_{21}} + \frac{X}{r_{21}r_{32}} + \frac{Y}{r_{31}r_{23}}\right)\left(1 + \frac{X}{r_{12}} + \frac{Y}{r_{13}}\right)},$$

решение которой в общем виде невозможно. Однако для каждого частного случая, когда значения констант сополимеризации r_{ij} и состав сополимера, определяемый значениями $d\Pi_2/d\Pi_1$ и $d\Pi_3/d\Pi_1$, известны, значения X_0 и Y_0 для стационарного режима реакции могут быть легко найдены. Но значения X_0 и Y_0 могут быть, при помощи уравнения (1), выражены через стационарные концентрации мономеров a_1^0 , a_2^0 и a_3^0 в газовой фазе:

$$\frac{a_2^0}{a_1^0} = \frac{k_1}{k_2} X_0, \quad (12)$$

$$\frac{a_3^0}{a_1^0} = \frac{k_1}{k_3} Y_0. \quad (13)$$

Решая совместно уравнения (2), (12) и (13) относительно a_1^0 , a_2^0 и a_3^0 , находим:

$$a_1^0 = \frac{1}{1 + \frac{k_1}{k_2} X_0 + \frac{k_1}{k_3} Y_0} P, \quad (14)$$

$$a_2^0 = \frac{\frac{k_1}{k_2} X_0}{1 + \frac{k_1}{k_2} X_0 + \frac{k_1}{k_3} Y_0} P, \quad (15)$$

$$a_3^0 = \frac{\frac{k_1}{k_3} Y_0}{1 + \frac{k_1}{k_2} X_0 + \frac{k_1}{k_3} Y_0} P. \quad (16)$$

В стационарном режиме состав подпиточной смеси мономеров должен удовлетворять условию:

$$dq_2 / dq_1 = d\Pi_2 / d\Pi_1, \quad (17)$$

$$dq_3 / dq_1 = d\Pi_3 / d\Pi_1. \quad (18)$$

Рассчитаем также состав загрузочной смеси, которая после заполнения реакционного сосуда создаст в газовой фазе найденные выше концентрации мономеров, равные a_1^0 , a_2^0 и a_3^0 .

Составим аналогично системе (6) уравнения материального баланса реагентов для стадии заполнения реакционного сосуда, когда поступающая в сосуд смесь в количестве dQ и содержащая dq_1^0 , dq_2^0 , dq_3^0 каждого компонента расходуется только на изменение концентраций в газе и в жидкости:

$$dq_1^0 = v_1 da_1 + v_2 d\beta_1 = (v_1 + k_1 v_2) da_1, \quad (19)$$

$$dq_2^0 = v_1 d\alpha_2 + v_2 d\beta_2 = (v_1 + k_2 v_2) d\alpha_2, \quad (20)$$

$$dq_3^0 = v_1 d\alpha_3 + v_2 d\beta_3 = (v_1 + k_3 v_2) d\alpha_3. \quad (21)$$

Поделив соответственно уравнения (20) и (21) на (19) и обозначив через γ_1^0 и γ_2^0 отношение компонентов в загрузочной смеси, получим:

$$\gamma_1^0 = \frac{dq_2^0}{dq_1^0} = \frac{(v_1 + k_2 v_2) d\alpha_2}{(v_1 + k_1 v_2) d\alpha_1}, \quad (22)$$

$$\gamma_2^0 = \frac{dq_3^0}{dq_1^0} = \frac{(v_1 + k_3 v_2) d\alpha_3}{(v_1 + k_1 v_2) d\alpha_1}. \quad (23)$$

Разделив переменные и проинтегрировав соответственно от нуля до α_1^0 , α_2^0 , α_3^0 , находим искомый состав загрузочной смеси:

$$\gamma_1^0 = \frac{v_1 + k_2 v_2}{v_1 + k_1 v_2} \frac{\alpha_2^0}{\alpha_1^0}, \quad (24)$$

$$\gamma_2^0 = \frac{v_1 + k_3 v_2}{v_1 + k_1 v_2} \frac{\alpha_3^0}{\alpha_1^0}. \quad (25)$$

Найденные значения γ_1^0 и γ_2^0 определяют такой состав загрузочной смеси, который при заполнении им реакционного сосуда до давления P_0 , после насыщения растворителя, создает в нем требуемое соотношение между концентрациями мономеров, удовлетворяющее условию (12) и (13), что обеспечивает постоянство состава сополимера на всей стадии процесса сополимеризации. Состав подпиточной смеси определяется выражениями (17) и (18).

Изложенный выше метод был проверен на реакции сополимеризации хлористого винила (ХВ), винилиденхлорида (ВХ) и винилацетата (ВА).

Опыты были поставлены с целью получения сополимера постоянного состава и проводились на стеклянной вакуумной установке. Реакция протекала в воде при 40° при интенсивном перемешивании раствора. В качестве инициатора применяли персульфат аммония в концентрации 0,09 моль/л. В реакционный сосуд заливали 116 мл воды. Объем газовой фазы реакционного сосуда составлял 80 см³. Загрузочную и подпиточную смеси составляли в стеклянных колбах в виде смеси паров мономеров. После откачки воздуха реакционный сосуд заполняли загрузочной смесью. В сосуде после растворения мономеров устанавливалось заданное давление (226 мм рт. ст.): парциальное давление паров воды составляло 55 мм рт. ст. и самой смеси мономеров — 171 мм рт. ст.

Падение давления в реакционном сосуде, связанное с реакцией сополимеризации, автоматически компенсировалось подачей подпиточной смеси, в результате чего в течение всего опыта в сосуде поддерживалось постоянное давление. Периодически по ходу опыта из реакционного сосуда отбирали пробы газовой фазы, которые анализировали хроматографически.

При расчете состава загрузочной смеси в основу было положено следующее соотношение компонентов в сополимере, которое отвечает также составу подпиточной смеси.

$$\Pi_2 / \Pi_1 = C_2 / C_1 = 1 \text{ и } \Pi_3 / \Pi_1 = C_3 / C_1 = 0,246.$$

Выбор именно этих значений диктовался удобством проведения эксперимента. Необходимые для расчета значения констант сополимеризации [2], равные $r_{12} = 0,3$; $r_{13} = 2,1$; $r_{21} = 3,2$; $r_{23} = 6$; $r_{31} = 0,3$; $r_{32} = 0,1$, и данные, характеризующие растворимость ХВ и ВА [3] в воде при 40°: $k_1 = 0,45 \pm 0,05$ и $k_3 = 16 \pm 1,5$, где k_1 и k_3 — константы Генри, были взяты по литературным данным. Индексы 1, 2 и 3 относятся соответственно к ХВ, ВХ и ВА.

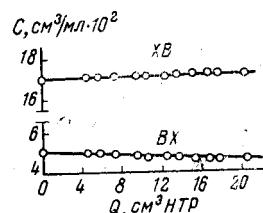
Поскольку в литературе отсутствуют данные о растворимости ВХ в воде при 40°, последняя была нами определена. Было установлено, что

в интервале давлений до 200 мм рт. ст. закон Генри соблюдается и растворимость может быть охарактеризована константой, равной $0,56 \pm 0,03$.

Пользуясь этими данными и системой (11), а также уравнениями (12), (13), (24) и (25), нетрудно получить следующие параметры состава загрузочной смеси: $\gamma_1^0 = 0,266$ и $\gamma_2^0 = 0,216$, которая и применялась в настоящем опыте.

Экспериментальные данные представлены на рисунке. Из рисунка видно, что в реакцию вступило 20 см^3 (в пересчете к нормальным условиям) подпиточной газовой смеси мономеров, что соответствует более чем однократному обмену газовой фазы реакционного сосуда. При этом концентрации XB и BX в реакционной зоне практически не изменились, что отвечает образованию полимера постоянного состава. К сожалению, чувствительность применявшегося хроматографа не позволила достаточно точно определить содержание паров ВА в газовой фазе, которая, вследствие высокой растворимости ВА, была мала и составляла около

1 мм рт. ст. Незначительное изменение концентраций BX и XB, наблюдаемое в ходе опыта, следует объяснить, по-видимому, известными неточностями в определении принятых в расчете констант.



Состав газовой фазы реакционного сосуда в ходе опыта:

C — концентрация мономеров, Q — расход газовой смеси

Выводы

1. Показано, что данные, характеризующие нестационарный режим реакции тройной сополимеризации, при определенных условиях позволяют определить константы сополимеризации.
2. Предложен метод расчета загрузочной смеси для получения тройного сополимера постоянного состава.
3. Метод экспериментально проверен для реакции сополимеризации хлористого винила, винилиденхлорида и винилацетата.

Институт химической физики
АН СССР

Поступила в редакцию
25 I 1967

ЛИТЕРАТУРА

1. Т. Алфрей, Дж. Борер, Г. Марк, Сополимеризация, Изд-во иностр. лит., 1953.
2. L. G. Young, J. Polymer Sci., 54, 411, 1961.
3. А. С. Кабанкин, А. М. Маркевич, Высокомолек. соед., Б9, 179, 1967.

STUDY OF NONSTATIONARY COPOLYMERIZATION OF THREE MONOMERS

A. I. Sud'bin, N. A. Kleimenov, A. M. Markevich

Summary

Method for determination of copolymerization constants of three-component mixtures. The condition of preparation of the copolymer of constant composition have been found. The method is experimentally tested on system vinylchloride — vinylidenechloride — vinylacetate.