

2. Показано, что фракционирование проходит не только по молекулярным весам, но и по концевым группам как в системе бензол — этиловый спирт, так и в системе тетрахлорэтан — гептан.

3. Исследовано влияние градиента температуры и дробности фракционирования на кривую молекулярно-весового распределения.

4. Показано, что с увеличением разрешающей способности фракционирования в высокомолекулярной области распределение по молекулярным весам приближается к наиболее вероятному распределению.

Институт элементоорганических  
соединений АН СССР

Поступила в редакцию  
9 VII 1971

## ЛИТЕРАТУРА

1. P. J. Flory, Principles of Polymer Chemistry, N. Y., 1953.
2. G. J. Howard, Progress in high Polymers, vol. 1, London, 1961.
3. В. И. Валуев, Н. П. Апухтина, Л. В. Можухина, Л. П. Москевич, Е. П. Пискарева, Р. А. Шляхтер, Е. Г. Эренбург, Высокомолек. соед., А9, 1879, 1967.
4. В. И. Валуев, Р. А. Шляхтер, Е. Г. Эренбург, Н. П. Апухтина, Р. П. Тигер, С. Г. Энтелис, Высокомолек. соед., А9, 200, 1967.
5. В. В. Евреинов, В. И. Гербич, Л. И. Сарынина, С. Г. Энтелис, Высокомолек. соед., А12, 829, 1970.
6. M. T. Rose, T. J. Weekly, R. J. Williams, J. Chem. Soc., 1959, 3579.
7. И. А. Вахтина, О. Г. Тараканов, П. А. Окунев, Ж. прикл. химии, 41, 1566, 1968.
8. В. В. Коршак, И. А. Вахтина, Л. И. Грачева, М. В. Шаштава, Пласт. массы, 1970, № 10, 10.
9. F. W. Billmeyer, I. Katzblam, Macromolecules, 2, 105, 1969.
10. В. И. Валуев, Р. А. Шляхтер, Н. П. Апухтина, Высокомолек. соед., Б10, 147, 1968.
11. H. Batzer, Makromolek. Chem., 5, 5, 1950; 10, 13, 1953.
12. W. Grichl, H. Luckert, J. Polymer Sci., 30, 399, 1958.
13. C. A. Baker, R. J. Williams, J. Chem. Soc., 1956, 2352.

## FRACTIONATION OF ALIPHATIC POLYESTERS

G. I. Tarasova, S. A. Pavlova, V. V. Korshak

### Summary

The conditions have been established for chromatographic fractionation of high-molecular aliphatic polyesters on an analytical column filled with quartz sand. It is shown that fractionation is carried out not only according to molecular weights, but also according to end groups both in the benzene-ethyl alcohol and terachloroethane-heptane systems. The influence of the fractionation conditions on the molecular weight distribution (MWD) curve has been studied. It is shown that with increasing resolving power of fractionation in the high-molecular region, MWD approaches the most probable one.

УДК 541.64:542.952

## УРАВНЕНИЯ МНОГОКОМПОНЕНТНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ И ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОНСТАНТ СОПОЛИМЕРИЗАЦИИ

B. M. Аскеров, N. M. Сейдов, Р. Д. Абдуллаев

Изучению состава сополимеров математическими методами посвящены обширные работы [1—4]. Однако выведенные уравнения сложны с точки зрения их практического использования, и константы сополимеризации определяются весьма ориентировочно на основе экспериментальных данных бинарной сополимеризации.

В данной работе приводятся упрощенные уравнения многокомпонентной сополимеризации, выведенные на основе гипотезы о стационарном состоянии, выдвинутые в [2], которые позволяют по экспериментальным данным определить константы сополимеризации уравнений любого порядка многокомпонентной сополимеризации.

Известно, что скорости расходования мономеров описываются уравнением

$$-\frac{d[M_i]}{dt} = \sum_j k_{ji}[M_j^*][M_i] \quad (1)$$

Предположив, что в стационарном состоянии выполняется условие

$$k_{ji}[M_j^*][M_i] = k_{ij}[M_i^*][M_j], \quad (2)$$

соответствующие доли мономеров в сополимере можно вычислить по уравнению, полученному при совместном решении уравнений (1) и (2)

$$\frac{m_i}{m_v} = \sum_j r_{ijv} a_{jv} / \sum_j r_{vji} a_{ji} \quad (i, j, v = 1 - n) \quad (3)$$

$$r_{ijv} = k_{ij} / k_{iv}; \quad r_{vji} = k_{vj} / k_{vi} \quad (4)$$

$$a_{jv} = [M_j] / [M_v]; \quad a_{ji} = [M_j] / [M_i], \quad (5)$$

где  $m_i$ ,  $m_v$  — доли мономеров в сополимере;  $[M_i]$ ,  $[M_j]$ ,  $[M_v]$  — доли мономеров в реакционной смеси, мол.%;  $[M_i^*]$ ,  $[M_j^*]$  — концентрации соответствующих растущих концов цепей;  $k_{ij}$  — константы скоростей соответствующих реакций роста цепи;  $r_{ijv}$  — относительные активности компонентов или константы сополимеризации.

На практике наиболее распространены двух- и трехкомпонентные сополимеризации. Согласно уравнениям (2)–(5), уравнением бинарной сополимеризации будет

$$\frac{m_1}{m_2} = a_{12} \frac{r_{112} a_{12} + 1}{r_{221} + a_{12}}; \quad (6)$$

уравнениями триполимеризации

$$\frac{m_1}{m_2} = a_{12} \frac{r_{112} a_{12} + 1 + r_{132} a_{32}}{r_{221} + a_{12} + r_{231} a_{32}} \quad (7)$$

$$\frac{m_3}{m_2} = a_{32} \frac{r_{332} a_{32} + 1 + r_{312} a_{12}}{r_{223} + a_{32} + r_{213} a_{12}} \quad (8)$$

$$\frac{m_3}{m_1} = a_{31} \frac{r_{331} a_{31} + 1 + r_{321} a_{21}}{r_{113} + a_{31} + r_{123} a_{21}} \quad (9)$$

Решая любые два из уравнений (7)–(9) совместно с уравнением баланса по сополимеру

$$m_1 + m_2 + m_3 = 100\%, \quad (10)$$

легко определить состав сополимера при заданном составе сырья и, наоборот, решая их совместно с уравнением баланса по исходному сырью

$$[M_1] + [M_2] + [M_3] = 100\%, \quad (11)$$

нетрудно найти состав сырья для требуемого состава сополимера. В табл. 1 приведены сравнительные данные состава сополимера стирол ( $m_1$ ) — метилметакрилат ( $m_2$ ) — акрилонитрил ( $m_3$ ), выделенные по различным уравнениям и найденные экспериментально. Как видно, погрешность уравнений (7)–(9) не выше, чем у сравнительно сложных уравнений, данных в [1, 2], и даже меньше в среднем примерно в 3 раза.

Таблица 1

**Сравнение расчетного и экспериментального составов сополимера  
стирол ( $m_1$ ) — метилметакрилат ( $m_2$ ) — акрилонитрил ( $m_3$ )**

$\alpha_{12}$	$\alpha_{32}$	$m_1$	$m_2$	$m_3$	$m_1$	$m_2$	$m_3$	$m_1$	$m_2$	$m_3$	$m_1$	$m_2$	$m_3$
		эксперимент			по [1]			по [2]			по уравнениям данной работы		
1,00	0,778	44,7	26,1	29,2	43,6	29,2	26,2	45,2	33,8	21,0	43,2	26,8	30,0
1,97	0,765	52,6	20,2	27,2	52,9	23,2	23,9	54,2	26,0	19,8	51,0	19,0	30,2
1,00	1,530	38,4	23,0	38,6	41,4	22,7	35,9	42,2	26,7	31,1	38,2	22,6	39,0
1,544	0,390	36,4	40,6	23,0	36,8	43,8	19,4	37,0	47,6	15,4	38,7	40,0	20,7

Согласно уравнениям (1)–(4), для констант сополимеризации (уравнения (7)–(9)) справедливы следующие соотношения:

$$r_{132}r_{123} = 1 \quad r_{231}r_{213} = 1 \quad r_{312}r_{321} = 1 \quad (12)$$

$$r_{231}r_{312}r_{123} = r_{132}r_{321}r_{213} = 1 \quad (13)$$

Это намного упрощает задачу определения констант сополимеризации по экспериментальным данным, что весьма важно в теории многокомпонентной сополимеризации.

В [4] для определения констант бинарной сополимеризации используются метод пересечения прямых и интегральный метод, которые дают приближенные значения констант; эти константы нельзя использовать в уравнениях трех- и более компонентной полимеризации. В работах [5, 6] для уточнения констант бинарной сополимеризации используется метод планирования экспериментов, который связан с большим числом активных экспериментов, что ограничивает его применение.

В данной работе для определения констант сополимеризации уравнений любого порядка многокомпонентной полимеризации ставится следующая экстремальная задача.

Уравнение (3) можно привести к виду

$$y = \sum_e r_e x_e \quad (e = 1 - n), \quad (14)$$

где  $y, x$  — функции от  $m_i / m_v$  и  $a_{ijv}$ .

Известно [8], что остаточная дисперсия от зависимости (14) является нелинейной функцией коэффициентов  $r_i$ , которая должна удовлетворять следующему условию:

$$S_{\text{ост}}^2 = \Phi(r_i) \leq S_{\bar{y}}^2 / \gamma^2, \quad (15)$$

где  $S_y^2$  — дисперсия от  $y$ ,  $\gamma^2$  — коэффициент, определяющий доверительный интервал  $S_y^2$ .

Известно также [7], что

$$I = \left[ 1 - \sum_e r_e \psi(x_{ei}) \right] S_y^2 \rightarrow \min \quad (16)$$

характеризует степень приближения уравнения (14) к экспериментальной зависимости. Как видно, выражения (15) и (16) составляют нелинейную экстремальную задачу. Применение метода замены переменных [8] приводит к следующей задаче линейного программирования:

$$\sum_e \sum_v \varphi(r_{ev}) Z_{ev} - K = 0 \quad (17)$$

$$\sum_v Z_{ev} = 1 \quad (v = 2, 3, 4 \dots) \quad (18)$$

$$I = \left[ 1 - \sum_e \sum_v r_{iv} \psi(x_{ei}) Z_{ev} \right] S_{\bar{y}}^2 \rightarrow \min, \quad (19)$$

где  $Z$  — новые переменные,  $r_{ev}$  — произвольно возможные значения  $r_e$ ,  $K$  — постоянная.

Определение констант сополимеризации данным методом с использованием ЭЦВМ не представляет трудностей и требует очень мало времени (вычисление констант в уравнениях (7)–(9) с помощью ЭЦВМ М-220 проводится в течение 5 мин.).

Таблица 2

Сравнение расчетного и экспериментального состава сополимера  
этилен ( $m_1$ ) — пропилен ( $m_2$ ) — этилidenорборней ( $m_3$ )

$m_1$	$m_2$	$m_3$	$m_1$	$m_2$	$m_3$	$m_1$	$m_2$	$m_3$
			эксперимент			по уравнениям данной работы		
2	97,833	0,167	48,9	50	1,1	49,0	50,0	1,0
2	97,774	0,336	50,8	47	2,2	50,76	47,04	2,2
2	97,496	0,504	51,5	45	3,5	51,4	45,1	3,5
4	95,743	0,257	63,7	35	1,3	65,0	33,8	1,2

Таблица 3

## Константы сополимеризации

Константы	Мономеры			Константы	Мономеры		
	стирол — метилметакрилат — акрилонитрил	этилен — пропилен — этилидененорборнен	этилен — пропилен		стирол — метилметакрилат — акрилонитрил	этилен — пропилен — этилидененорборнен	этилен — пропилен
$r_{112}$	0,535	33,0	14,5	$r_{223}$	1,075	0,23	
$r_{132}$	1,7	37,78		$r_{332}$	0,276	15,14	
$r_{221}$	0,5716	0,022	0,024	$r_{331}$	0,308	1,415	
$r_{231}$	0,36	0,211		$r_{113}$	1,43	7,4	

В табл. 2 приведены сравнительные данные по вычислению состава сополимера этилен ( $m_1$ ) — пропилен ( $m_2$ ) — этилидененорборнен ( $m_3$ ), константы сополимеризации которых найдены в результате решения задачи (17) — (19) по данным экспериментов на полупромышленной установке синтеза СКЭПТ в присутствии катализаторной системы  $\text{VOCl}_3 + \text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_4,5\text{Cl}_{1,5}$ .

В табл. 3 приведены константы сополимеризации нескольких мономеров, вычисленные на основе экспериментальных данных изложенных выше методом. Величины остальных констант, входящих в уравнения (7) — (9), легко вычислить с помощью соотношений (12), (13). Константы бинарной сополимеризации этилена и пропилены на основе экспериментальных данных, приведенных в [9], где  $r_{12} = 16$  и  $r_{21} = 0,04$ , определены методом пересечения прямых. Результаты вычисления состава этилен-пропиленового сополимера по уравнению (6) показывают, что погрешность при  $r_{12} = 16$  и  $r_{21} = 0,04$  в среднем в 2 раза больше, чем при  $r_{12} = 14,5$  и  $r_{21} = 0,024$ . Кроме того, последние значения лучше согласуются с кинетическими исследованиями.

## Выходы

1. Выведены упрощенные уравнения многокомпонентной полимеризации.
2. Вычислены константы сополимеризации: а) стирола, метилметакрилата и акрилонитрила, б) этилена, пропилены и этилидененорборнена, в) этилена и пропилены (табл. 3).

ВНИИОлефин

Поступила в редакцию  
26 VII 1971

## ЛИТЕРАТУРА

1. T. Alfrey, G. Goldfinger, J. Chem. Phys., **12**, 322, 1944.
2. A. Valvassori, G. Sartori, J. Polymer Sci., N 7, 1966.
3. G. E. Ham, J. Polymer Sci., **A2**, 4181, 1964.
4. Т. Алфрей, Сополимеризация, Изд-во иностран. лит., 1953.
5. D. W. Behnken, J. Polymer Sci., **A2**, 645, 1964.
6. A. Charles, W. Cooperg, Econometrica, v. 25, N 1, 1957.
7. В. М. Щиголов, Математическая обработка наблюдений, Физматгиз, 1960.
8. P. W. Tidwell, G. A. Martimez, J. Polymer Sci., **A13**, 369, 1965.
9. Н. М. Сейдов, А. И. Аббасов, Азерб. химич. ж., 1965, № 6.

EQUATIONS OF MULTICOMPONENT POLYMERIZATION  
AND THE DETERMINATION OF THE COPOLYMERIZATION CONSTANTS

V. M. Askerov, N. M. Seidov, R. D. Abdullaev

## Summary

Simplified equations of multicomponent polymerization are derived in which the error is no higher than in the equations given in literature. With the use of a digital computer the copolymerization constants of the binary ethylene-propylene rubber, ternary ethylene-propylene-ethylidenenorbornene rubber and styrene-methyl methacrylate-acrylonitrile copolymer have been calculated. By means of various equations the copolymerization constants of styrene, methyl methacrylate, acrylonitrile have been also calculated and experimentally verified.