

УДК 541.64:542.952

К ТЕОРИИ МНОГОКОМПОНЕНТНОЙ СОПОЛИМЕРИЗАЦИИ

Е. Б. Брун, С. И. Кучанов

Проанализирована зависимость композиционной неоднородности продуктов многокомпонентной сополимеризации от относительных активностей и начального состава исходной мономерной смеси. Полученные теоретические результаты позволяют объяснить имеющиеся экспериментальные данные по терполимеризации и могут быть использованы при выборе оптимальных условий проведения технологических процессов сополимеризации.

Одной из основных задач совместной полимеризации является изучение влияния кинетических параметров процесса и выбора начального состава мономерной смеси в конкретной системе на свойства образующегося сополимера. Есть основания предполагать, что такие свойства продуктов, как прозрачность, совместимость и другие, существенно зависят от неоднородности сополимера по составу. В частности, в работе [1] такие корреляции наблюдались при бинарной сополимеризации. Исследование, проведенное в работе [2], показало, что указанные выше свойства продуктов терполимеризации в значительной степени зависят от состава исходной мономерной смеси. В настоящей работе проведено детальное теоретическое изучение вопроса о влиянии относительных активностей и начального состава мономерной смеси на композиционную неоднородность продуктов при глубоких конверсиях и, следовательно, на зависящие от нее физико-химические свойства сополимера.

Рассмотрим совместную полимеризацию мономеров m различных типов ($m \geq 2$). Обозначим x_i , π_i и $\langle \pi_i \rangle$ ($i=1 \dots m$) соответственно доли мономера i -го типа в реакционной смеси, в сополимере, образовавшемся в определенный момент времени, и среднюю его долю во всем сополимере, появившемся к этому моменту времени. x_i , π_i и $\langle \pi_i \rangle$ являются компонентами трех m -мерных векторов x , π и $\langle \pi \rangle$, определяющих соответственно состав мономерной смеси, мгновенный и средний составы сополимера. Уравнения, описывающие изменения с конверсией p компонент x_i , и начальные условия к ним будут следующими:

$$(1-p)dx_i/dp = x_i - \pi_i, \quad x_i(0) = x_i^0 \quad (1 \leq i \leq m)$$

В работе [3] в случае концевой модели найдены выражения для компонент вектора π как функции от концентраций мономеров в смеси и относительных активностей r_{ij} , что позволило замкнуть уравнения (1). Мы приведем эти выражения, необходимые для дальнейшего, в несколько иной, более компактной и удобной для численного счета на ЭВМ форме записи. Для этого введем матрицу

$$H = \begin{pmatrix} h_1 & r_{12}^{-1} & \dots & r_{1m}^{-1} \\ r_{21}^{-1} & h_2 & \dots & r_{2m}^{-1} \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ r_{m1}^{-1} & r_{m2}^{-1} & \dots & h_m \end{pmatrix},$$

в которой положим диагональные элементы $h_i = -x_i^{-1} \sum_{j \neq i}^m r_{ij}^{-1} x_j$,

Тогда значения π_i определяются соотношениями

$$\pi_i = \Delta_i (1 - h_i) / \sum_{j=1}^m \Delta_{ij} (1 - h_j) \quad (1 \leq i \leq m), \quad (2)$$

где Δ_i обозначены миноры [4] элементов h_i матрицы H . Решение уравнений (1) с использованием соотношений (2) позволяет найти изменения с конверсией всех введенных выше составов. Средний состав сополимера задается при этом формулой

$$\langle \pi \rangle = p^{-1} \int_0^p \pi dp' = p^{-1} [\mathbf{x}^0 - \mathbf{x}(1-p)], \quad \mathbf{x}^0 = \mathbf{x}(0) \quad (3)$$

По аналогии с бинарной сополимеризацией [5, 6] будем считать, что основной вклад в композиционное распределение продуктов вносит ее конверсионная составляющая. Для характеристики последней удобно выбрать m функций распределения $f_i(\zeta_i)$, определяемых так: $f_i(\zeta_i) d\zeta_i$ есть доля мономерных звеньев в сополимере, имеющем в своем составе компоненту π_i в пределах от ζ_i до $\zeta_i + d\zeta_i$, от числа этих звеньев во всем образовавшемся к определенному моменту времени сополимере. Введенные таким образом функции могут быть вычислены по формуле

$$f_i(\zeta_i) = p^{-1} \int_0^p \delta[\zeta_i - \pi_i(p')] dp' = p^{-1} \sum |(dp/d\pi_i)_{\pi_i=\zeta_i}| \quad (4)$$

Здесь производные берутся вдоль траектории в тех ее точках, в которых $\pi_i = \zeta_i$. Знак суммы поставлен на случай, когда π_i меняется немонотонно, и поэтому таких точек может быть несколько. δ — дельта-функция Дирака. Мерой композиционной неоднородности продуктов сополимеризации по каждому компоненту могут быть дисперсии σ_i^2 функций распределения $f_i(\zeta_i)$ [7, 8]

$$\sigma_i^2 = p^{-1} \int_0^p \pi_i^2 dp' - (\langle \pi_i \rangle)^2 \quad (1 \leq i \leq m) \quad (5)$$

Естественно предположить, что с ростом этих дисперсий, начиная с некоторых характерных для данной системы значений δ_i^2 , будут заметно ухудшаться совместимость и прозрачность сополимера. Это наглядно подтверждает расчет представленных на рис. 1 трехкомпонентных систем, которые экспериментально изучены в работе [2]. В качестве определяющих выбраны дисперсии соответственно по метакрилонитрилу и акрилонитрилу, значительно отличающихся полярностью от других мономеров в своей тройке. При этом системам на рисунках 1, а и 1, б будут соответствовать значения $\delta_2^2 \approx 1,5 \cdot 10^{-3}$ и $\delta_1^2 \approx 5 \cdot 10^{-3}$.

Отсюда понятна важность вопроса о зависимости характеризуемой дисперсией степени композиционной неоднородности продукта, получающегося при глубоких конверсиях, от относительных активностей и исходного состава мономерной смеси. Для ответа на этот вопрос, как будет видно из дальнейшего, необходимо знать характер изменения составов системы в ходе процесса. Покажем, как можно, не обращаясь к численному интегрированию уравнений (1)–(5), построить качественную картину такого изменения. Важную роль здесь будет играть понятие азеотропной сополимеризации, при которой состав сополимера не меняется с конверсией. Такой состав называется азеотропным. Отметим, что это понятие заимствовано из теории ректификации и дистилляции, где возника-

ют сходные с рассматриваемой задачи [9]. Из уравнений (1) следует, что в ходе азеотропной сополимеризации состав мономерной смеси также не меняется и при всех p совпадает с азеотропным составом сополимера. Очевидно, что такое условие выполняется, лишь когда начальный состав смеси равен азеотропному. Обозначим вектор азеотропного состава (азеотропа) \mathbf{x}^* , а его компоненты — x_i^* . Если все $x_i^* > 0$, то будем называть такой азеотроп внутренним, а если хотя бы одно значение $x_i^* = 0$, то — граничным. В частности, всегда существуют m граничных азеотропов, у ко-

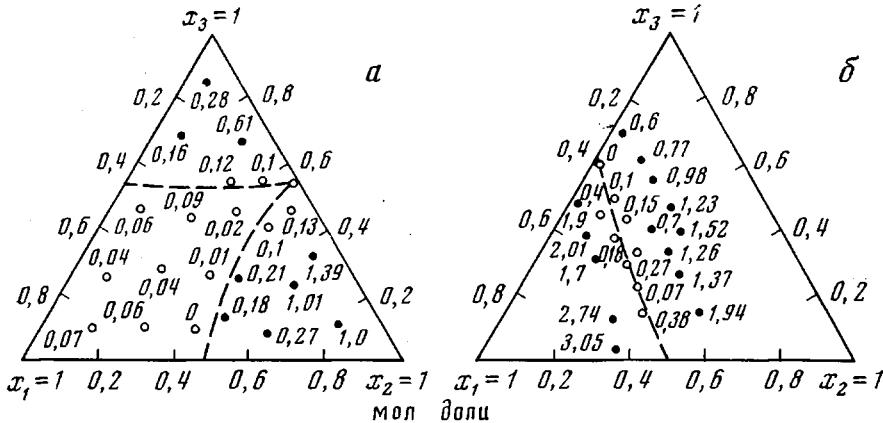


Рис. 1. Зависимость дисперсий композиционного распределения и прозрачности сополимера от начального состава мономерной смеси в системах:

a — ММА, метакрилонитрил, стирол (приведены значения $\sigma_i^2 \cdot 100$); *б* — акрилонитрил, α -метилстирол, стирол ($\sigma_i^2 \cdot 100$). Точки, соответствующие прозрачному сополимеру (2), обведены кружками. σ_i^2 вычислены по формулам (1) — (3), (5) с помощью ЭВМ при $p=0,99$. Значения r_{ij} везде взяты из обзора [11] (при 60°)

торых все компоненты вектора \mathbf{x}^* равны нулю, за исключением одной, которая равна единице. Такие азеотропы, соответствующие процессам гомополимеризации, будем называть угловыми.

Математическая задача расчета азеотропных составов \mathbf{x}^* конкретной многокомпонентной системы заключается в определении удовлетворяющих при всех i условиям $0 \leq x_i \leq 1$ корней системы алгебраических уравнений

$$x_i = \pi_i(\mathbf{x}) \quad (1 \leq i \leq m), \quad (6)$$

где зависимости $\pi_i(\mathbf{x})$ определяются формулой (2). При этом задача определения граничных азеотропов эквивалентна нахождению внутренних азеотропов для системы с меньшим числом компонент и поэтому не требует отдельного рассмотрения. В работе [3] для компонент внутреннего азеотропа была выведена следующая система алгебраических уравнений

$$D x_i^* = D_i \sum_{j=1}^m x_j r_{ij}^{-1}, \quad (7)$$

где D — определитель матрицы H с единичными диагональными элементами ($h_{ii}=1$), а D_i — определитель этой же матрицы, но в которой, помимо h_{ii} , положены равными единице еще и все элементы i -й строки. Решение системы (7) можно записать в следующем виде:

$$x_i^* = \Delta_i \omega_i^{-1} / \sum_{j=1}^m \Delta_j \omega_j^{-1} \quad (1 \leq i \leq m), \quad (8)$$

где $\omega_i = D_i/D$, а Δ_i обозначают миноры диагональных элементов матрицы H с $h_{ii}=1-\omega_i^{-1}$. Как показало исследование уравнений (7), ни в какой системе (за исключением случая, когда два или несколько мономеров

имеют одинаковые относительные активности r_{ij}) не может наблюдаться более одного внутреннего азеотропа, а необходимым и достаточным условием его существования будет положительность всех ω_i . Таким образом, внутренний азеотропный состав в m -компонентной системе, если он существует, дается выражением (6).

Как видно из сопоставления формул (1) и (6), азеотропные составы являются стационарными точками динамической системы обыкновенных квазилинейных дифференциальных уравнений первого порядка (1), т. е.

особыми точками ее фазового пространства $\sum_{i=1}^m x_i = 1$ [10]. Из общей теории следует, что качественное поведение траекторий (решений) уравнений (1) в этом пространстве целиком определяется типами всех особых точек рассматриваемой системы [10]. Это связано с тем, что траектории

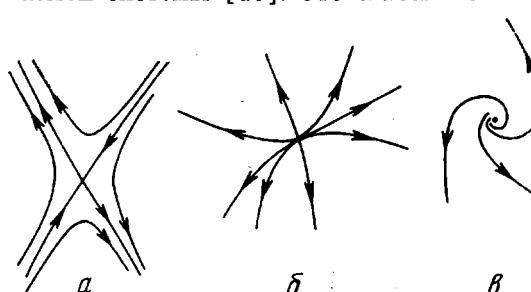


Рис. 2. Типы особых точек на фазовой плоскости:

a — седло, *б* — неустойчивый узел, *в* — неустойчивый фокус.
Устойчивые особые точки получаются из соответствующих неустойчивых изменениями направления на всех траекториях

наиболее сложно ведут себя именно в окрестностях этих точек, причем каждому типу особой точки соответствует определенный «фазовый портрет» (рис. 2). Траектории, делящие окрестность особой точки на 4 сектора, называются сепаратрисами. Отметим, что, за редким исключением, все траектории начинаются в неустойчивых особых точках и заканчиваются в устойчивых. Это значит, что в ходе процесса состав мономерной смеси наряду с мгновенным составом сополимера стремится к одному из устойчивых азеотропов, причем, как станет ясно из дальнейшего, важно знать, к какому именно. Задача определения типа особой точки, в том числе и решение вопроса о ее устойчивости, сводится к стандартному анализу решений системы линейных дифференциальных уравнений с постоянными коэффициентами для малых отклонений $x_i - x_i^*$, которая получается линеаризацией уравнений (1) [10]. Тип особой точки определяется корнями характеристического уравнения матрицы с элементами

$$a_{ij} = \delta_{ij} - \partial \pi_i / \partial x_j + \partial \pi_i / \partial x_m \quad (1 \leq i, j \leq m-1),$$

где производные берутся в точке исследуемого азеотропа x^* , δ_{ij} — делта-символ Кронекера. Например, для внутреннего азеотропа

$$\begin{aligned} a_{ij} &= \delta_{ij} + \Lambda_{ij} + \sum_{k=1}^m \sum_{l \neq k}^m \frac{\Delta_{kl}(x_i^* - \delta_{il})}{\Delta_k \omega_l} (\Gamma_{kj} - \delta_{km}), \\ \Lambda_{ij} &= \delta_{ij} + \omega_i (r_{im}^{-1} - r_{ij}^{-1}) \end{aligned} \quad (9)$$

Здесь Δ_{kl} — определитель $(m-2)$ -го порядка матрицы, которая получается из матрицы H с $h_i = 1 - \omega_i^{-1}$ при вычеркивании двух строк и столбцов с номерами k и l . (При $m=2$ в формуле (9) необходимо положить $\Delta_{kl}=1$.)

Анализируя формулу (4) при $p \rightarrow 1$ с помощью линеаризованной возле некоторой азеотропной точки x^* системы уравнений (1), можно решить вопрос, когда продукт, получающийся при полной конверсии на траекториях, приходящих в точку x^* , будет сильно неоднородным. Заметим, что в этом случае для получения однородного по составу сополимера следует прекратить процесс при меньших конверсиях. Оказывается, что при полной конверсии функции $f_i(\xi_i)$ при $\xi_i \rightarrow x_i^*$ стремятся либо к бесконечности, либо к нулю. Первый случай как раз и соответствует сильно неоднородному по i -му компоненту сополимеру. Для него характерно широкое распределение $f_i(\xi_i)$, имеющее по крайней мере два максимума в точках $\xi_i = \pi_i(0)$ и $\xi_i = \pi_i(1) = x_i^*$ и, следовательно, большие значения дисперсии σ_i^2 . Исключение могут составлять только процессы с начальным составом мономерной смеси, лежащим очень близко от какой-либо особой точки. При этом оба максимума либо почти совпадают (когда траектория приходит именно в эту особую точку), либо максимум, соответствующий значению $\xi_i = x_i^*$, слишком узкий и не вносит существенного вклада в дисперсию σ_i^2 (это происходит, когда траектория уходит в другой азеотроп x^*). Если π_i меняется монотонно, то в случае, когда $f_i(\xi_i) \rightarrow 0$ при $\xi_i \rightarrow x_i^*$, всегда получается однородный по i -му компоненту продукт, так как композиционное распределение $f_i(\xi_i)$ в этом случае будет унимодальным с одним максимумом, отвечающим сополимерам с $\xi_i = \pi_i(0)$. Если действительные части всех корней характеристического уравнения матрицы с элементами a_{ij} меньше -1 , то все функции $f_i(\xi_i)$ при $\xi_i \rightarrow x_i^*$ стремятся к бесконечности, если больше -1 , то — к нулю. В остальных случаях будут существовать функции $f_i(\xi_i)$ обоих типов. При немонотонном изменении π_i с ростом конверсии у функции $f_i(\xi_i)$ появляются и другие максимумы, соответствующие точкам $\xi_i = \pi_i$, в которых $d\pi_i/dp = 0$, и неоднородность продукта возрастает.

Приведем результаты проделанного исследования для процессов терполимеризации ($m=3$), которые являются наиболее важными с практической точки зрения. Фазовым пространством в этом случае будет правильный треугольник, вершины которого отвечают угловым азеотропам, а неугловые граничные азеотропы могут лежать только на его сторонах (не более одного на каждой). Рассмотрим сначала вершины треугольника на примере верхней, соответствующей азеотропной точке $x_1^* = x_2^* = 0, x_3^* = 1$. Эта точка может быть либо узлом, либо седлом (рис. 3), причем прилегающие к ней стороны треугольника являются сепаратрисами. Если обе из относительных активностей r_{31} и r_{32} больше единицы, то будет неустойчивый узел, если одна больше, а другая меньше, то — седло, если обе относительные активности меньше единицы, то — устойчивый узел. Если при этом они еще и меньше 0,5, то для всех траекторий, приходящих в рассматриваемую точку, функции $f_i(\xi_i)$ при $\xi_i \rightarrow x_i^*$ ($i=1, 2, 3$) на глубоких конверсиях неограниченно возрастают, а получающийся продукт будет сильно неоднородным по всем компонентам. Пусть, наконец, $r_{31} < 0,5, r_{32} > 0,5$. Тогда неограниченно растет только f_1 , и, следовательно, по первой компоненте будут наблюдаться существенные неоднородности. Рассмотрим теперь, например, нижнюю сторону треугольника, соответствующую бинарной сополимеризации в отсутствие третьего компонента ($x_3=0$). Условием существования граничного азеотропа, лежащего на этой стороне, будет одновременное выполнение неравенств $\omega_1 > 0, \omega_2 > 0$, где ω_1 и ω_2 вычисляются для бинарной сополимеризации

$$\omega_1 = r_{12}(r_{21}-1)/(r_{12}r_{21}-1), \quad \omega_2 = r_{21}(r_{12}-1)/(r_{12}r_{21}-1) \quad (10)$$

Заметим, что это условие полностью эквивалентно известным условиям существования бинарного азеотропа: $r_{12} < 1, r_{21} < 1$ или $r_{12} > 1, r_{21} > 1$. При этом первому случаю соответствует неустойчивый азеотроп, второму — устойчивый. Так как этот последний практически не реализуется, то рассматриваемая особая точка может быть либо неустойчивым узлом (при

$\omega_1 r_{13}^{-1} + \omega_2 r_{23}^{-1} < 1$), либо седлом (при $\omega_1 r_{13}^{-1} + \omega_2 r_{23}^{-1} > 1$), причем две сепаратрисы, лежащие на стороне треугольника, всегда выходят из этой точки. В случае седла единственной траекторией, приходящей в него, будет сепаратриса, лежащая внутри треугольника. Если $\omega_1 r_{13}^{-1} + \omega_2 r_{23}^{-1} > 2$, то сополимеры, получающиеся на этой или проходящих рядом траекториях, имеют большую неоднородность по третьему компоненту, а при выполнении противоположного неравенства являются, как правило, однородными по всем компонентам. Этот последний случай особенно важен, когда тра-

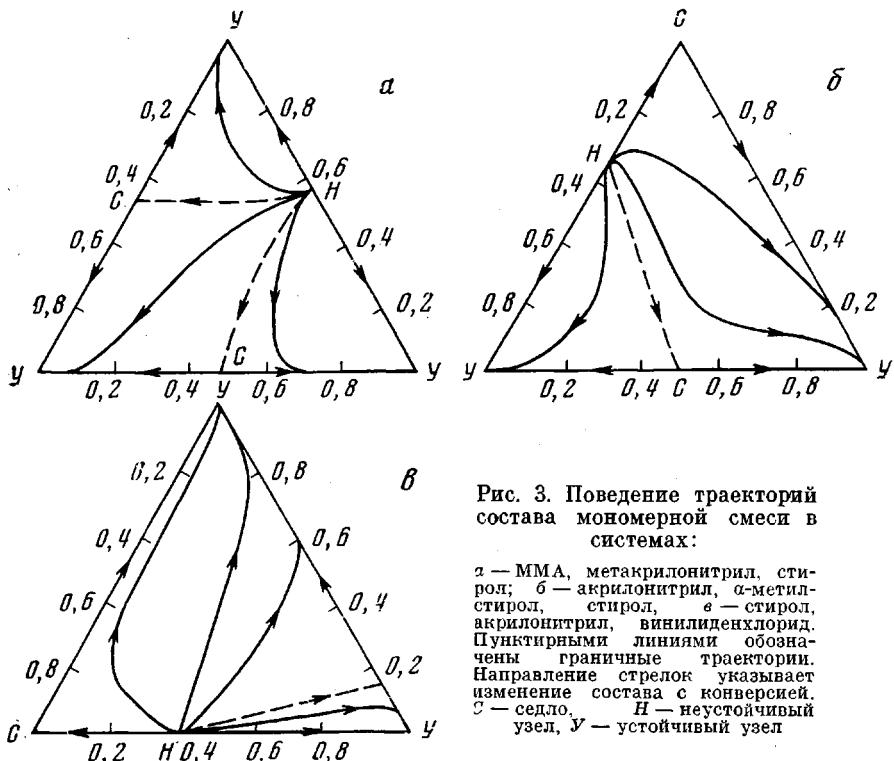


Рис. 3. Поведение траекторий состава мономерной смеси в системах:

α — ММА, метакрилонитрил, стирол; β — акрилонитрил, α -метилстирол, стирол; γ — стирол, акрилонитрил, винилиденхлорид. Пунктирными линиями обозначены граничные траектории. Направление стрелок указывает изменение состава с конверсией. С — седло, Н — неустойчивый узел, У — устойчивый узел

ектории, приходящие в устойчивые точки рассматриваемой системы, дают при глубоких конверсиях неоднородный продукт. Аналогичный анализ может быть проведен и для внутренней азеотропной точки в трехкомпонентной системе. Мы не будем здесь приводить получающихся при этом довольно громоздких выражений. Отметим только, что такая точка может быть либо седлом, либо неустойчивым узлом или фокусом. Интересным представляется случай седла, когда сополимер, который получается на траекториях, лежащих возле входящих в особую точку сепаратрис, может сильно отличаться по степени неоднородности от продуктов, соответствующих другим точкам фазового треугольника.

Осталось выяснить, как определить азеотропную точку, к которой стремится процесс с ростом конверсии при заданном составе исходной мономерной смеси. Ответ на этот вопрос дает картина траекторий системы на фазовой треугольной диаграмме (рис. 3), которую можно качественно построить без численного интегрирования уравнений (1), зная только типы всех особых точек исследуемой тройной системы. Пусть имеется $K > 1$ устойчивых азеотропов. Ими могут быть только угловые точки, поэтому $K \leq 3$. Весь фазовый треугольник при этом разбивается на K областей, каждая из которых содержит соответствующий азеотроп. Если начальный состав мономерной смеси находится в определенной области, то в ходе процесса он все время остается в ней и при полной конверсии попадает в

принадлежащую ей устойчивую особую точку. Линии, разделяющие области, состоят из траекторий, выходящих из неустойчивых узлов и входящих в седла, будучи для последних *сепаратрисами*. Назовем такие траектории граничными. Заметим, что если у рассматриваемой системы имеется еще и внутренний азеотроп, то последний является единственной общей точкой по крайней мере двух граничных траекторий.

В работе [2] экспериментально исследовано большое число трехкомпонентных систем с $K=2$, имеющих два граничных неугловых азеотропа. Две из них представлены на рис. 3, б и 3, в. В результате все такие системы были разбиты на два класса: регулярные, если продукты, которые получались при начальном составе мономерной смеси, лежащем на прямой, соединяющей оба граничных азеотропа (так называемой азеотропной линии), были прозрачными, и нерегулярные — в противном случае. Нам удалось по литературным данным определить относительные активности в одиннадцати из исследованных в работе [2] систем. Оказалось, что граничные траектории для этих систем лежат близко от прямых, соединяющих оба граничных азеотропа. При этом регулярные системы (например, система, представленная на рис. 1, б и 3, б) соответствуют случаю, когда функции $f_i(\zeta_i)$ на граничных траекториях при глубоких конверсиях стремятся к нулю при $\zeta_i \rightarrow x_i^*$, а нерегулярные (система на рис. 3, в) — случаю, когда эти функции неограниченно возрастают. По той же причине в системе, представленной на рис. 1, а и 3, а ($K=3$), точки на верхней граничной траектории должны давать прозрачный продукт, а на нижней — непрозрачный. Можно объяснить также, почему в регулярной системе (акрилонитрил, α -метилстирол, стирол) (рис. 3, б) сополимеры, соответствующие различным, но лежащим на граничной траектории начальным составам мономерной смеси, получаются совместимыми, а в то же время соответствующие начальным составам по разные стороны от этой траектории — несовместимыми. Действительно, в последнем случае траектории системы стремятся к различным устойчивым угловым азеотропам, которые к тому же характеризуются широким композиционным распределением по всем компонентам получающегося при глубоких конверсиях продукта.

Изложенный метод позволяет научно обоснованно подходить к выбору условий получения однородных сополимеров.

Детальное исследование и классификация трехкомпонентных систем на основании развитой выше теории проведены в работе [12].

Поступила в редакцию
15 VI 1976

ЛИТЕРАТУРА

1. I. Skeist, J. Amer. Chem. Soc., 68, 1781, 1946.
2. R. J. Slocumbe, J. Polymer Sci., 26, 9, 1957.
3. C. Walling, E. R. Briggs, J. Amer. Chem. Soc., 67, 1774, 1945.
4. Г. Корн, Т. Корн, Справочник по математике, «Наука», 1970, стр. 39.
5. А. Д. Литманович, А. Л. Изюмников, Сб. Новое в методах исследования полимеров, «Мир», 1968, стр. 200.
6. В. А. Мягченков, С. Я. Френкель, Успехи химии, 37, 2247, 1968.
7. А. Л. Изюмников, Ю. П. Вырский, Высокомолек. соед., 49, 1996, 1967.
8. В. А. Мягченков, В. С. Куренков, С. Я. Френкель, Докл. АН СССР, 181, 147, 1968.
9. В. Т. Жаров, Л. А. Серафимов, Физико-химические основы дистилляции и ректификации, «Химия», 1975.
10. В. В. Немыцкий, В. В. Степанов, Качественная теория дифференциальных уравнений, ГИТГЛ, 1947, стр. 38.
11. Г. Марк, В. Иммергут, Л. Инг, К. Бейнон, Сб. Сополимеризация, под ред. Д. Хэма, «Химия», 1971, стр. 486.
12. С. И. Кучанов, Е. Б. Брун, Ж. прикл. химии, 50, № 3, 1977.