

УДК 541.64:542.952

## НЕКОТОРЫЕ ВОПРОСЫ ДИНАМИКИ РАДИКАЛЬНОЙ СОПОЛИМЕРИЗАЦИИ

Кучанов С. И., Ефремов В. А., Слинько М. Г.

В результате теоретического анализа уравнений бинарной сополимеризации в рамках модели, где активность полимерного радикала определяется типами двух концевых звеньев, проведена исчерпывающая классификация систем по характеру изменения состава с конверсией в области глубоких степеней превращения. Для трехкомпонентной сополимеризации, описываемой традиционной моделью, впервые показана принципиальная возможность существования систем с предельными циклами, где состав осциллирует в ходе процесса.

Поскольку промышленные процессы получения сополимеров, как правило, проводят до больших степеней превращения мономеров, очевидна практическая важность изучения закономерностей сополимеризации на глубоких конверсиях. При этом наряду с традиционными статистическими задачами расчета «мгновенных» значений состава сополимера и распределения звеньев в нем при фиксированном составе мономерной смеси возникают еще динамические задачи описания его эволюции со временем процесса или конверсией  $p$ , поскольку в ходе сополимеризации происходит непрерывное исчертание мономеров в реакционной системе. Его удобно характеризовать векторной функцией  $x(p)$ , каждая компонента которой  $x_i(p)$  равна мольной доле мономера  $i$ -го типа при фиксированной  $p$ . Эта функция при гомогенной сополимеризации произвольного числа  $m$  мономеров находится из решения системы дифференциальных уравнений [1]

$$(1-p) \frac{dx_i}{dp} = x_i - \pi_i(x), \quad x_i(0) = x_i^0, \quad \sum_{i=1}^m x_i = 1, \quad (1)$$

где компоненты  $\pi_1, \dots, \pi_m$  вектора  $\pi$  равны долям мономерных звеньев соответствующих типов в сополимере. Зависимость мгновенного состава сополимера  $\pi(x)$  от состава мономерной смеси определяется в результате рассмотрения статистики сополимеризации в рамках выбранной модели реакции роста макрорадикалов. Эта задача решена для «концевой» модели при произвольном  $m$  [2], а также для «предконцевой» модели при  $m=2$ . В последнем случае найдено [3]

$$\pi_1 = \frac{x_1(r_2'x_2^3 + (1+2r_1'r_2')x_1x_2^2 + r_1'(2+r_1'r_2')x_2x_1^2 + r_1'r_1'x_1^3)}{r_2r_2'x_2^4 + r_2'(3+r_1'r_2)x_1x_2^3 + 2(1+2r_1'r_2')x_1^2x_2^2 + r_1'(3+r_1'r_2')x_1^3x_2 + r_1'r_1'x_1^4}, \quad (2)$$

$$\pi_2 = 1 - \pi_1$$

Уравнения (1) с учетом (2) позволяют описать изменение с конверсией состава мономерной смеси  $x$  в ходе сополимеризации по его начальному значению  $x^0$  и величинам относительных активностей  $r_1, r_1', r_2, r_2'$ . В случае концевой модели их набор задается матрицей с элементами  $r_{ij}$ , число строк и столбцов которой равно числу  $m$  типов мономеров. Оказывается, что распределение звеньев и композиционная неоднородность сополимера, полученного на глубоких конверсиях  $p$ , определяется помимо  $p$  и  $x^0$  только значениями относительных активностей и не зависит от кине-

тических параметров реакций инициирования, обрыва и передачи цепи [1]. Относительные активности  $r_{ij}$  в настоящее время известны для сотен мономерных пар [4, 5], что позволяет рассчитывать указанные статистические характеристики не только для продуктов их бинарной сополимеризации, но также для огромного числа различных многокомпонентных систем из этого набора мономеров. Существенно, что при таких расчетах не используется ни один подгоночный параметр.

Впервые последовательное рассмотрение сополимеризации с точки зрения теории динамических систем было осуществлено в работах [6, 7], изложение которых имеется также в монографии [1]. В этих работах, в частности, на примере трехкомпонентной сополимеризации, описываемой концевой моделью, показано, как с помощью применения методов указанной теории можно, не решая уравнений (1), сделать некоторые общие качественные выводы об эволюции состава мономерной смеси и полимера, а также оценить его степень неоднородности по составу. Здесь, используя более тонкие методы теоретического анализа, для этой же системы мы покажем возможность существования качественно новых типов ее поведения по сравнению с указанными ранее в работе [7]. Кроме того, ниже будет проведен исчерпывающий анализ и классификация с позиций динамики двухкомпонентных систем, описываемых предконцевой моделью.

**Предконцевая модель.** К настоящему времени из литературы известно несколько десятков бинарных систем (см. например [8–19]), сополимеризация в которых описывается этой моделью. В упрощенном случае, когда  $r_2' = r_2$ , ранее была получена [12] формула для композиционного распределения (КР), а также выявлена [1] возможность существования двух внутренних азеотропных составов. Не представляет труда, исходя из формул (1) и (2), найти интегрированием выражение через элементарные функции для КР также и в общем случае  $r_2 \neq r_2'$ . Однако практическая ценность его невелика ввиду громоздкого вида, так что для расчета конкретных систем удобнее пользоваться численным интегрированием. Но и не прибегая к интегрированию, можно по заданным значениям начального состава и кинетических параметров системы сделать некоторые общие заключения о ее динамике, зависящей в основном от числа и типа азеотропных точек (азеотропов). В этих точках по определению значение мгновенного состава сополимера  $\pi_1$  (2) совпадает с составом мономерной смеси; следовательно, азеотропные составы находятся из уравнения  $\pi_1 = x_1$ . С целью сохранения симметрии формул относительно обоих мономеров удобно записать это уравнение относительно переменной  $y$ , через которую просто выражаются мольные доли мономеров в азеотропной смеси:  $x_1^* = (1-y)/2$ ,  $x_2^* = (1+y)/2$ . Полученное таким образом уравнение может иметь в интервале  $-1 \leq y \leq 1$  различное число корней, каждый из которых соответствует определенному азеотропному составу. Помимо всегда имеющихся двух крайних азеотропных точек  $y=-1$  и  $y=1$ , отвечающих гомополимеру, в системе возможно существование числа  $n=0, 1, 2, 3$  внутренних азеотропов, определяемых из решения уравнения

$$P(y) = a + by + cy^2 + dy^3 = 0 \quad (3)$$

Коэффициенты полинома  $P(y)$  равны

$$\begin{aligned} a &= A + B + C + D, \quad b = -3A - B + C + 3D \\ c &= 3A - B - C + 3D, \quad d = -A + B - C + D, \end{aligned} \quad (4)$$

где параметры  $A, B, C, D$  связаны с относительными активностями

$$\begin{aligned} A &= (r_2 - 1)r_2', \quad B = (r_2' - 1) + (1 - r_1')r_2' + (r_2 - 1)r_1'r_2' \\ C &= (1 - r_1') + r_1'(r_2' - 1) + (1 - r_1)r_1'r_2', \quad D = (1 - r_1)r_1' \end{aligned} \quad (5)$$

Системы с четным ( $n=0, 2$ ) и нечетным ( $n=1, 3$ ) числом внутренних азеотропов разделяются между собой по значениям  $r_1$  и  $r_2$ . Если один из этих параметров больше, а другой меньше единицы, то система относится к первому типу, когда же оба параметра меньше единицы, то она отно-

сится ко второму типу. Для того чтобы провести классификацию по числу  $n$  внутри каждого из этих типов, достаточно определить величины  $d, c, \Delta = 36AD - 12(AC+BD) + 4(B^2+C^2-BC)$ , а также найти значения полинома  $P(y)$  в точках  $y_{1,2} = (-2c \pm \sqrt{\Delta})/(3d)$ . Пусть мы имеем систему первого типа  $r_1 > 1, r_2 < 1$ . Тогда для существования в ней двух внутренних азеотропов необходимо и достаточно выполнение неравенств

$$\begin{aligned} \text{при } d > 0 : c &< \frac{3}{2}d, \quad \Delta > 0, \quad y_2 > -1, \quad P(y_2) > 0 \\ \text{при } d < 0 : c &< -\frac{3}{2}d, \quad \Delta > 0, \quad y_2 < 1, \quad P(y_2) > 0 \end{aligned} \quad (6)$$

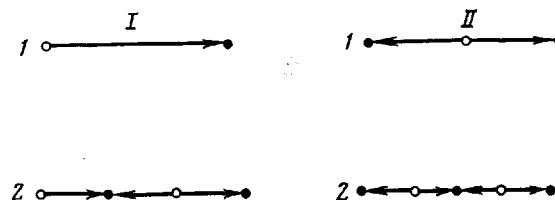
Нарушение любого из них означает, что  $n=0$ . Для системы второго типа условиями реализации случая  $n=3$  служат

$$d > 0, \quad |c| < \frac{3}{2}|d|, \quad \Delta > 0, \quad |y_1| < 1, \quad |y_2| < 1, \quad P(y_1)P(y_2) < 0 \quad (7)$$

Если хотя бы одно из этих неравенств не выполняется, то в системе имеется только один внутренний азеотроп.

После того как найдены все азеотропы, следует определить, какие из них устойчивы, поскольку только к ним с ростом конверсии будут стремиться значения мгновенных составов мономерной смеси и полимера [1]. Каждый из таких азеотропов имеет свою область влияния, ограниченную соседними с ним неустойчивыми азеотропами. Таким образом, вся область начальных составов разбивается на отрезки, содержащие каждый ровно по одному устойчивому азеотропу, к которому по мере увеличения  $p$  приближаются значения  $x_1$  и  $\pi_1$  при всех  $x_1^0$ , принадлежащих данному отрезку.

Ниже на схеме представлены все возможные с точки зрения динамики сополимеризации типы систем. Две из них, изображенные в верхнем ряду, составляют полный набор фазовых портретов в случае концевой модели. В рассматриваемой модели помимо них возможны еще два типа систем (нижний ряд). Их отличительной чертой является наличие устойчивого внутреннего азеотропа. На схеме белые и черные точки отвечают соответственно неустойчивым и устойчивым азеотропам, стрелки указывают направление изменения состава в ходе сополимеризации.



Для часто встречающихся систем с  $r_2=r_2'=0$  [8, 10], где один из мономеров (второй) не способен к гомополимеризации, весь диапазон значений  $(r_1, r_1')$  разбивается на три области (рис. 1), отвечающие первым трем типам фазовых портретов на схеме. При этом уравнение кривой, разделяющей области 0 и 2 на бифуркационной диаграмме, есть  $r_1=[4(r_1')^2+1]/(4r_1')$ , где  $r_1' < 1/2$ . Характерной особенностью рассматриваемых систем является возможность прекращения в них сополимеризации при не полной конверсии  $p < 1$ , когда остается конечное количество второго мономера. Подобная ситуация будет при тех значениях начальных составов  $x_2^0$ , которые попадут в область влияния азеотропа  $x_2^*=1$ . В области 0 так будет всегда, а в областях 1 и 2 лишь когда начальная доля неспособного к гомополимеризации мономера  $x_2^0$  больше, чем в точке  $x_2^*$ , отвечающей

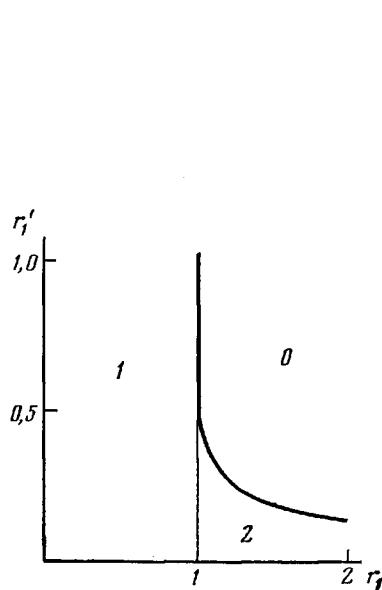


Рис. 1

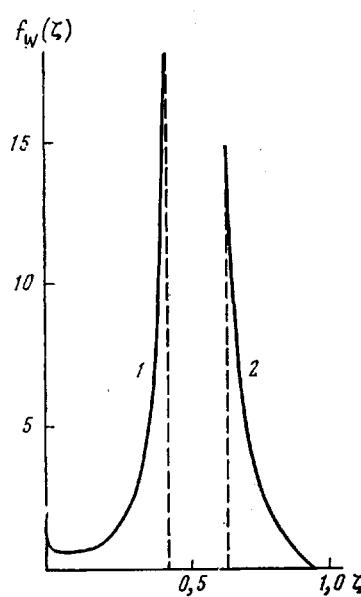


Рис. 2

Рис. 1. Бифуркационная диаграмма системы, описываемой упрощенной предконцевой моделью  $r_2=r_2'=0$ . Цифра, стоящая внутри каждой области параметров, равна числу внутренних азеотропов в ней

Рис. 2. Теоретическая функция КР для сополимера метилметакрилата и 4-винилпиридина при полной конверсии для значений  $x_1^0=0,3$  (1) и  $x_1^0=0,7$  (2)

внутреннему неустойчивому азеотропу

$$x_2^* = \frac{1-2r_1' + \sqrt{1-4r_1'r_1' + 4(r_1')^2}}{3-2r_1' + \sqrt{1-4r_1'r_1' + 4(r_1')^2}} \quad (8)$$

Согласно развитому общему подходу [1] к рассмотрению динамики сополимеризации, для того чтобы проанализировать зависимость КР продуктов этого процесса на глубоких конверсиях от относительных активностей и состава исходной мономерной смеси, следует определить, какие из устойчивых азеотропов регулярные, а какие сингулярные. Это важно, поскольку в тех случаях, когда начальный состав попадает в область влияния азеотропа первого типа, КР унимодально, и конечный продукт получается сравнительно однородным по составу. Попадание же  $x_1^0$  в область притяжения сингулярного азеотропа приводит, вообще говоря, к бимодальному характеру КР и, как следствие, к большим значениям его дисперсии.

Таким образом, имеется возможность теоретического предсказания диапазонов исходных составов мономеров, при которых можно ожидать получения нежелательных для практики композиционно-неоднородных сополимеров. Эти диапазоны лежат в областях влияния сингулярных азеотропов, условия принадлежности к которым были сформулированы ранее в общем виде [1, 6]. Приведем их применительно к рассматриваемой предконцевой модели сополимеризации. Границный азеотроп  $x_1^*=1$  (либо  $x_2^*=1$ ) сингулярен, если  $1-2r_1>0$  (соответственно  $1-2r_2>0$ ), и регулярен при выполнении обратного неравенства. Для внутреннего азеотропа условие его сингулярности имеет вид

$$(2-r_1)r_1'(x_1^*)^3 + (1+2r_1'r_2')x_1^*x_2^* + (2-r_2)r_2'(x_2^*)^3 < 0 \quad (9)$$

Если число внутренних азеотропов  $n>1$ , то возможен вид функции КР, не реализуемый в случае концевой модели. Например, она может иметь два максимума, ни один из которых не соответствует гомополимеру.

В качестве примера использования предложенного подхода проанализируем конкретный случай радикальной сополимеризации метилметакри-

лата  $M_1$  с 4-винилпиридином  $M_2$ . На основании экспериментального изучения зависимостей состава сополимера и распределения звеньев в нем от состава мономерной смеси авторы работы [16] сделали вывод о том, что данная система описывается предконцевой моделью с параметрами  $r_1 = -1,51$ ,  $r_1' = 0,10$ ,  $r_2 = r_2' = 0,24$ . Поскольку  $r_1 > 1$ ,  $r_2 < 1$ , система принадлежит к первому типу и для нее  $d = -1,24$ ,  $c = -0,95$ ,  $\Delta = 7,49$ ,  $y_2 = 0,22$ ,  $P(y_2) = 0,35$ . Следовательно, в соответствии с формулой (6), система имеет два внутренних азеотропа, значения которых находятся из формулы (3). Первый из них  $x_1^{*(1)} = 0,49$  неустойчив, а второй  $x_1^{*(2)} = 0,94$  устойчив. Поскольку концевой азеотроп  $x_1^* = 0$  сингулярен, в области  $0 < x_1^0 < x_1^{*(1)}$  следует ожидать образования неоднородного сополимера. При остальных составах  $x_1^{*(1)} < x_1^0 < 1$  образующийся сополимер будет однородным, так как  $x_1^{*(2)}$  регулярен. Эти выводы подтверждаются результатами расчетов, согласно которым для случаев 1 и 2 на рис. 2 дисперсии КР равны соответственно 0,0135 и 0,0036.

**Терполимеризация.** Приведенная в работе [7] классификация динамического поведения в рамках концевой модели трехкомпонентных систем является исчерпывающей с точностью до конечного числа предельных циклов. Последний представляет собой замкнутую линию, к которой притягиваются либо отталкиваются все траектории системы, начинающиеся в некоторой ее окрестности. Предельный цикл в этих двух противоположных случаях называется соответственно устойчивым и неустойчивым. Первый из них, как и устойчивый азеотроп, имеет свою область притяжения. Выявление предельных циклов представляет собой нетривиальную задачу, поскольку для этой цели не существует универсальных аналитических методов [20]. Вместе с тем наличие устойчивых предельных циклов существенно меняет динамическое поведение системы, так как приводит к появлению качественно новых режимов, при которых состав мономерной смеси осциллирует со временем (конверсией).

Проиллюстрируем принципиальную возможность появления предельных циклов на примере гипотетической системы, в которой  $r_{12} = r_{23} = r_{31} = -r_1 > 1$ ,  $r_{13} = r_{32} = r_{21} = r_{II} < 1$ . Компоненты вектора  $\pi$  имеют в этом случае вид

$$\begin{aligned}\pi_i &= \Delta_i / \Delta \quad (i=1, 2, 3), \quad \Delta = \Delta_1 + \Delta_2 + \Delta_3 \\ \Delta_1 &= x_1(r_1 r_{II} x_1 + r_1^2 x_2 + r_{II}^2 x_3) (r_1 r_{II} x_1 + r_{II} x_2 + r_1 x_3) \\ \Delta_2 &= x_2(r_{II}^2 x_1 + r_1 r_{II} x_2 + r_1^2 x_3) (r_1 x_1 + r_1 r_{II} x_2 + r_{II} x_3) \\ \Delta_3 &= x_3(r_1^2 x_1 + r_{II}^2 x_2 + r_1 r_{II} x_3) (r_{II} x_1 + r_1 x_2 + r_1 r_{II} x_3)\end{aligned}\quad (10)$$

Рассматриваемая система не имеет граничных азеотропов, кроме трех угловых, которые являются седлами. Поэтому она по классификации [1, 7] принадлежит к типу 1 либо к типу 17 в зависимости от того, устойчив или нет ее единственный внутренний азеотроп  $x_1^* = x_2^* = x_3^* = 1/3$ . Это определяется знаком величины  $\sigma = 3 - \text{div } \pi$ , который в рассматриваемом случае совпадает со знаком выражения

$$(r_1^2 + r_1 r_{II} + r_{II}^2) (2r_1 r_{II} - r_1 - r_{II}) - (r_1 - r_{II})^2 (r_1 r_{II} + r_1 + r_{II}) \quad (11)$$

Для более детального анализа динамики системы нужно еще выяснить поведение траекторий вблизи границ треугольника, в котором меняется состав при терполимеризации. Они будут либо притягиваться к этим границам, либо отталкиваться от них (рис. 3). Первому случаю отвечает  $\Lambda < 0$ , а второму неравенство  $\Lambda > 0$ , где  $\Lambda = (1 - r_1^{-1})^3 + (1 - r_{II}^{-1})^3$ . Результаты анализа, представленные на рис. 4, показывают, что диапазон  $0 < r_1 < 1$ ,  $1 < r_{II} < \infty$  разбивается на три области, каждой из которых отвечает свой тип фазового портрета. В области  $a$  граница треугольника притягивает траектории, в то время как внутренний азеотроп неустойчив; в области  $b$ , наоборот, граница является отталкивающей, а азеотроп устойчив. Этим двум случаям отвечают соответственно фазовые портреты типов 17 и 1, указанные ранее [7]. Наибольший интерес представляет область  $b$ , где траектории отталкиваются как от границ треугольника, так и от азеотропа.

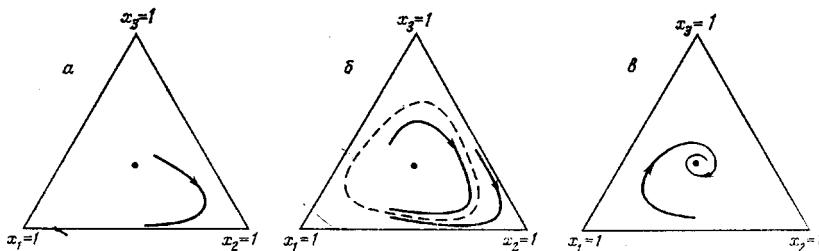


Рис. 3

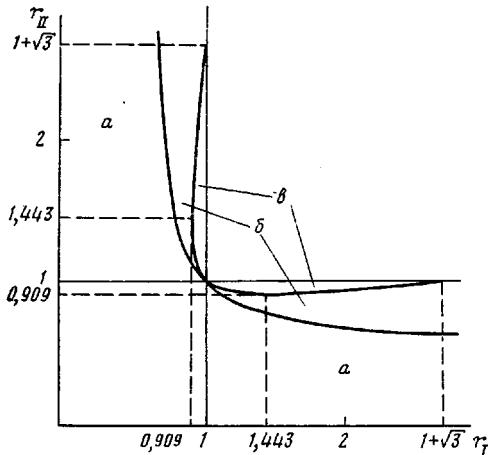


Рис. 4

ропа. В этой области кинетических параметров, отделяемой от областей *a* и *c* линиями  $\Lambda=0$  и  $\sigma=0$  соответственно, обязательно должен быть внутри треугольника по крайней мере один устойчивый предельный цикл. При этом состав мономерной смеси, независимо от его начального значения, будет осциллировать со временем.

Аналогичное рассмотрение возможно для более общего случая, когда  $r_{12}, r_{23}, r_{31}$  больше единицы, а  $r_{13}, r_{32}$ , и  $r_{21}$  меньше. В таких системах отсутствуют устойчивые граничные азеотропы. Поэтому для определения типа их фазового портрета помимо стандартного исследования устойчивости внутреннего азеотропа достаточно, как и в рассмотренной выше модельной системе, указать, притягивающей или отталкивающей будет граница треугольника. Методом точечных отображений [21] можно показать, что каждому из этих случаев отвечает свое неравенство  $\Lambda<0$  или  $\Lambda>0$ , где

$$\Lambda = (1-r_{12}^{-1})(1-r_{23}^{-1})(1-r_{31}^{-1}) + (1-r_{13}^{-1})(1-r_{32}^{-1})(1-r_{21}^{-1}) \quad (12)$$

Следовательно, при  $\sigma\Lambda<0$  имеем систему типа 1 или 17, а при  $\sigma\Lambda>0$  обязательно будет предельный цикл — устойчивый, если  $\sigma>0$  и  $\Lambda>0$  или нет, если  $\sigma<0$  и  $\Lambda<0$ .

#### ЛИТЕРАТУРА

- Кучанов С. И. Методы кинетических расчетов в химии полимеров. М.: Химия, 1978.
- Walling C., Briggs E. R. J. Amer. Chem. Soc., 1945, v. 67, № 10, p. 1774.
- Merz E., Alfrey T., Goldfinger G. J. Polymer Sci., 1946, v. 1, № 2, p. 75.
- Хэм Д. Сополимеризация. М.: Химия, 1971.
- Greenley R. Z. J. Macromolec. Sci. Chem., 1980, v. 14, № 4, p. 445.
- Брун Е. Б., Кучанов С. И. Высокомолек. соед. А, 1977, т. 19, № 3, с. 488.
- Кучанов С. И., Брун Е. Б. Журн. прикл. химии, 1977, т. 50, № 5, с. 1106.
- Barb W. G. J. Polymer Sci., 1954, v. 11, p. 117.
- Han G. J. Polymer Sci., 1954, v. 14, p. 87.
- Litt M., Bauer F. W. J. Polymer Sci. C, 1967, № 16, p. 1551.
- Kisinger J. B., Fisher T., Wilson C. W. J. Polymer Sci. B, 1967, v. 5, № 3, p. 285.
- Изюмников А. Л., Вырский Ю. П. Высокомолек. соед. А., 1967, т. 9, № 9, с. 1996.

Рис. 3. Характер траекторий для различных типов фазовых портретов модельной системы  $r_{12}=r_{23}=r_{31}=r_1>1$ ,  $r_{13}=r_{32}=r_{21}=r_{11}<1$ . Траектории (сплошные линии) и предельный цикл (штриховые) построены по результатам численных расчетов при значениях параметров  $r_1=2$ ,  $r_{11}=-0,58$  (*a*);  $r_1=2$ ,  $r_{11}=0,91$  (*b*);  $r_1=2,01$ ,  $r_{11}=0,95$  (*c*)

Рис. 4. Бифуркационная диаграмма модельной системы  $r_{12}=r_{23}=r_{31}=r_1>1$ ;  $r_{13}=r_{32}=r_{21}=r_{11}<1$ . Три области параметров отвечают случаям  $\sigma>0$ ,  $\Lambda<0$  (*a*);  $\sigma>0$ ,  $\Lambda>0$  (*b*);  $\sigma<0$ ,  $\Lambda>0$  (*c*)

13. Inaki Y., Hirose S., Yasufuki K., Nosakura S., Murahashi S. *Polymer J.*, 1971, v. 2, № 4, p. 481.
14. Guilliot J., Vialle J., Guyot A. J. *Macromolec. Sci. Chem.*, 1971, v. 5, № 4, p. 735.
15. Natansohn A., Maxim S., Feldman D. *Europ. Polymer J.*, 1978, v. 14, № 4, p. 283.
16. Motoc I., Vancea R., Holban S. J. *Polymer Sci. Polymer Chem. Ed.*, 1978, v. 16, № 7, p. 1587, 1595, 1601.
17. Rounsefell J. D., Pittman C. U. J. *Marcomolec. Sci. A*, 1979, v. 13, № 2, p. 153.
18. Van der Meer J., Alberti J. M., German A. L., Linssen H. N. J. *Polymer Sci. Polymer Chem. Ed.*, 1979, v. 17, № 10, p. 3349.
19. Fukuda T., Ma Y.-D., Inagaki H. *Polymer J.*, 1982, v. 14, № 9, p. 705.
20. Андронов А. А., Леонович Е. А., Гордон И. И., Майер А. Г. Качественная теория динамических систем второго порядка. М.: Наука, 1966.
21. Неймарк Ю. И. Метод точечных отображений в теории нелинейных колебаний. М.: Наука, 1972.

Московский государственный  
университет им. М. В. Ломоносова

Поступила в редакцию  
17.VIII.1984

Научно-исследовательский  
физико-химический институт  
им. Л. Я. Карпова

## SOME PROBLEMS OF DYNAMICS OF RADICAL COPOLYMERIZATION

Kuchanov S. I., Yefremov V. A., Slin'ko M. G.

### Summary

As a result of theoretical analysis of equations of binary copolymerization in the framework of the penultimate model the systems are classified according to the character of the change of composition with conversion for high degrees of conversion. For terpolymerization described by usual model the principal possibility of existence of systems having limit cycles with composition oscillating during the process is firstly shown.