

Задача 4. Математическое моделирование бинарной сополимеризации при больших степенях превращения.

Цель работы: В результате машинного эксперимента по радикальной сополимеризации необходимо найти условия проведения этой реакции для получения определенного сополимера с заданными характеристиками.

Теоретическая часть.

Свойства бинарных сополимеров зависят от трех параметров: суммарного (среднего) состава сополимера; его композиционной неоднородности и от распределения мономерных звеньев в макромолекулах. При одном и том же составе распределение звеньев по цепи может быть совершенно различным: например, блочным, статистическим или чередующимся. Одновременно с этим состав отдельной макромолекулы может отличаться от среднего состава всего образца, что приводит к композиционной неоднородности сополимера. Различают мгновенную и конверсионную неоднородность сополимеров. Первая возникает в результате статистического характера процесса на элементарной стадии роста цепи и, как правило, проявляется в значительно меньшей степени, чем вторая, которая обусловлена закономерным изменением состава мономерной смеси в ходе сополимеризации. Рассмотрим причины конверсионного изменения состава сополимера и его композиционной неоднородности.

Состав бинарных сополимеров, полученных на начальных конверсиях радикальной сополимеризации, описывается в рамках модели "концевого звена" уравнением Майо-Льюиса:

$$\frac{[m_1]}{[m_2]} = \frac{d[M_1]}{d[M_2]} = \frac{[M_1]}{[M_2]} \cdot \frac{r_1[M_1] + [M_2]}{r_2[M_2] + [M_1]}, \quad (13)$$

где $r_1 = k_{11}/k_{12}$ и $r_2 = k_{22}/k_{21}$ – константы сополимеризации мономеров M_1 и M_2 , а $[M_i]$ и $[m_i]$ – концентрации i -го компонента в мономерной смеси и в сополимере, соответственно. Часто вместо концентраций используют соответствующие им мольные доли. Обозначим через f_1 и f_2 мольные доли сомономеров в смеси, а F_1 и F_2 – мольные доли звеньев M_1 и M_2 в сополимере:

$$f_1 = 1 - f_2 = \frac{[M_1]}{[M_1] + [M_2]} \quad (14)$$

$$F_1 = 1 - F_2 = \frac{[m_1]}{[m_1] + [m_2]} \quad (15)$$

Комбинируя (13) – (15), получаем:

$$F_1 = \frac{r_1 f_1^2 + f_1 f_2}{r_1 f_1^2 + 2 f_1 f_2 + r_2 f_2^2} \quad (16)$$
$$F_2 = \frac{r_2 f_2^2 + f_1 f_2}{r_1 f_1^2 + 2 f_1 f_2 + r_2 f_2^2}$$

Система уравнений (16) эквивалентна уравнению (13) и позволяет выразить состав сополимера в мольных долях.

Уравнения (13) и (16) справедливы на начальных стадиях превращения, когда можно пренебречь изменением концентрации сомономеров в ходе реакции. При сополимеризации на глубоких стадиях превращения состав мономерной смеси (кроме случая азеотропной сополимеризации, см. ниже) непрерывно меняется по ходу реакции: относительное содержание более активного мономера убывает, а менее активного – возрастает. Для учета изменения концентрации сомономеров в ходе реакции необходимо использовать интегральную форму уравнения (13), которая будет рассмотрена ниже. Дифференциальная же форма уравнения (13) в случае глубоких конверсий применима для описания взаимосвязи "мгновенного" сополимера (т.е. сополимера, образующегося в достаточно узком интервале конверсий) с текущими концентрациями сомономеров.

Разберем примеры изменения "мгновенного" состава сополимера в ходе реакции для различных случаев бинарной сополимеризации.

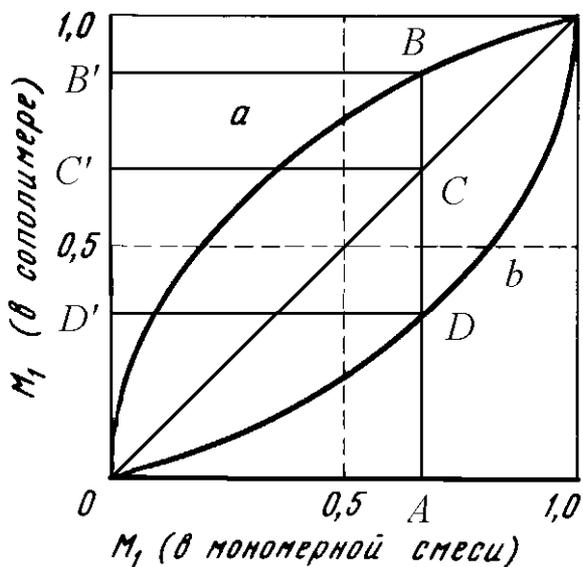


Рис.5. Зависимость состава сополимера от состава мономерной смеси для случаев а) одностороннего обогащения ($r_1 > 1, r_2 < 1$), б) одностороннего обеднения ($r_1 < 1, r_2 > 1$),

В обоих случаях для одного и того же состава мономерной смеси (точка А) образуются продукты с различным содержанием 1-го компонента: в первом случае – соответствующего точке В', а во втором – точке D'. В ходе реакции мольная доля M_1 будет постоянно изменяться: в первом случае - уменьшаться, во втором - увеличиваться. Одновременно с этим будут изменяться мгновенные составы образующихся сополимеров: для первого случая будет происходить постоянное обеднение сополимера звеньями M_1 , во втором – обогащение звеньями M_1 . В обоих случаях накапливаются продукты различных "мгновенных" составов, что и приводит к возникновению конверсионной композиционной неоднородности образующегося сополимера. Однако средний состав конечного продукта в обоих случаях будет одним и тем же: при 100% превращения он равен составу мономерной смеси и соответствует точке C'.

При сополимеризации с тенденцией к чередованию (см. рис.6) для произвольного состава исходной мономерной смеси на кривой состава имеется две области составов: одна,

лежащая выше диагонали, вторая лежащая ниже этой диагонали. Их разделяет точка азеотропа (В), которая находится на пересечении кривой состава с диагональю. Для обеих областей, за исключением точки азеотропа, в ходе сополимеризации происходит смещение "мгновенных" составов сополимера по кривой вправо либо влево в зависимости от расположения исходной точки на кривой составов (см. рис.6). Таким образом, и в этом случае сополимеризация на глубоких конверсиях приводит к композиционно-неоднородным продуктам.

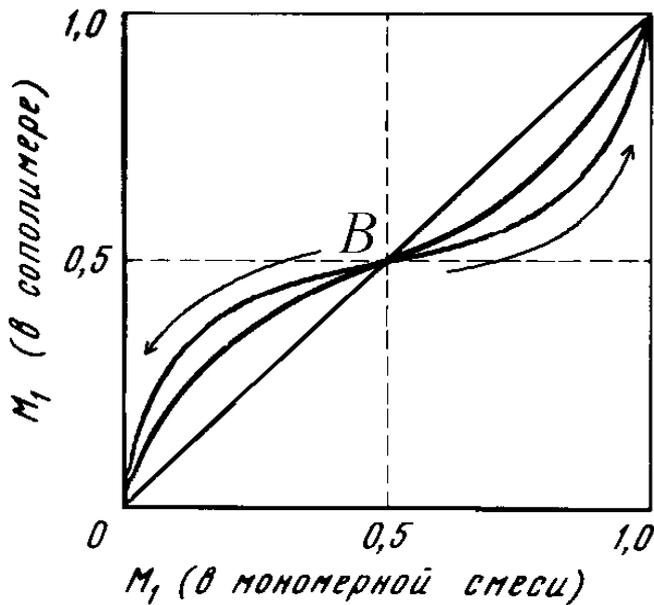


Рис. 6. Зависимости состава сополимера от состава мономерной смеси при сополимеризации с тенденцией к чередованию ($r_1 < 1, r_2 < 1$).

Исключение составляет так называемая "азеотропная" сополимеризация мономерной смеси, состав которой отвечает точке В (рис.6). В последнем случае составы сополимера и мономерной смеси не меняются по ходу реакции и остаются вплоть до полного исчерпания сомономеров равными исходному составу мономерной смеси. Неизменность состава сополимера в ходе азеотропной сополимеризации приводит к получению однородных продуктов, композиционная неоднородность которых минимальна и связана только с ее мгновенной составляющей. Условие образования азеотропного состава имеет вид:

$$\frac{d[M_1]}{d[M_2]} = \frac{[M_1]}{[M_2]}, \quad (17)$$

что в совокупности с (13) дает:

$$\frac{r_1[M_1] + [M_2]}{r_2[M_2] + [M_1]} = 1 \quad (17a)$$

$$\frac{f_1^*}{f_2^*} = \frac{r_1 - 1}{r_2 - 1} \quad (18)$$

где f_1^*, f_2^* — соответствуют азеотропному составу. Можно показать, что для азеотропного состава соблюдаются равенства:

$$f_1^* = \frac{1-r_2}{2-r_1-r_2}$$

$$f_2^* = \frac{1-r_1}{2-r_1-r_2} \quad (19)$$

Следует отметить, что рассмотренный выше случай азеотропной сополимеризации неустойчив, т.к. любое малое отклонение системы от азеотропного состава не будет возвращать ее в исходное состояние, а, напротив, будет уводить систему от точки азеотропа.

Азеотропная полимеризация возможна также в случае, когда $r_1=r_2=1$ либо $r_1>1$ и $r_2>1$. Однако эти случаи практически не реализуются и поэтому здесь не рассматриваются.

Важным случаем получения однородных сополимеров является чередующаяся (альтернативная) сополимеризация, когда оба сомономера не способны к гомополимеризации, но образуют сополимер со строгим чередованием мономерных звеньев ($r_1=r_2=0$). При этом для любого состава исходной мономерной смеси в ходе реакции постоянно образуется однородный сополимер состава 1:1 пока не останется один из мономеров, взятый в избытке.

Рассмотренный материал приводит к заключению, что получение однородных сополимеров при больших степенях превращения возможно лишь в частных случаях азеотропной сополимеризации. В общем случае для этих целей требуется поддерживать постоянный состав реакционной смеси, что выражается следующим условием:

$$[M_1]/[M_2]=const \quad \text{либо} \quad f_1=1-f_2=const$$

Перейдем к рассмотрению количественных соотношений, позволяющих определить состав и характеристики композиционной неоднородности сополимеров, полученных на глубоких конверсиях. Выше отмечалось, что для учета расхода мономеров в ходе реакции необходимо использовать интегральную форму уравнения (15). Она имеет следующий вид:

$$\ln \frac{[m_2]}{[m_1]} = \frac{r_2}{1-r_2} \ln \frac{[M_2]_0 [M_1]_t}{[M_1]_0 [M_2]_t} - \frac{1-r_1 r_2}{(1-r_1)(1-r_2)} \ln \frac{(r_1-1) \frac{[M_1]_t}{[M_2]_t} - r_2 + 1}{(r_1-1) \frac{[M_1]_0}{[M_2]_0} - r_2 + 1} \quad (20)$$

где индексы "0" и "t" соответствуют начальному и текущему моменту времени.

При наличии точки азеотропа, т.е. при сополимеризации с тенденцией к чередованию, уравнение (20) преобразуется к виду:

$$\ln(1-p) = \frac{r_2}{1-r_2} \ln \frac{f_{1t}}{f_{10}} + \frac{r_1}{1-r_1} \ln \frac{f_{2t}}{f_{20}} - \frac{1-r_1 r_2}{(1-r_1)(1-r_2)} \ln \frac{f_{1t} - f_1^*}{f_{2t} - f_2^*} \quad (20a)$$

где $p = ([M]_0 - [M]) / [M]_0$ — общая степень превращения.

Уравнения (20) и (20a) связывают мгновенный состав сополимера с исходными и текущими концентрациями мономеров в реакционной смеси. Однако сополимер, полученный при некоторой степени превращения, представляет собой смесь продуктов, которые были образованы при разных конверсиях. Поэтому для определения среднего состава $\langle F_1 \rangle$ и $\langle F_2 \rangle$

необходимо усреднить его мгновенные значения F_1 и F_2 по всем степеням превращения, меньшим, чем искомая:

$$\begin{aligned} \langle F_1 \rangle &= \frac{1}{p} \int_0^p F_1 dp = \frac{f_{10} - f_{1r}(1-p)}{p} \\ \langle F_2 \rangle &= \frac{1}{p} \int_0^p F_2 dp = \frac{f_{20} - f_{2r}(1-p)}{p} \end{aligned} \quad (21)$$

Последние соотношения позволяют определить зависимость среднего состава сополимера от глубины превращения.

В качестве характеристики конверсионной композиционной неоднородности сополимеров используют дисперсию его состава, определяемую по соотношению:

$$\langle \sigma^2 \rangle = \langle F_1^2 \rangle - \langle F_1 \rangle^2 \quad (22)$$

где значение среднего состава $\langle F_1 \rangle$ определяется по уравнению (21), а величину $\langle F_1^2 \rangle$ находят из уравнения (23):

$$\langle F_1^2 \rangle = \frac{1}{p} \int_0^p F_1^2 dp \quad (23)$$

Для сравнения величину дисперсии удобно относить к ее максимально возможному значению $\langle \sigma^2 \rangle_{\max} = \langle F_1 \rangle \langle F_2 \rangle$, которое она принимает в случае смеси гомополимеров того же среднего состава. Уравнения (22) и (23) позволяют рассчитать конверсионные зависимости композиционной неоднородности получаемых сополимеров.

В данной работе на основе математического эксперимента — моделирования радикальной сополимеризации двух мономеров с известными константами сополимеризации находят конверсионные зависимости среднего и мгновенного составов образующихся сополимеров, определяют композиционную неоднородность сополимера, а также его диадный состав, характеризующий распределение звеньев в макромолекулах. В результате поставленного эксперимента необходимо найти условия проведения бинарной сополимеризации, при которых возможен максимальный выход продукта определенного состава и заданной композиционной неоднородности.

Методика работы.

Получите у преподавателя задание, т.е. название сополимера и его требуемые характеристики (средний состав и значение дисперсии его композиционной неоднородности). В работе предполагается проведение расчетного эксперимента бинарной сополимеризации в рамках схемы концевой звена. Необходимые значения констант сополимеризации находят из следующей таблицы.

| Мономер 1 | Мономер 2 | r_1 | r_2 |
|--------------|----------------------|-------|-------|
| Акрилонитрил | хлоропрен | 0.01 | 6.07 |
| Акрилонитрил | винилацетат | 5.6 | 0.03 |
| Винилацетат | метакриловая кислота | 0.01 | 20.0 |
| Винилацетат | метилметакрилат | 0.035 | 28.6 |

| | | | |
|-----------------|-------------------|------|------|
| Метилакрилат | винилацетат | 9.0 | 0.1 |
| Метилметакрилат | акрилонитрил | 1.35 | 0.18 |
| Метилметакрилат | 1,3-бутадиен | 0.25 | 0.75 |
| Метилметакрилат | стирол | 0.46 | 0.52 |
| стирол (70°C) | акриловая кислота | 0.22 | 0.35 |
| стирол (60°C) | акриловая кислота | 0.15 | 0.25 |
| Стирол | акрилонитрил | 0.41 | 0.04 |
| Стирол | изопрен | 1.38 | 2.05 |
| Стирол | метилакрилат | 0.75 | 0.2 |
| Стирол | 1,3-бутадиен | 0.80 | 1.4 |
| Стирол | винилацетат | 55.0 | 0.01 |

Вызовите программу "SOPOL". Ввод программ и числовых величин завершается нажатием клавиши "ENTER". При ошибочном вводе какого-либо числа или символа его можно стереть, используя клавишу "←".

Зная константы сополимеризации ориентировочно оцените, с какого состава мономерной смеси следует начать машинный эксперимент, чтобы получить сополимер заданного состава.

Задав максимальную конверсию $P=0.98$, константы сополимеризации и состав мономерной смеси, нажмите на "ENTER", и через некоторое время на экране появится результат в виде таблицы, содержащей 11 столбцов цифр:

1. $conv(p)$ — конверсия или степень превращения
2. f_1 — мгновенный состав мономерной смеси в мольных долях мономера 1
3. F_1 — мгновенный состав образующегося сополимера в мольных долях мономерных звеньев 1
4. $\langle F_1 \rangle$ — усредненный по всем предыдущим степеням превращения состав сополимера в мольных долях мономерных звеньев 1
- 5, 6, 7 AA, AB, BB — мгновенные и
- 8, 9, 10 $\langle AA \rangle, \langle AB \rangle, \langle BB \rangle$ и, соответственно, усредненные по всем предыдущим степеням превращения мольные доли разных диад мономерных звеньев в составе сополимера
11. $D10^3$ — дисперсия композиционной неоднородности, отнесенная к ее максимальному значению.

Поскольку целиком таблица не помещается на экране, посмотреть все результаты расчета для данной исходной смеси мономеров можно, пользуясь клавишами "Page Up" и "Page Down". Посмотрите внимательно результат, выведенный на экран. Если в этом эксперименте не образуется сополимер состава и дисперсии, близких к требуемым, то, нажав клавишу "F4", Вы можете провести математический эксперимент с другим составом мономерной смеси.

Если же при данном составе исходной смеси мономеров образуется сополимер с параметрами, близкими к искомым, то напечатайте полученную таблицу на бумагу.

Подготовьте к печати печатающее устройство и нажмите клавишу "F3" или одновременно две клавиши: "Shift" + "PrtSc" для печати всей таблицы.

После этого снова нажмите клавишу "F4" и выполните эксперимент с другими составами мономерной смеси. Всего желательно получить 4 распечатки для разных исходных данных, содержащих продукт реакции с характеристиками, близкими к заданным.

Целью расчетной задачи является нахождение оптимальных условий проведения бинарной сополимеризации (исходного состава мономерной смеси (f_1^*) и предельной конверсии (p^*)) для получения сополимера, удовлетворяющего заданным свойствам (среднему составу сополимера, образующегося на глубоких степенях превращения ($\langle F_1^* \rangle$) и дисперсии функции его композиционной неоднородности по составу (D^*) – значения этих параметров задаются преподавателем).

Задача оптимизации в нашем случае может быть решена следующим образом. В зависимости от численного значения относительных активностей сомономеров (r_1 и r_2), конверсионные зависимости среднего состава сополимера будут, в общем случае, выглядеть так, как показано на рис.7 а или б.

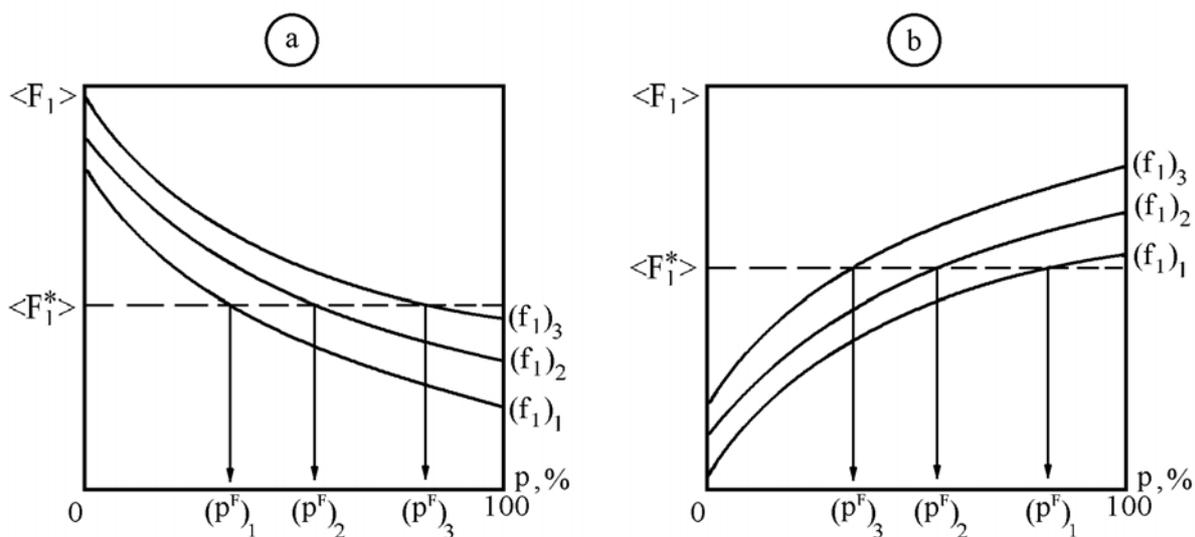


Рис. 7. Конверсионные зависимости среднего состава сополимера :

а) $r_1 > 1, r_2 < 1$; б) $r_1 < 1, r_2 > 1$.

Понятно, что при 100%-ной глубине превращения средний состав сополимера ($\langle F_1 \rangle_i$) будет равен исходному составу мономерной смеси ($(f_1)_i$) так как все мономерные должны войти в ту или иную полимерную цепь. Однако конверсии ($(p^F)_i$), при которых достигается заданный состав сополимера ($\langle F_1^* \rangle$) будут различаться. С другой стороны зависимости дисперсии функции композиционной неоднородности сополимера по составу (D) от конверсии всегда (кроме случая азеотропной сополимеризации) будут монотонно возрастающими функциями (рис. 8). Также, как и в случае со средним составом сополимера, конверсии ($(p^D)_i$), при которых достигается заданное значение дисперсии (D^*) будут иметь разные значения.

Естественно, что зависимости $(p^F)_i = f((f_1)_i)$ и $(p^D)_i = f((f_1)_i)$ также будут разными (рис. 9). Понятно, что вид этих зависимостей обусловлен параметрами γ_1 и γ_2 заданной сополимеризующейся системы, но несмотря на это, общей закономерностью для любых систем будет являться факт пересечения кривых $(p^F)_i = f((f_1)_i)$ и $(p^D)_i = f((f_1)_i)$. Условие же оптимума будет соответствовать точке их пересечения. Таким образом, в результате будет получен оптимальный исходный состав мономерной смеси (f_1^*) , полимеризация которого до рассчитанной конверсии (p^*) позволяет получить сополимер с заданными свойствами (с заданным средним составом сополимера $\langle F_1^* \rangle$ и его дисперсией (D^*)).

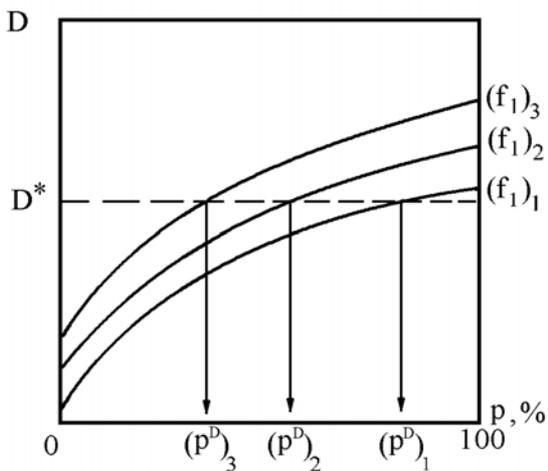


Рис. 8. Конверсионные зависимости дисперсии функции композиционной неоднородности сополимера по составу.

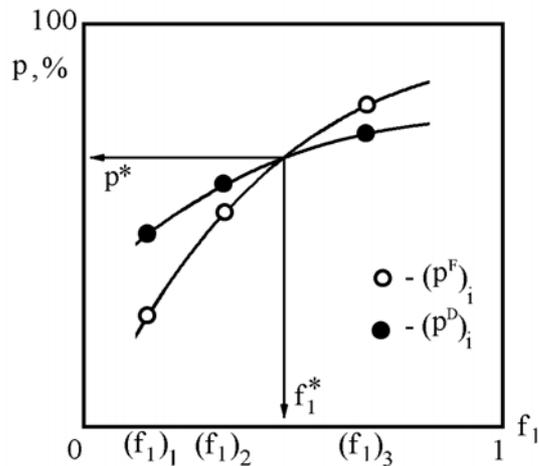


Рис. 9. Зависимости $(p^F)_i = f((f_1)_i)$ и $(p^D)_i = f((f_1)_i)$.

На основании полученных распечаток постройте две серии кривых:

1. четыре зависимости состава сополимера (например, $\langle F_1 \rangle$) от степени превращения (p) для четырех исходных смесей мономеров;
2. четыре зависимости дисперсии композиционной неоднородности (D) от степени превращения (p) также для четырех исходных смесей мономеров.

Затем, пользуясь этими графиками, в одних координатах постройте две зависимости:

1. максимальной степени превращения (p) от исходного состава мономерной смеси (например, от f_1) для сополимера заданного Вам состава $\langle F_1 \rangle$;
2. максимальной степени превращения (p) от исходного состава мономерной смеси (например, от f_1) для сополимера заданной Вам дисперсии (D).

Точка пересечения этих двух зависимостей и дает ответ на вопрос, какого исходного состава смесь мономеров надо взять и до какой максимальной степени превращения надо

довести реакцию сополимеризации, чтобы получить сополимер данного состава с дисперсией композиционной неоднородности, не превышающей заданную величину.

Если Ваше задание состоит в подборе условий сополимеризации для получения максимально композиционно однородного продукта реакции, то по уравнению (19) теоретической части задачи рассчитайте исходный состав мономерной смеси, отвечающей случаю азеотропной сополимеризации, или оцените этот состав по диаграмме состава сополимера, высвечиваемой на экране после ввода констант сополимеризации. Затем выполняйте машинный эксперимент, меняя исходный состав мономерной смеси, пока не получите сополимер постоянного состава и с дисперсией композиционной неоднородности, равной нулю независимо от степени превращения. Полученный результат распечатайте на бумагу.

Задание: Сделайте вывод о том, как изменяется состав мономерной смеси, мгновенный и средний составы сополимера, а также содержание различного рода диад в сополимере при увеличении степени превращения в реакции радикальной сополимеризации; что такое композиционная неоднородность сополимера и от чего она зависит; в каких условиях даже при больших степенях превращения можно получить композиционно однородный продукт сополимеризации?