

УДК 541(64+24):539.2

МОЛЕКУЛЯРНО-МАССОВОЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЕ  
И СТРУКТУРА МАКРОМОЛЕКУЛ ПОЛИСТИРОЛА,  
ПОЛУЧАЕМОГО ПОЛИМЕРИЗАЦИЕЙ В МАССЕ

*В. П. Будтов, Н. Г. Подосенова, В. М. Гальперин,  
Г. А. Отрадина, В. Г. Рупышев, Н. М. Домарева,  
Е. И. Кривченко*

Изучено ММР полистирола, полученного непрерывной термоинициированной полимеризацией в массе по комбинированной технологической схеме, включающей изотермический и адиабатический режимы. С использованием методов ГПХ, диффузии, светорассеяния и вискозиметрии установлено наличие длинноцепных ветвлений в макромолекулах с  $M_w=2 \cdot 10^5$ . Построено ММР для ПС с учетом длинноцепной разветвленности и рассчитаны моменты ММР различной степени усреднения.

В настоящее время ПС, получаемый полимеризацией в массе, находит широкое применение для изготовления ряда изделий технического назначения. Одним из основных требований, предъявляемых к полимеру, при этом является однородность продукта, его хорошая перерабатываемость, стабильность физико-механических свойств. Все эти характеристики в сильной степени зависят от технологии получения продукта, которая, как известно, определяет и характер его ММР.

Настоящая работа посвящена детальному анализу ММР промышленного ПС, получаемого методом термоинициированной полимеризации в массе по технологической схеме, включающей изотермический режим на начальной стадии полимеризации с последующим адиабатическим разогревом массы до конверсии 95–97 %. Кроме того, в работе решаются методические вопросы сопоставления и анализа результатов ММР полимеров методами ГПХ, диффузии, светорассеяния и вискозиметрии, а также возможности получения истинного ММР разветвленных полимеров.

Анализ ММР ПС выполнен методом ГПХ и фракционирования по гидродинамическим объемам с использованием гель-хроматографа с последующим анализом собранных фракций методами светорассеяния, вискозиметрии и диффузии. ГПХ-анализ ММР ПС выполнен на хроматографе ХЖ1302 при 29°, элюент – толуол, скорость элюирования – 1 мл/мин, концентрация – 5 мг/мл. Разделение проводили в колонках, заполненных стирогелем типа 700–2000, 1500–5000 и 150 000–500 000 Å. В качестве детектора использовали дифференциальный рефрактометр с чувствительностью по показателю преломления  $1 \cdot 10^{-6}$ . Расчеты ММР по данным ГПХ-анализа выполняли на ЭВМ.

Погрешность определения молекулярных масс, определяемая из сопоставления результатов разных измерений с использованием одной и той же калибровки, составляет 5 %.

Средневесовую молекулярную массу  $\bar{M}_w$  определяли по данным светорассеяния растворов ПС в толуоле. Измерения проводили с помощью фотометра Софика (модель 42 000). Погрешность определения  $M_w < 10\%$ .

Характеристическую вязкость  $[\eta]$  в толуоле при 25° определяли с помощью капиллярного вискозиметра с подвешенным уровнем. Время течения толуола – 82,6 сек. Погрешность определения  $[\eta] \pm 1\%$ .

Коэффициенты диффузии  $D$  измеряли с помощью интерференционного диффузометра Цветкова в толуоле при 25°. Концентрация растворов исследуемых полимеров

0,05 г/100 см<sup>3</sup>. Расчет коэффициентов диффузии производили по методу площадей и максимальных ординат. Исследования выполнены на образце ПС, полученного непрерывной полимеризацией в массе по схеме: изотермический режим – 120°; конверсия до 35–40%, адиабатический режим – 140–220° до конверсии 97%.

Из рис. 1 видно, что экспериментальная ненормированная хроматограмма исследуемого образца ПС несимметрична: в области больших удерживаемых объемов  $V$  (в счетах) или малых ММ она имеет длинный «хвост», весовая доля которого составляет 7–10% от общей площади

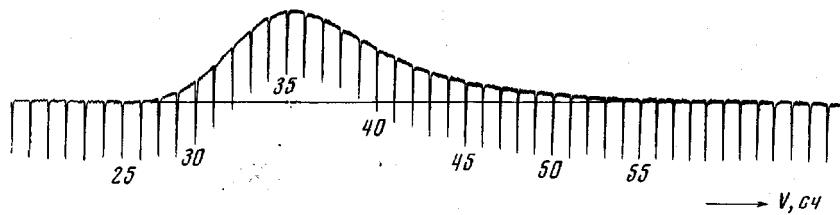


Рис. 1. Ненормированная хроматограмма образца ПС

хроматограммы. Значения  $\bar{M}_n$ ,  $\bar{M}_w$ ,  $\bar{M}_z$ , рассчитанные по этой хроматограмме с использованием калибровочной зависимости ММ –  $V$ , справедливой для линейного ПС, приведены в таблице, где в первой колонке указан номер фракции, а индекс внизу (I или II) соответствует первому или второму фракционированию соответственно. Полидисперсность образца  $\bar{M}_w/\bar{M}_n = -4,5$ . Сравнительно высокое значение отношения  $\bar{M}_w/\bar{M}_n$  из данных ГПХ-анализа обусловлено наличием «хвоста» в области больших  $V$ , который значительно снижает  $\bar{M}_n$ , но практически не влияет на величину  $\bar{M}_w$ . Наличие на хроматограмме промышленного ПС такого «хвоста» было подтверждено нами многократным повторением ГПХ-анализа при различных концентрациях (2–10 мг/мл) и на разных шкалах чувствительности рефрактометра ( $1-10^{-5}-1-10^{-6}$ ).

Причина появления такой области хроматограммы может быть различна. Во-первых, присутствие на хроматограмме «хвостов» в области больших  $V$  может быть обусловлено методическими особенностями ГПХ-анализа: недостаточной эффективностью разделения хроматографических колонок [1], высокой концентрацией анализируемой пробы [2]. По мнению авторов работы [3], «хвост» хроматограммы вообще регистрирует компоненты, которых нет в анализируемой пробе. Во-вторых, так как ГПХ-метод позволяет осуществлять разделение по гидродинамическим объемам макромолекул, который, как известно, зависит от структуры макромолекулы, то в области «хвоста» элюируют либо молекулы с ММ  $<10^4$ , либо сильно разветвленные макромолекулы.

#### Значения молекулярных параметров исходного образца ПС и его фракций

Исходный образец и его фракции	$\bar{M}_w^{*}$ ·10 <sup>-3</sup>	$D \cdot 10^7$ , см <sup>2</sup> /сек	$[\eta]$ , дл/г	Данные ГПХ-анализа							
				без учета ДЦР				с учетом ДЦР			
				$\bar{M}_w$ ·10 <sup>-3</sup>	$\bar{M}_w/\bar{M}_n$	$\bar{M}_z/\bar{M}_w$	$\bar{M}_w$ ·10 <sup>-3</sup>	$\bar{M}_w/\bar{M}_n$	$\bar{M}_z/\bar{M}_w$	$m$	
Исходный образец	–	–	0,93	260	4,5	2,4	265	2,3	2,15	–	
5 <sub>I</sub>	–	4,7	–	50	2,5	2,3	240	2,5	2,3	10 *	
6 <sub>I</sub>	–	6,75	–	8	3,0	2,5	240	3,0	2,5	50 *	
4 <sub>II</sub>	120	–	0,28	80	2,1	2,0	130	2,1	2,0	10	

\* Рассчитано по nomogramme  $\lg D - V$ .

Известно [4], что образцы, имеющие меньший коэффициент полидисперсности, обладают лучшими физико-механическими показателями и лучше перерабатываются методом экструзии с получением листов и пленок высокого качества. Поэтому представлял большой интерес анализ низкомолекулярного «хвоста» на хроматограммах и его идентификация.

Метод ГПХ не является абсолютным методом анализа ММР полимеров, а требует предварительной калибровки, которая обычно выполняется с использованием линейных узкодисперсных фракций этого полимера. Поэтому для изучения структуры макромолекул, вымываемых в области «хвоста»,

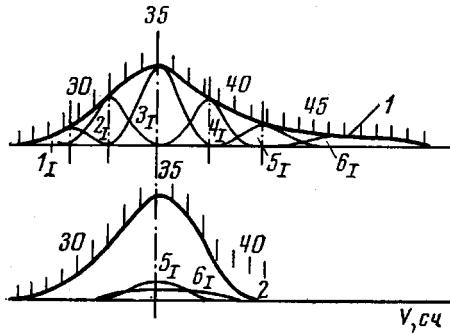


Рис. 2

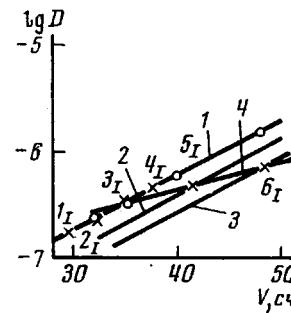


Рис. 3

Рис. 2. Экспериментальная (1) и рассчитанная с учетом ДЦР (2) хроматограммы образца ПС. Здесь и на рис. 3, 4: 1<sub>I</sub>-6<sub>I</sub> – номера фракций ПС

Рис. 3. Зависимость  $\lg D$  от  $V$  для ПС линейной (1) и разветвленной структуры (2-4)

необходима комбинация метода ГПХ с другим методом определения любого момента ММР (светорассеяние  $\bar{M}_w$ ) или молекулярной структуры (вискозиметрия  $[\eta]$ , диффузия  $D$ ).

В связи с изложенным выше было проведено фракционирование образца на гель-хроматографе в условиях, тождественных условиям ГПХ-анализа ММР. Фракционирование выполнено дважды. В результате фракционирования I выделено шесть фракций, три из которых ( $4_1, 5_1, 6_1$ ) элюируют в области «хвоста». Весовые доли этих фракций  $4_1, 5_1$ , и  $6_1$  составляют 13, 10 и 7 % соответственно. На рис. 2 (кривая 1) приведена хроматограмма исходного образца ПС и шести его фракций.

В связи с тем, что подобное фракционирование дало фракции малого веса, было проведено только измерение  $D$ . На рис. 3 приведены соотношения между  $V$  и  $D$  для полученных фракций, а также для линейного ПС (узкодисперсные фракции ПС фирмы «Waters»). Видно, что для первых четырех фракций полученные данные совпадают с результатами для линейных ПС (прямая 1, рис. 3). В то же время точки для фракций  $6_1$  и  $5_1$  отклоняются от прямой 1, рис. 3, при этом отклонение превышает погрешность определения  $D$  и  $V$ . Наблюдаемые отклонения могут быть объяснены наличием длинноцепной разветвленности макромолекул. Методика анализа данных по  $V$  и  $D$  аналогична методикам, изложенным в [5].

Для линейных полимеров зависимость  $\lg D - V$  (прямая 1) может быть описана выражением

$$\lg D = A + bC_2V, \quad (1)$$

где  $A = \lg K_D - bC_1$ ,  $K_D$  и  $b$  – константы в уравнениях Марка – Куна для  $D$ ;  $C_1$  и  $C_2$  – константы калибровочной зависимости вида  $\lg M = C_1 - C_2V$ .

Для разветвленных полимеров с одинаковой ММ, но различным числом длинноцепных разветвлений (ДЦР) (прямые 2, 3) зависимость  $\lg D - V$  описывается следующим выражением:

$$\lg D = A + bC_2V + \lg(g_{\eta}^{\frac{1}{2}} h^{-1}), \quad (2)$$

где  $g_n$  и  $h$  — факторы разветвленности, связанные с числом ветвлений  $m$ . Принято  $g_n \approx h^{4.5}$  [6, 7] и для  $h$  использовано следующее соотношение [7, 8]:

$$h = \frac{2.17}{(m+0.5)^{0.25} \left[ 1 + \frac{1.58}{\sqrt{1+m}} \right]}, \quad (3)$$

где  $m$  — число ДЦР.

Для статистически разветвленных макромолекул, имеющих различную ММ, но одинаковое число ветвлений, зависимость  $\lg D - V$  (прямая 4) может быть описана выражением

$$\lg D = A_1 + \frac{2}{3} b C_2 V, \quad (4)$$

где  $A_1$  — константа для данной системы полимер — растворитель.

Используя уравнения (1), (2), (4), можно построить номограмму  $\lg D - V$  для разветвленных и линейных ПС (рис. 3). Прямая 1 — зависимость  $\lg D - V$  для линейного ПС; 2, 3 — для разветвленного с числом ответвлений 10 и 50 и изменяющейся ММ; 4 — для макромолекул с постоянной ММ и изменяющейся структурой цепи (изменяется число  $m$ ).

Как видно из рис. 3, фракции 5<sub>I</sub> и 6<sub>I</sub> лежат на прямых 2, 3 и могут быть описаны выражением (2) при значении члена, учитывающего ДЦР, равном 0,61 и 0,25 соответственно. Из рис. 3 также следует, что эти фракции лежат на прямой 4. Прямые 4 и 1 пересекаются в точке с абсциссой  $V$ , равной 35 сч; это значение  $V$ , согласно калибровочной зависимости для линейного ПС, дает значение  $MM = 200 \cdot 10^3$ .

Таким образом, из проведенного анализа экспериментальных данных фракционирования I следует, что макромолекулы фракций 5<sub>I</sub> и 6<sub>I</sub>, вымываемые в области «хвоста», являются разветвленными с различным числом центров ветвления, но с одинаковым значением ММ. Таким образом, фракционирование по  $V$  для данного исходного ПС осуществлено не только по ММ, но и по числу ветвлений. Полученные исправленные значения ММ для фракций 5<sub>I</sub> и 6<sub>I</sub> позволяют построить истинное ММР, не искаженное длиноцепной разветвленностью (см. далее).

Для подтверждения результатов, полученных при фракционировании I, проведено второе, более грубое фракционирование (II), в результате которого было выделено 4 фракции того же исходного образца ПС. Анализ структуры макромолекул выполнен согласно работе [7] путем комбинации метода ГПХ с вискосимметрией. Одновременно для фракции 4<sub>II</sub> было измерено значение  $M_w$  методом светорассеяния.

Из рис. 4, на котором приведена зависимость  $\lg [\eta] - V$  для линейных образцов ПС, видно, что точки для трех первых фракций (1<sub>II</sub>, 2<sub>II</sub> и 3<sub>II</sub>) хорошо укладываются на зависимость, справедливую для линейного ПС, в то время как данные для фракции 4<sub>II</sub> отклоняются от этой зависимости, причем это отклонение превышает погрешность определения  $V$  и  $[\eta]$ . Наблюдаемые отклонения характерны для разветвленных молекул.

Таким образом, результаты фракционирования II исходного ПС также как и фракционирования I, показывают, что в ПС, полученном термоиницированной полимеризацией по комбинированной технологической схеме, присутствуют разветвленные макромолекулы с большими удерживаемыми объемами и  $M_w \sim 2 \cdot 10^5$ . Интересной особенностью такого ПС является по-

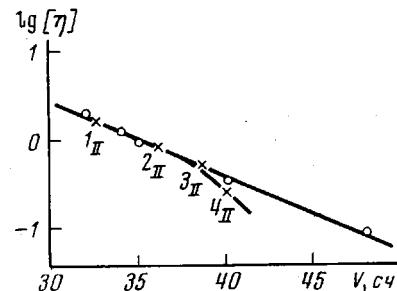


Рис. 4. Зависимость  $\lg [\eta]$  от  $V$

явление разветвленных макромолекул не в области больших значений ММ, а в области средних ММ (центральной для данного ММР ПС).

На рис. 2 приведены экспериментальная (1) и расчетная (2) хроматограммы исходного образца ПС. Расчетная хроматограмма ПС может быть получена из экспериментальной: 1) путем сдвига вдоль оси абсцисс хроматограмм фракций 5<sub>1</sub> и 6<sub>1</sub> на величину, равную разности между значениями  $V$  в максимуме для этих образцов и в точке пересечения прямых 1 и 4 (рис. 3); 2) суммированием вкладов фракций 5<sub>1</sub> и 6<sub>1</sub> при соответствующих значениях  $V$ . Расчетная хроматограмма позволяет восстановить истинное ММР и отличается от экспериментальной отсутствием «хвоста» и более четко выраженным максимумом в области  $V=35$ .

В таблице приведены значения молекулярных параметров, рассчитанные по данным ГПХ-анализа, светорассеяния, диффузии, вискозиметрии. Эти расчеты сопоставляются со значениями  $\bar{M}_w$ ,  $\bar{M}_w/\bar{M}_n$ , определенными из данных ГПХ-анализа без учета и с учетом длинноцепной разветвленности. Из сопоставления значений  $\bar{M}_w$  фракций 5<sub>1</sub> и 6<sub>1</sub>, рассчитанных с использованием номограмм  $\lg D - V$  и из данных ГПХ по калибровке для линейного ПС, видно, что отсутствие учета разветвленности макромолекул дает существенно различные значения  $\bar{M}_w$ .

Аналогичные выводы могут быть сделаны при сопоставлении значений  $\bar{M}_w$  фракции 4<sub>II</sub>, рассчитанных или только по данным ГПХ-анализа с использованием калибровки для линейного ПС, или по данным ГПХ-анализа и вискозиметрии с учетом длинноцепной разветвленности. В таблице также приведено значение  $\bar{M}_{w_{\text{св}}}$ , определенное методом светорассеяния. Видно, что значения  $\bar{M}_w$ , рассчитанные без учета ДЦР, отличаются от  $\bar{M}_{w_{\text{св}}}$  на 40%, а значения  $\bar{M}_w$  с учетом ДЦР (модель ветвления — статическая разветвленность) совпадают с  $\bar{M}_{w_{\text{св}}}$  с точностью 5%, при этом  $m=10$ .

В таблице также сопоставлены значения  $M_w$ ,  $\bar{M}_w/\bar{M}_n$  исходного ПС, рассчитанные по экспериментальной и исправленной хроматограммам. Видно, что величина  $\bar{M}_w$  в пределах погрешности остается неизменной и равна  $260 \cdot 10^3$ , а величина  $\bar{M}_w/\bar{M}_n$  уменьшается в 2 раза за счет увеличения ММ фракций 5<sub>1</sub> и 6<sub>1</sub>, если расчет их ММ выполнен с использованием номограмм. Таким образом, истинное ММР исходного образца ПС, построенное с учетом результатов фракционирования, отличается по ММР, рассчитанного по данным ГПХ-анализа с использованием калибровки, справедливой для линейного ПС, большей однородностью по ММ и высокой неоднородностью по структуре макромолекул. В образце ПС присутствует 7% разветвленных молекул с числом ветвлений 10–50. При этом существенно, что при получении ПС по комбинированной схеме происходит образование длинноцепных ветвлений на молекулах не с максимальной ММ, как обычно предполагается при расчетах полимеризационных процессов и анализе ММР.

Как хорошо известно [9], образование разветвлений молекул происходит в результате реакции передачи цепи на полимер. Акты подобного рода, крайне редкие на ранней стадии процесса, приобретают все большее значение по мере увеличения конверсии. С повышением температуры полимеризации относительная роль реакции передачи цепи на полимер значительно возрастает. В связи с этим можно предполагать, что на первой стадии (изотермический режим) при конверсиях до 35% практически нет передачи цепи на полимер. При переходе к адиабатическому разогреву от 140 до 220° при конверсии выше 35% реакция передачи цепи на полимер может иметь существенное значение. Однако изучение механизма образования ДЦР в этой области ММР и условий полимеризации требует постановки специальных опытов.

В заключение необходимо отметить, что появление разветвленных макромолекул, во-первых, может нетривиальным образом отражаться на свойствах продукта, а во-вторых, предъявляет особые требования к анализу.

ММР и структуры промышленных полимеров по сравнению с полимерами, получаемыми в однородных условиях [10].

Авторы выражают благодарность С. С. Иванчеву за обсуждение результатов работы.

Охтинское научно-производственное  
объединение «Пластполимер»

Поступила в редакцию  
3 XI 1975

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Современное состояние жидкостной хроматографии, под ред. Д. Киркленда, «Мир», 1974.
  2. С. Перри, Р. Амосс, П. Брюэр, Практическое руководство по жидкостной хроматографии, «Мир», 1974, стр. 110.
  3. А.Л. Аль. Берлин, С. А. Вольфсон, Кинетический метод в синтезе полимеров, «Химия», 1973, стр. 123.
  4. D. P. Thomas, R. S. Hagan, Polymer Engng and Sci., 9, 164, 1969.
  5. В. П. Будтов, Н. Г. Подосенова, В. М. Беляев, Л. Л. Сульженко, Пласт. массы, 1975, № 2, 36.
  6. P. Flory, T. Fox, J. Amer. Chem. Soc., 73, 1904, 1951.
  7. В. П. Будтов, Н. Г. Подосенова, Э. М. Зотиков, Е. М. Кислов, Ю. Г. Джалиашвили, Пласт. массы, 1975, № 2, 33.
  8. M. Kurata, M. Fukatsu, J. Chem. Phys., 41, 2934, 1964.
  9. Полимеризация виниловых мономеров, под ред. Д. Хэма, «Химия», 1973, стр. 150.
  10. В. П. Будтов, В. М. Гальперин, Н. Г. Подосенова, В. Г. Рузышев, Е. И. Кривченко, Г. И. Козлова, Пласт. массы, 1975, № 12, 13.
-