

88. В. Н. Цветков, Е. И. Рюмцев, Н. В. Погодина, Докл. АН СССР, 224, 112, 1975.
89. В. Н. Цветков, И. Н. Штеникова, Е. И. Рюмцев, Г. Ф. Колбина, И. И. Константинов, Ю. Б. Америк, Б. А. Кренцель, Высокомолек. соед., A11, 2528, 1968.
90. V. N. Tsvetkov, E. I. Rjumtsev, I. N. Shtennikova, E. V. Korneeva, B. A. Krentsel, Ju. B. Amerik, Europ. Polymer J., 9, 481, 1973.
91. Е. И. Рюмцев, И. Н. Штеникова, Н. В. Погодина, Г. Ф. Колбина, И. И. Константинов, Ю. Б. Америк, Высокомолек. соед., A18, 439, 1976.
92. В. Н. Цветков, И. Н. Штеникова, Е. И. Рюмцев, Н. В. Погодина, Г. Ф. Колбина, Е. В. Корнеева, П. Н. Лавренко, О. В. Окатова, Ю. Б. Америк, А. А. Батурина, Высокомолек. соед., A18, 2016, 1976.
93. В. Н. Цветков, И. Н. Штеникова, Е. И. Рюмцев, Г. Ф. Колбина, Е. В. Корнеева, Б. А. Кренцель, Ю. Б. Америк, И. И. Константинов, Высокомолек. соед., A15, 2158, 1973.
94. В. Н. Цветков, Высокомолек. соед., A11, 132, 1969.
95. В. Н. Цветков, Е. И. Рюмцев, И. Н. Штеникова, Высокомолек. соед., A13, 506, 1971.
96. В. Н. Цветков, Е. И. Рюмцев, И. И. Константинов, Ю. Б. Америк, Б. А. Кренцель, Высокомолек. соед., A14, 67, 1972.
97. Е. И. Рюмцев, В. Н. Цветков, Оптика и спектроскопия, 26, 607, 1969.

УДК 541(64+24)

## ОПРЕДЕЛЕНИЕ ВИДА МОЛЕКУЛЯРНО-МАССОВОГО РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ПОЛИСТИРОЛОВ РАЗЛИЧНЫХ СПОСОБОВ ПОЛУЧЕНИЯ

*Будтов В. П., Подосенова И. Г., Егорова Е. И.*

Описана методика анализа вида ММР полимеров, не отягощенная информацией об абсолютном значении моментов ММР. Сущность методики заключается в анализе соотношения между моментами ММР, характеризующими как высокомолекулярную, так и низкомолекулярную часть ММР. Возможности использования методики для анализа и сопоставления промышленных образцов проиллюстрированы на примерах изменения вида ММР в зависимости от условий полимеризации стирола.

Вследствие статистического характера реакций полимеризации любой реальный синтезируемый полимер представляет собой смесь полимергомологов различной ММ. Информация о ММР полимеров (его форма, положение максимума, асимметрия и т. д.) зависит от используемого метода анализа ММР. При этом для описания пол-

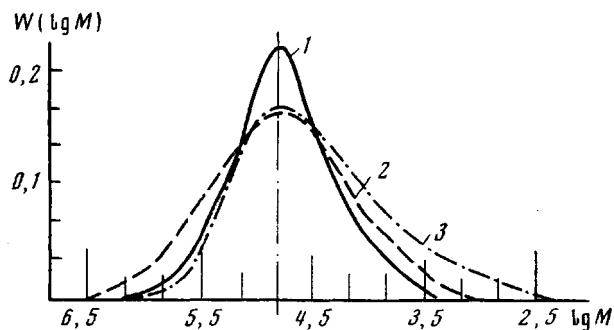


Рис. 1. Экспериментальные дифференциальные функции ММР, близкие к нормальному логарифмическому с  $\bar{M}_z/\bar{M}_w = \bar{M}_w/\bar{M}_n = 2,1$  (1) и 4,4 (2); к  $\gamma$ -распределению с  $\bar{M}_w/\bar{M}_n = 4,3$  и  $\bar{M}_z/\bar{M}_w = 2,1$  (3)

ного ММР и для анализа влияния молекулярных характеристик на свойства полимерного материала особенно важно количественное описание высоко- и низкомолекулярных долей ММР. Именно эти части ММР отражают особенности процесса полимеризации и дают большое разнообразие физико-механических и эксплуатационных свойств материалов [1, 2].

В данной работе предложена методика анализа вида ММР, не отягощенная информацией об абсолютном значении моментов ММР ( $\bar{M}_n$ ,  $\bar{M}_w$  и т. д.).

**Описание методики.** Сущность методики заключается в анализе зависимости отношения моментов ММР ( $\bar{M}_z/\bar{M}_w$ ) как функции отношения моментов ММР, характеризующих низкомолекулярную часть ММР ( $\bar{M}_w/\bar{M}_n$ ).

Рассмотрим две наиболее широко употребляемые функции ММР – логарифмически нормальную и  $\gamma$ -распределение. Логарифмически нормальное распределение (или распределение Крамера – Лансинга) имеет вид

$$q_w(M) = \frac{1}{\beta\sqrt{\pi}} \frac{1}{M} \exp \left\{ -\frac{1}{\beta^2} \ln^2 \gamma M \right\},$$

где  $q_w(M)$  – весовое дифференциальное распределение,  $\beta$  и  $\gamma$  – параметры распределения.

Для такого распределения характерно наличие большого высокомолекулярного «хвоста»; при этом

$$\begin{aligned} \bar{M}_z : \bar{M}_w : \bar{M}_n &= e^{\beta^2} : e^{0.5\beta^2} : 1 \\ \bar{M}_z / \bar{M}_w &= \bar{M}_w / \bar{M}_n \end{aligned} \quad (1)$$

Распределение характеризуется практически симметрией в координатах  $q_w - \lg M$ , при этом мода распределения  $M_{\max}$  (величина ММ, где распределение имеет максимум) равна  $\bar{M}_n^{1.5}/\bar{M}_w^{0.5}$ , т. е. меньше  $\bar{M}_n$ .

$\gamma$ -Распределение (или распределение Шульца) характеризуется меньшей долей высокомолекулярных молекул. Оно имеет вид

$$q_w(M) = \frac{\alpha^{k+2} M^{k+1} e^{-\alpha M}}{\Gamma(k+2)},$$

где  $\alpha$ ,  $k$  – параметры распределения,  $\Gamma(k)$  –  $\gamma$ -функция. Отношение моментов дается

$$\bar{M}_z : \bar{M}_w : \bar{M}_n = (k+3) : (k+2) : (k+1) \quad (2)$$

$$\bar{M}_z / \bar{M}_w = 2 - \bar{M}_n / \bar{M}_w$$

Распределение характеризуется большей асимметрией в координатах  $q_w - \lg M$ , чем логарифмически нормальное, и равенством  $M_{\max}$  и  $\bar{M}_n$ .

На рис. 1 сопоставлены три экспериментальных распределения; сравнение кривых наглядно демонстрирует соотношение высокомолекулярных участков ММР нормально логарифмического и  $\gamma$ -распределений.

На рис. 2 графически сопоставлены две зависимости  $\bar{M}_z / \bar{M}_w$  от  $\bar{M}_w / \bar{M}_n$  для выбранных функций ММР, построенные согласно уравнениям (1) и (2) соответственно. Видно, что при значениях  $\bar{M}_w / \bar{M}_n$ , меньших 1,5, на характер этих зависимостей не влияет вид функции ММР, и наоборот, при больших  $\bar{M}_w / \bar{M}_n$  эти зависимости описываются различными кривыми. Поскольку реально синтезируемый полимер в промышленности всегда имеет  $\bar{M}_w / \bar{M}_n$ , большее 1,5–2, то нанесение на рис. 2 экспериментально определенных значений  $\bar{M}_z / \bar{M}_w$  и  $\bar{M}_w / \bar{M}_n$ , позволит идентифицировать вид функции ММР и легко и быстро проводить сравнительный анализ вида ММР большого числа образцов.

Возможности метода проиллюстрированы на примерах зависимости вида ММР ряда образцов ПС от условий их получения. В качестве объектов исследования использованы образцы (ПС) и ПС-матрицы (ПС-М), выделенной из ударопрочных ПС, согласно методике [3]. Определение  $\bar{M}_w / \bar{M}_n$ ,  $\bar{M}_z / \bar{M}_w$  проводили по результатам ГПХ-анализа ММР полимеров с использованием ЭВМ «Минск-32» по методике [4]. ГПХ-анализ выполнен на хроматографах ХЖ-1302 и GPC-501. В качестве элюента использован толуол и ТГФ. Разделение проводили на колонках фирмы «Waters», заполнен-

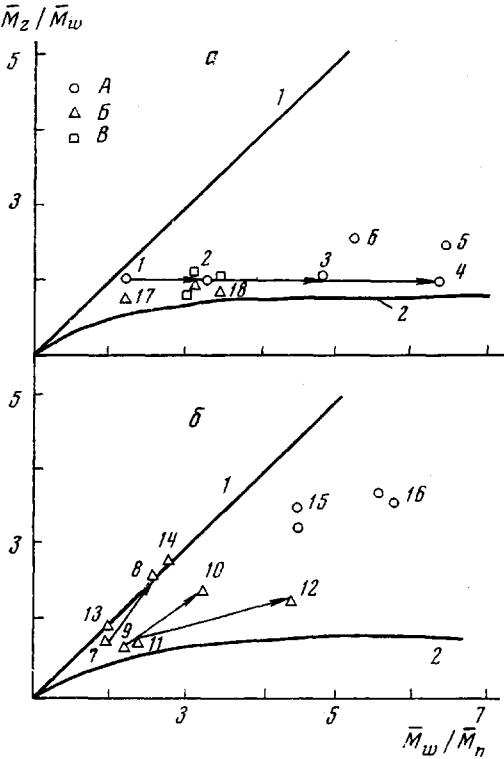


Рис. 2. Зависимость  $\bar{M}_z / \bar{M}_w - \bar{M}_w / \bar{M}_n$  для гомо-ПС (а) и ПС-М (б), синтезированных блочным (А), блочно-сuspензионным (Б) и супензионным методами (В). Цифры у экспериментальных точек соответствуют номеру образца (см. текст статьи). Стрелки связывают серию образцов, полученных путем синтеза по одной схеме, но с направленным изменением химико-технологических параметров (см. текст). Точки без номера – повторение опытов

ных стирогелем типа  $5 \cdot 10^5$ ,  $10^5$ ,  $10^4$ ,  $10^2$  Å с эффективностью 1000 т.т./м. Концентрация пробы составляла 2 мг/мл, скорость элюирования 1 мл/мин; температура анализа 25°.

На рис. 2 приведены экспериментально определенные соотношения между  $\bar{M}_z/\bar{M}_w$  и  $\bar{M}_w/\bar{M}_n$  для всех исследованных образцов. Анализ этих соотношений позволяет сделать следующие выводы о влиянии химико-технологических условий полимеризации стирола на вид функции ММР ПС.

**а. Влияние температурно-временных параметров процесса термоинициированной полимеризации стирола в массе на вид ММР.**

| Образец, № | 1   | 2       | 3       | 4       | 5     | 6     |
|------------|-----|---------|---------|---------|-------|-------|
| $T_1$ , °C | 120 | 120–125 | 120–125 | 120–125 | 80–95 | 80–95 |
| $X_1$ , %  | 90  | 80      | 45      | 30      | 30–35 | 45    |
| $T_2$ , °C | —   | 220     | 220     | 220     | 220   | 220   |
| $X_2$ , %  | —   | 95      | 97      | 99      | 99,5  | 99,5  |

Лабораторный образец 1 получен в изотермическом режиме; промышленные образцы 2–6 – по двухступенчатой схеме на промышленных установках. На первой ступени полимеризация выполнена в изотермическом режиме при  $T_1$  до конверсии  $X_1$ , на второй – в адиабатическом режиме подъема температуры до  $T_2$ , ( $X_2$  – конечные значения конверсии готового продукта). Видно, что режимы полимеризации образцов 2–4 отличаются по величине  $X_1$ , т. е. продолжительностью первой и второй ступеней, режимы образцов 3, 4 и 5, 6 – по величине  $T_1$ , режим образцов 1–6 – отсутствием второй ступени.

На рис. 2, а в координатах  $\bar{M}_z/\bar{M}_w - \bar{M}_w/\bar{M}_n$  приведены экспериментальные значения  $\bar{M}_z/\bar{M}_w$  и  $\bar{M}_w/\bar{M}_n$  исследованных образцов. Видно, что изменения температурно-временных параметров процесса может привести к изменениям значений  $\bar{M}_z/\bar{M}_w$ ,  $\bar{M}_w/\bar{M}_n$  и соотношений между ними. Так, с уменьшением продолжительности изотермической стадии (или ростом продолжительности адиабатической) (образцы 1–4) наблюдается рост  $\bar{M}_w/\bar{M}_n$  в 2,5–3 раза, а  $\bar{M}_z/\bar{M}_w$  остается практически неизменной и не превышает двух. Снижение величины  $T_1$  при той же продолжительности первой и второй стадий (образцы 3–5) приводит к росту  $\bar{M}_z/\bar{M}_w$  на 40%. Таким образом, для ПС величина  $\bar{M}_w/\bar{M}_n$  определяется второй (адиабатической) стадией, тогда как  $\bar{M}_z/\bar{M}_w$  – условиями форполимеризации.

Описанное изменение значений  $\bar{M}_w/\bar{M}_n$  и  $\bar{M}_z/\bar{M}_w$ , согласно рис. 2, а, отражает изменение вида ММР. Вид ММР образца 1 может быть описан логарифмически нормальной функцией, в то время как для образцов 2–4 в первом приближении –  $\gamma$ -распределением. В случае образцов 5, 6 вид ММР отклоняется от  $\gamma$ -распределения – оно становится более симметричным в координатах  $q_w - \lg M$ , но из-за высокого значения  $\bar{M}_w/\bar{M}_n$  занимает промежуточное положение между двумя описанными модельными функциями.

**б. Влияние типа и концентрации инициатора на различных стадиях блочно-сuspензионной полимеризации на вид ММР.** Исследования выполнены на образцах ПС-М, полученных блочно-сuspензионным методом. Режимы полимеризации исследованных образцов приведены в таблице.

Из анализа экспериментальных данных, приведенных на рис. 2, б, следует, что значения  $\bar{M}_w/\bar{M}_n$ ,  $\bar{M}_z/\bar{M}_w$  и соотношение между ними образцов 7, 9, 11, полученных на стадии блочной полимеризации до конверсий 25%, в пределах ошибки определения совпадают. В то же время для готовых продуктов (8, 10, 12), полученных на стадии супензионной полимеризации, значения  $\bar{M}_z/\bar{M}_w$  и  $\bar{M}_w/\bar{M}_n$  и соотношения между ними в значительной степени зависят от типа и концентрации инициатора. Так, для образца 8 при  $\bar{M}_z/\bar{M}_w = \bar{M}_w/\bar{M}_n = 2,6$  вид ММР хорошо аппроксимируется нормально логарифмическим распределением. Для образца 10 и особенно 12 вид ММР из-за возрастания  $\bar{M}_w/\bar{M}_n$  (3, 3 и 3 соответственно) является асимметричным. При этом с ростом концентрации АН (в 4 раза) возрастает асимметричность ММР, и оно по форме приближается к  $\gamma$ -распределению.

**в. Влияние каучука на вид ММР.** Анализ влияния каучука (СКД-ПС) на величину  $\bar{M}_w/\bar{M}_n$ ,  $\bar{M}_z/\bar{M}_w$  и соотношение между ними выполнен на образцах 7–18, полученных различными методами. На рис. 2 сравниваются экспериментальные значения  $\bar{M}_w/\bar{M}_n$ ,  $\bar{M}_z/\bar{M}_w$  образцов ПС 3, 4 и ПС-М 15, 16, полученных термоинициированной полимеризацией в массе, и образцов ПС 17, 18 и ПС-М 8, 13, 14, полученных блочно-сuspензионным методом на одной и той же системе инициаторов. Каждая экспериментальная точка является результатом многократных измерений, выполненных на нескольких образцах данной партии.

Как следует из рис. 2, основное отличие ММР обусловлено увеличением  $\bar{M}_w/\bar{M}_n$  на 25–30% при блочно-сuspензионном методе и на 75% при термической блочной полимеризации в присутствии ПБ. Различное количественное возрастание, вероятно, связано с температурными условиями синтеза, с рецептурой и другими факторами, которые целесообразно обсудить самостоятельно. Следует отметить, что понижение температуры  $T_1$  (образцы 5, 6) и проведение полимеризации в присутствии каучука сдвигают  $\bar{M}_z/\bar{M}_w$  в сторону более высоких значений. В результате ММР становится более симметричным и в частном случае (образцы 8, 13, 14) может быть аппроксимировано логарифмически-нормальной функцией.

**Основные параметры блочно-сuspензионной полимеризации  
исследованных образцов \***

| Образец,<br>№ | Х, % * | Блочная стадия |                |                          | Суспензионная стадия |                |                          |
|---------------|--------|----------------|----------------|--------------------------|----------------------|----------------|--------------------------|
|               |        | $T_b$ , °C     | тип инициатора | [I] <sub>b</sub> , вес.% | $T_c$ , °C           | тип инициатора | [I] <sub>c</sub> , вес.% |
| 7             | 25     | 90             | ПБ-ТБПБ        | 0,23<br>0,15             | —                    | —              | —                        |
| 8             | 99     | 90             | ПБ-ТБПБ        | 0,23<br>0,15             | 130                  | ТБПБ           | 0,25                     |
| 9             | 26     | 90             | АП             | 0,1                      | —                    | —              | —                        |
| 10            | 100    | 90             | »              | 0,1                      | 130                  | АП             | 0,25                     |
| 11            | 25     | 90             | АП             | 0,4                      | —                    | —              | —                        |
| 12            | 100    | 90             | »              | 0,4                      | 130                  | АП             | 0,4                      |

\* Х — конверсия исследуемого образца; ПБ — перекись бензоила, ТБПБ — трет.бутилпербензоат, АП — алкилперекись.

Объяснение этого экспериментального факта следует искать, в первую очередь, с точки зрения особенностей реакции полимеризации на глубоких степенях превращения. Известно, что вязкость раствора каучука в стироле на 2–3 порядка выше вязкости чистого стирола. Это в значительной степени влияет на кинетические особенности синтеза ударопрочного ПС и гомо-ПС. Если полимеризация стирола в наших условиях протекает без гель-эффекта и молекулярная масса образующегося полимера практически не изменяется с конверсией, то в условиях более высокой вязкости среды при получении ударопрочного ПС полимеризация может проходить с заметным гель-эффектом. В результате резкого снижения константы обрыва цепи, связанного с диффузионными факторами, значительно возрастает молекулярная масса и в первую очередь  $M_z$ .

Таким образом, из анализа приведенных данных следует, что варьирование температурно-временных параметров процесса, типа и концентрации инициатора даже при одном и том же способе проведения полимеризации позволяет получать ПС с различными ММР. Данная методика может быть рекомендована в тех случаях, когда путем постепенного подбора различных параметров технологической схемы необходимо получить продукт с заданным ММР. Определение вида ММР по соотношению между значениями  $M_z/M_w$  и  $M_w/M_n$  выполняется быстро с точностью экспериментального определения этих величин.

В заключение авторы выражают благодарность В. М. Гальперину за обсуждение результатов работы.

Охтинское научно-производственное  
объединение «Пластполимер»

Поступила в редакцию  
28 II 1977

#### ЛИТЕРАТУРА

1. С. Я. Френкель, Введение в статистическую теорию полимеризации, «Наука», 1965.
2. А. Я. Малкин, С. А. Вольфсон, В. Н. Кулезнев, Г. И. Файдель, Полистирол, «Химия», 1975.
3. В. А. Баландина, Н. И. Малкина, В. А. Зинченко, И. Л. Гольдштейн, Методы исследования ударопрочных полистиролов, «Химия», 1976, стр. 7.
4. В. П. Будтов, Н. Г. Подосенова, Э. М. Зотиков, В. М. Беляев, Е. Н. Кислов, Ю. М. Джалиашвили, Пласт. массы, 1975, № 2, 33.