

Возможность сополимеризации стирола и  $\alpha$ -метилстирола при более низкой температуре, по-видимому, обусловлена их схожим строением и, следовательно, близкой поверхностной подвижностью.

Таким образом, проведенное исследование показало, что при совместной катионной полимеризации мономеров, адсорбированных на твердом теле, решающее значение приобретает поверхностная подвижность молекул сомономеров, а не их активность. Резкое различие подвижности может привести к подавлению не только сополимеризации, но и гомополимеризации наименее подвижного мономера.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Полушкин В. А., Динер В. А., Локуциевский В. А., Хан И. Г. Высокомолек. соед. Б, 1984, т. 26, № 6, с. 420.
2. Полушкин В. А., Динер В. А., Зеленер З. Ф., Локуциевский В. А., Якутин В. И. Высокомолек. соед. А, 1984, т. 26, № 10, с. 2098.
3. Динер В. А., Полушкин В. А., Трифонова Н. А., Тагарников Н. Г., Лапин В. В., Цетлин Б. Л. А с. 962400 (СССР). – Опубл. в Б. И., 1982, № 36, с. 131.
4. Липатова Т. Э., Гантмахер А. Р., Медведев С. С. Докл. АН СССР, 1955, т. 100, № 5, с. 925.
5. Спирин Ю. Л. Реакции полимеризации. Киев: Наук. думка, 1977, с. 80.
6. Катионная полимеризация/ Под ред. Плеша П. М.: Мир, 1966, с. 473.
7. Динер В. А., Полушкин В. А., Цетлин Б. Л. Высокомолек. соед. А, 1983, т. 25, № 11, с. 2377.

Центральный научно-исследовательский  
институт бумаги

Поступила в редакцию  
19.XII.1984

УДК 541(64+24)

#### ОПРЕДЕЛЕНИЕ ММР В УСЛОВИЯХ НЕОДНОРОДНОСТИ ПОЛИМЕРА В РЕАКТОРЕ

Шпаков П. П., Солодкий В. В.

В настоящее время в связи с повышением требований к качеству полимера в производстве СКИ широкое развитие получили работы по созданию автоматических систем управления процессом полимеризации, при этом для контроля качества полизопрена используются данные, полученные методом ГПХ [1]. СКИ является линейным полимером с высоким содержанием 1,4-цис-звеньев (>98%) и поэтому качественные характеристики каучука определяются ММР. Конечной целью управления ММР полимера является стабилизация параметров готового продукта (вязкости по Мунц и пластичности полимера). При этом на вязкость по Муни оказывает большое влияние низкомолекулярная, а на пластичность высокомолекулярная составляющая ММР.

Известно, что однозначная корреляция между средней ММ ( $M_n$ ,  $M_w$ ,  $M_z$  и т. д.) и интенсивностью качественного параметра ансамбля макромолекул возможна только тогда, когда интенсивность свойства прямо пропорциональна ММ монодисперсной фракции и когда тип усреднения интенсивностей качественного параметра монодисперсных фракций, составляющих полидисперсный полимер, соответствует правилу аддитивности [2]. В случае полизопрена справедливо соотношение Марка – Куна – Хаувинка для монодисперсных фракций [3]

$$[\eta]_i = k M_i^{0.745}, \quad (1)$$

тде  $[\eta]_i$  — характеристическая вязкость,  $M_i$  — молекулярная масса  $i$ -той фракции, а  $k$  — коэффициент.

Для безгелевого каучука существует корреляция между вязкостью по Муни полимера и  $[\eta]$ , поэтому учитывая соотношение (1) и условие существования корреляции для ансамбля макромолекул, можно сделать вывод, что не существует однозначной корреляции между вязкостью по Муни полимера и средней ММ. Следовательно, стабилизируя средние ММ или их комбинации, невозможно стабилизировать пласто-эластические свойства полимера. Таким образом, для стабилизации качественных параметров полимера необходимо стабилизировать всю функцию ММР, определяющую пласто-эластические и физико-механические свойства СКИ.

Для промышленного СКИ задача стабилизации ММР полимера осложняется тем, что гетерогенность каталитической системы и неполное перемешивание полимеризата в реакторе приводят к существованию локальных концентрационных и температурных неоднородностей на микроуровне [4, 5]. Следствием этого является неоднородность ММР полимера в реакторе [6]. Экспериментально установлено, что измерения ММР полимера в параллельных пробах не воспроизводятся, причем разброс по средним ММ составляет 30–50 %.

Существующие методы аналитического описания функции ММР полимера по экспериментальным значениям дифференциальной кривой распределения, не использующие моменты распределения, предполагают моделирование истинного ММР тремя равными по кумулятивной весовой доле группами макромолекул, распределение которых описывается дельта-функцией Дирака вблизи некоторых значений ММ. Как было показано в работе [7], использование универсальной системы координат для представления информации о ММР может быть применимо для любых типов распределения и для любого спектра ММ. Таким образом, полимер, ММР которого однородно по объему реактора, можно охарактеризовать аналитической функцией ММР. В случае существенной неоднородности полимера на микроуровне построенная функция ММР связана именно с тем локальным распределением макромолекул полимера, которое существовало в момент и в точке отбора пробы.

Для учета неоднородности распределения в реакторе при составлении математического описания пространство условно расчленяют на конечное число зон, в пределах которых этой неоднородностью можно пренебречь [8]. При описании неоднородности СКИ в полимеризационном реакторе, исходя из условий ввода катализатора и мономера, условий перемешивания, а также механизма роста и ограничения молекулярной цепи, достаточно выделить три зоны образования полимера.

Зона А образования полимера вблизи места ввода реакционной смеси в реактор характеризуется температурой, близкой к температуре вводимой смеси, высокой концентрацией мономера и каталитических ядов, а также активных центров катализатора. Мгновенно реагируя с активными центрами катализатора, каталитические яды уменьшают их концентрацию. В этой зоне в основном образуются почти все первичные активные центры полимеризации, активность которых выше, чем вторичных активных центров, образующихся в результате переноса активного центра на мономер. Преобладание первичных центров полимеризации, а также низкая температура полимеризационной среды приводят к образованию полимера с ММР, смещенным в сторону больших ММ, поскольку энергия активации роста цепи СКИ меньше энергии активации ограничения цепи, а время жизни цепи существенно меньше времени пребывания в зоне [9].

Зона В образования полимера вблизи места вывода полимеризата из реактора характеризуется высокой температурой, близкой к выходной, низкой концентрацией мономера и активных центров катализатора, тем

самым в этой зоне преобладают вторичные (образовавшиеся в результате переносов) активные центры полимеризации. Каталитические яды реагируют в основном с вторичными активными центрами полимеризации. Таким образом, полимер в этой зоне характеризуется ММР, смешанным в сторону низких молекулярных масс.

В зоне *C* образуется основная масса полимера. Эта зона характеризуется температурой, концентрацией мономера и активных центров полимеризации, близкими к средненитральным по объему реактора. Каталитические яды, действие которых немгновенно, работают в основном в этой зоне. Возможное образование бимодального ММР из-за наличия двух видов активных центров «смазывается» большим разбросом температур.

В случае неоднородности полимера в массе реактора соотношение весовых долей полимера, образовавшегося в каждой из рассмотренных зон, в определенном локальном объеме полимеризата является случайной величиной, распределенной по некоторому закону, при этом в целом (средненитрально по объему) соотношение долей постоянно и определяется распределением времен пребывания. Таким образом, чтобы охарактеризовать ММР полимера, образовавшегося в реакторе, по ММР пробы полимера необходимо определить, какими долями вошел полимер трех видов в пробу и каковы параметры ММР каждого из рассматриваемых видов полимера.

Пусть  $q_A(M)$ ,  $q_B(M)$ ,  $q_C(M)$  — численные функции распределения в дифференциальной форме полимера, образовавшегося в соответствующих зонах, тогда численная функция ММР для пробы полимеризата может быть представлена в виде

$$q(M) = \xi_A q_A(M) + \xi_B q_B(M) + \xi_C q_C(M) \quad (2)$$

Здесь  $\xi_A$ ,  $\xi_B$ ,  $\xi_C$  — весовые коэффициенты, определяемые из системы уравнений

$$\xi_A + \xi_B + \xi_C = 1, \quad (3)$$

$$M_n^A \xi_A + M_w^B \xi_B + M_n^C \xi_C = M_n, \quad (4)$$

$$M_n^A M_w^A \xi_A + M_n^B M_w^B \xi_B + M_n^C M_w^C \xi_C = M_w M_w, \quad (5)$$

где  $M_n^A$ ,  $M_w^A$  — среднечисленная и средневесовая ММ полимера зоны *A* (для зон *B* и *C* обозначения аналогичны);  $M_n$ ,  $M_w$  — соответствующие средние ММ полимера в пробе.

Согласно работе [7], каждую из функций ММР можно связать с тремя параметрами  $m_1$ ,  $m_2$ ,  $m_3$ , по которым можно вычислить средние ММ, не вычисляя моменты соответствующих распределений, что важно в случае существования низко- и высокомолекулярных «хвостов».

Рассмотрим описание ММР полимера в пробе, когда функции  $q_A$ ,  $q_B$  и  $q_C$  представляют собой однопараметрические функции распределения. В этом случае статистический параметр для каждой из функций можно связать с одним из параметров  $m_1$ ,  $m_2$ ,  $m_3$ , например, с  $m_2$ . Для начального приближения  $m_2^{(C)}(0)$  примем  $m_x$  молекулярно-массового распределения пробы. Рассмотрим  $k$ -тый шаг вычисления коэффициентов  $\xi_k$

$$\xi_k^C = q(m_2^C(k-1)) / q_C^k(m_2^C(k-1)),$$

$$q_B^k(M) = \begin{cases} q(M) - \xi_k^C q_C^k(M), & \text{для } M < m_2^C(k-1) \\ 0, & \text{для } M \geq m_2^C(k-1), \end{cases}$$

$$q_A^k(M) = \begin{cases} 0, & \text{для } M \leq m_2^C(k-1) \\ q(M) - \xi_k^C q_C^k M, & \text{для } M > m_2^C(k-1) \end{cases}$$

Здесь  $q_C^k(M)$  — аналитическое выражение для функции ММР полимера зоны *C*, где статистический параметр вычислен по  $m_2^C(k-1)$ . За  $m_2^A(k)$  и  $m_2^B(k)$  принимаем  $m_x$  функций  $q_A^k(M)$  и  $q_B^k(M)$ . Подбор аналитических

однопараметрических функций для  $q_A^k(M)$  и  $q_B^k(M)$  осуществляется на основании их сопоставления с заранее рассчитанными кривыми интегральных распределений по приведенной ММ  $M_i/m_s$ , согласно аналитическим выражениям известных распределений.

По  $q_A^k$ ,  $q_B^k$ ,  $q_C^k$  вычисляются средние ММ; они подставляются в систему уравнений (3)–(5), решение которой дает значения весовых коэффициентов  $\xi_A^A$ ,  $\xi_B^B$  и  $\xi_C^C$ . Согласно выражению (2), вычисляется  $k$ -тое приближение  $q^k(M)$  для функции ММР полимера в пробе  $q(M)$ . За  $m_2^c(k)$  принимается значение, минимизирующее функционал

$$S(m_2^c) = \int_0^\infty (q(M) - q^k(M))^2 dM$$

Итерационная процедура заканчивается, когда

$$|m_2^c(k) - m_2^c(k-1)| < \epsilon$$

Предложенный метод применим и тогда, когда в качестве  $q_A$ ,  $q_B$ ,  $q_C$  выбираются двухпараметрические функции распределения, например логарифмическое  $\gamma$ -распределение или распределение Танга.

По достаточно большой выборке проб полимеризата, проведенной в стационарном режиме работы реактора, можно найти оценки средних значений  $\bar{\xi}_A$ ,  $\bar{\xi}_B$ ,  $\bar{\xi}_C$  и таким образом в дальнейшем по ММР полимера в пробе находить ММР полимера в реакторе

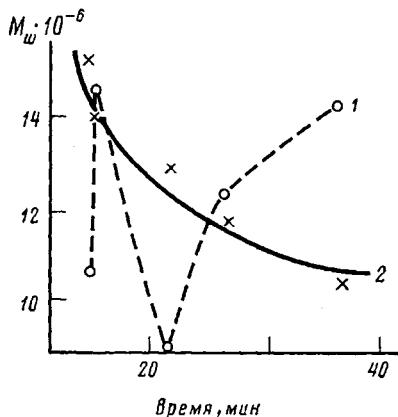
$$q(M) = \bar{\xi}_A q_A(M) + \bar{\xi}_B q_B(M) + \bar{\xi}_C q_C(M) \quad (6)$$

Изложенным методом был обработан экспериментальный материал по изучению однородности полимеризата в реакторе, заключающийся в анализе ММР проб полимера, отобранных с интервалом в 5 мин. Оценки средних весовых долей  $\bar{\xi}_A = 0,17$ ;  $\bar{\xi}_B = 0,21$ ;  $\bar{\xi}_C = 0,62$ . Оценки нормированных среднеквадратичных отклонений  $S^2$ , полученные для параметров ММР по случайной пробе и рассчитанные с учетом формулы (6) при 20 измерениях, приведены ниже (соответственно в числителе и знаменателе).

$$\begin{array}{l} \text{ММР} \quad M_n \quad M_w \quad M_z \quad \gamma \\ S^2 \quad 31,3/7,2 \quad 39,4/9,4 \quad 47,5/11,1 \quad 11,0/5,8 \end{array}$$

Видно, что в стационарном режиме работы полимеризационного реактора предложенный метод обработки результатов ГПХ дает точность, сравнимую с точностью метода ГПХ.

При изменении режимов полимеризации ММР полимера в реакторе должно отражать изменение свойств полимеризата. В качестве примера такой зависимости рассмотрим влияние нагрузки на параметры ММР. Расход реакционной смеси изменяли ступенчато от 20 до 50 т/ч, температуру на выходе поддерживали постоянной изменением дозировки катализатора. Результаты обработки ММР полимера приведены на рисунке. Кривая 1 представляет случайный разброс и таким образом  $M_w$  не зависит от среднего времени пребывания. Падение средней ММ (кривая 2, полученная в результате использования предлагаемого способа обработки) при увеличении среднего времени пребывания может быть объяснено увеличением среднеинтегральной температуры в реакторе, вследствие чего ограничение цепи идет более интенсивно и образуются более короткие цепи. Полученные при этом индексы полидисперсности полимера в зоне A и B достаточ-



Зависимость средневесовой молекулярной массы  $M_w$  от среднего времени пребывания в реакторе. 1 – получена по случайной пробе, 2 – рассчитана с учетом формулы (6)

но узкие (1,2–1,5), что подтверждает предположение о преобладании в каждой из этих зон того или другого вида активных центров. В зоне С индекс полидисперсности гораздо шире (2,0–2,6).

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Добринский Я. Х., Ларина И. Б., Павленко И. В., Шевкунов В. В. Каучук и резина, 1979, № 5, с. 45.
2. Платонов М. П. Высокомолек. соед. А, 1981, т. 23, № 8, с. 1872.
3. Синтетический каучук / Под ред. Гармонова И. В. Л.: Химия, 1976, с. 68.
4. Будер С. А., Перлин Б. А., Солодкий В. В., Эгова Л. С. В кн.: Промышленность синтетического каучука. М.: ЦНИИТЭНЕФТЕХИМ, 1983, № 7, с. 9.
5. Перлин Б. А., Колпак Е. П., Зак А. В., Лавров В. А. Теорет. основы хим. технологии, 1979, т. 13, № 4, с. 611.
6. Кротов В. В., Павленко И. В., Русинов Л. А., Шевкунов В. В. В кн.: Промышленность синтетического каучука. М.: ЦНИИТЭНЕФТЕХИМ, 1979, № 6, с. 7.
7. Платонов М. П., Григорьев Ф. П., Френкель С. Я. Высокомолек. соед. А, 1980, т. 22, № 4, с. 887.
8. Абрамзон И. М., Гурари В. Э., Солодкий В. В., Верхорубов Б. А., Гуревич М. А. В кн.: Промышленность синтетического каучука. М.: ЦНИИТЭНЕФТЕХИМ, 1978, № 8, с. 4.
9. Зак А. В., Лавров В. А., Шпаков П. П., Васильев В. А. Журн. прикл. химии, 1982, т. 55, № 9, с. 2033.

Всесоюзный научно-исследовательский  
институт синтетического каучука  
им. С. В. Лебедева

Поступила в редакцию  
20.XII.1984

УДК 541.64:539.199

#### КОНФОРМАЦИОННЫЙ ПЕРЕХОД В МОЛЕКУЛАХ ЦИКЛОЛИНЕЙНОГО ПОЛИФЕНИЛСИЛСЕСКВИОКСАНА

Возняковский А. П.

Циклолинейный полифенилсилесквиоксан (ПФС) является представителем группы лестничных полимеров. Его двухтяжная цепь содержит фенильные кольца в качестве заместителей и имеет регулярную *цис-синдиотактическую* конфигурацию [1]. Высокая термостабильность и ряд ценных физико-механических свойств ПФС обусловливают возможность создания новых полимерных материалов на его основе. В связи с этим несомненный интерес имеют исследования микроструктуры и конформационных превращений в молекулах ПФС. Возможность последних вытекает из самой структуры ПФС: наличие способных к ориентированию относительно друг друга фенильных колец. Действительно, именно этим обстоятельством в работе [2] объяснен конформационный переход порядок – беспорядок в молекулах ПС, обнаруживаемым, в частности, по экстремальной температурной зависимости характеристической вязкости  $[\eta]$  растворов ПС вблизи температуры  $80^\circ$ . Природа перехода заключается в разупорядочении спиралеобразной молекулы ПС, стабилизированной за счет сил дисперсионного взаимодействия между параллельно ориентированными фенильными кольцами. Энергия такого взаимодействия составляет всего лишь 4,19 кДж/моль, вследствие чего спираль легко разрушается уже при незначительном увеличении температуры и переход завершается в узком интервале температур [3]. Конформационный переход типа порядок – беспорядок обнаружен и для полимеров, содержащих более сложные, чем в ПС, боковые группы, например поли-2-винилнафталина [4]. Следует отметить, что способность к взаимной ориентации арома-