

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Л. Ф. ВЕРЕЩАГИН, А. Д. СНЕГОВА и Е. Ф. ЛИТВИН

**ВЛИЯНИЕ ВЫСОКИХ ДАВЛЕНИЙ НА ФУНКЦИЮ  
РАСПРЕДЕЛЕНИЯ МОЛЕКУЛЯРНЫХ ВЕСОВ ПОЛИСТИРОЛА**

(Представлено академиком А. Н. Фрумкинм 19 I 1954)

Л. Ф. Верещагиным, З. А. Роговиным и В. А. Деревицкой<sup>(1)</sup> на примере метилметакрилата было установлено влияние сверхвысоких давлений на средний молекулярный вес высокомолекулярных соединений, полученных под высоким давлением.

За последние годы появился ряд работ, посвященных влиянию давления на реакцию полимеризации стирола.

В работах П. П. Кобеко, Е. В. Кувшинского и А. С. Семеновой<sup>(2)</sup> было установлено, что средний молекулярный вес полистирола, образующегося при давлениях до 6000 атм. и температурах 62—121°, не зависит от давления. Однако Джилхем<sup>(3)</sup> показал, что с увеличением давления от 1 до 4000 атм. при 100° удельная вязкость растет с 1,49 до 2,52, т. е. средний молекулярный вес увеличивается. Меррет и Норриш<sup>(4)</sup>, изучая полимеризацию стирола до 25% превращения мономера при 60° с перекисью бензоила, нашли также, что удельная вязкость резко растет с давлением до 3000 атм., а далее остается постоянной.

Таким образом, в настоящее время можно считать установленным, что найденная в работе<sup>(1)</sup> закономерность влияния давления на степень полимеризации полиметилметакрилата имеет место и в случае образования полимера стирола под давлением.

В ряде работ<sup>(5-8)</sup> показана зависимость функции распределения молекулярных весов от различных факторов для полимеров, полученных при атмосферном давлении. Так например, Шульцем было показано, что характер функции распределения для полистирола, как и средний молекулярный вес, не зависят от процента превращения.

Вместе с тем в литературе нет ни одной работы, посвященной вопросу влияния давления на функцию распределения молекулярных весов полимеров, в то время как функция распределения имеет большое значение как для установления механизма полимеризации, так и для предсказания физических свойств полимера и является более точной характеристикой, чем средний молекулярный вес.

В данной работе была поставлена задача изучения влияния давления на функцию распределения молекулярных весов полистирола. Можно было ожидать, что увеличение давления приведет к смещению функции распределения в сторону больших молекулярных весов, а также к образованию более монодисперсных полимеров.

Полимеризация стирола проводилась при давлениях до 3000 атм. и температуре 90° до постоянного процента превращения. В работе была использована аппаратура, разработанная в лаборатории сверхвысоких давлений ИОХ АН СССР для изучения полимеризации органических веществ под давлением и позволяющая производить отбор проб, не снимая давления. Реактором служил стальной цилиндр, закрывающийся притертым по его поверхности поршнем. Температура поддерживалась с точностью  $\pm 0,1^\circ$ . Скорость подачи давления гидравлическим компрессо-

ром была выбрана такой, чтобы не нарушались изотермические условия реакции, проверенные отдельными опытами.

Моностирол очищался и дважды перед загрузкой перегонялся в вакууме в токе азота с содержанием кислорода 0,4—0,6%.

Исследуемый полимер фракционировался методом осаждения в метилэтилкетоне. Осадителем служил сухой метиловый спирт. Удельная вязкость фракций определялась вискозиметрическим методом в растворе толуола с точностью  $\pm 0,005$ . Степень полимеризации определялась по формуле  $[\eta] = 6,6 \cdot 10^{-5} P$ . Характеристическая вязкость вычислялась по формуле Шульца — Зинга (8)

$$[\eta] = \frac{\eta_{ps}}{c(1 + 0,28\eta_{sp})}, \text{ где } \eta_{sp} - \text{удельная вязкость, } c - \text{концентрация в г/л.}$$

На основании полученных молекулярных весов и веса соответствующих фракций были построены интегральные функции распределения молекулярных весов образцов полистирола, полученных под давлением в 500, 1500, 3000 атм. за время 90, 30 и 8 час.,  $T = 90^\circ$  и диаметре реактора 20 мм (см. рис. 1). Из рисунка видно, что давление оказало существенное влияние только на молекулярные веса высших фракций (сдвиг верхних частей интегральных кривых в сторону больших молекулярных весов).

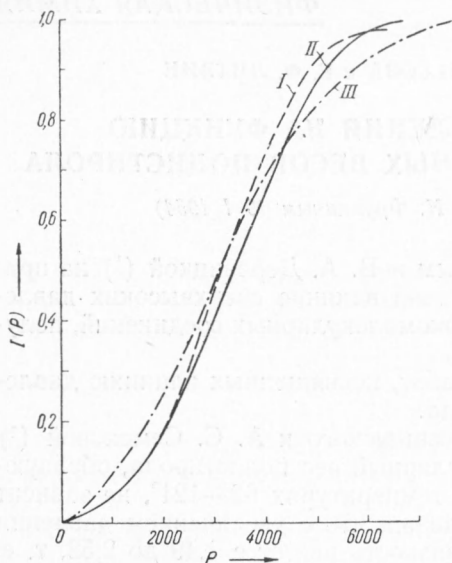


Рис. 1. I — 500 атм., II — 1500 атм., III — 3000 атм.

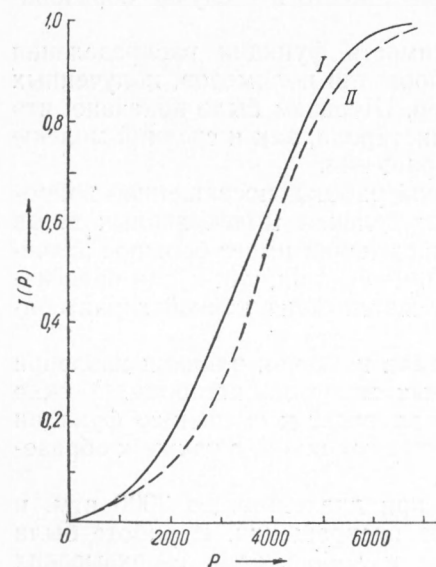


Рис. 2. I —  $d = 20$  мм, II —  $d = 10$  мм

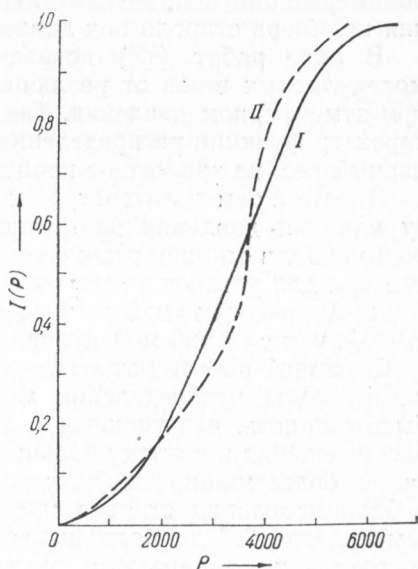


Рис. 3. I —  $d = 20$  мм, II —  $d = 5$  мм

Одновременно экспериментально была обнаружена неоднородность образцов полимера по радиусу реактора: некоторое уменьшение процента превращения и молекулярного веса от края к середине. В связи с этим

было изучено влияние размера диаметра реактора на изменение функции распределения. На рис. 2 и 3 даны интегральные кривые образцов полистирола, полученных при давлениях 1500 атм. в реакторах с диаметрами 20—10 и 20—5 мм. Как и следовало ожидать, уменьшение диаметра реактора ведет к сдвигу функции распределения в сторону больших молекулярных весов (см. рис. 2) и к большей монодисперсности образца (см. рис. 3).

Методом отбора проб во время реакции было найдено увеличение молекулярного веса с ростом процента превращения мономера (см. табл. 1;  $p = 3000$  атм.,  $T = 90^\circ$ ).

**Обсуждение.** Величина сдвига интегральных кривых в сторону больших молекулярных весов в зависимости от давления в несколько раз превышает погрешность измерений. Неоднородность полимера по радиусу маскирует влияние давления на молекулярные веса в области средних и низших фракций и дает одинаковые средние молекулярные веса. С нашей точки зрения, эта неоднородность объясняется ускорением реакции у стенок реактора.

На меньших диаметрах, вследствие увеличения отношения поверхности стенок к массе вещества, были получены более монодисперсные и более высокомолекулярные образцы. Таким образом, было установлено, что при полимеризации стирола под высоким давлением существенное значение имеет диаметр реактора.

Только используя реакторы с небольшим диаметром (не более 5 мм) можно будет установить зависимость от давления не только наиболее высокомолекулярной части, но и функции распределения в целом.

Институт органической химии  
им. Н. Д. Зелинского Академии наук СССР  
Московский государственный университет  
им. М. В. Ломоносова

Таблица 1

№ опытов	Превращения мономера, %	Уд. вязкость
1	11	0,24
	86	0,33
2	19	0,22
	24	0,24
	88	0,32

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> Л. Ф. Верещагин, З. А. Роговин, В. А. Деревницкая, ЖФХ, 21, 233 (1947). <sup>2</sup> П. П. Кобеко, Е. В. Кувшинский, А. С. Семенова, ЖФХ, 24, 345, 415 (1950). <sup>3</sup> R. C. Gilham, Trans. Farad. Soc., 46, 500 (1950). <sup>4</sup> F. M. Merret, R. G. W. Norrish, Proc. Roy. Soc., 206, 309 (1951). <sup>5</sup> G. V. Schulz, A. Dinglinger, Zs. phys. Chem., B, (43), 47 (1939). <sup>6</sup> E. Trommsdorf, H. Köle, P. Lagally, Die Makromol. Chem., 1, H. 3, 169 (1948). <sup>7</sup> G. Smets, C. Masquelies, F. van Tornout, Bull. Soc. Chim. Belg., 57, 493 (1948). <sup>8</sup> G. V. Schulz, Zs. phys. Chem., (B), 32, 27 (1936). <sup>9</sup> G. V. Schulz, G. Sing, J. prakt. Chem., 161, 161 (1942).