

- 39, 45, 51; В. И. Кленин, О. В. Кленина, J. Polymer Sci., C16, 1011, 1967;
 В. И. Кленин, О. В. Кленина, В. В. Галактионов, Высокомолек. соед., 8,
 1574, 1966.
6. Методы исследования полимеров, под ред. Ален, Изд-во иностр. лит., 1961.
7. О. В. Кленина, В. И. Кленин, С. Я. Френкель, Высокомолек. соед., A12,
 1277, 1970; О. В. Кленина, В. И. Кленин, Л. И. Полубаринова,
 С. Я. Френкель, Высокомолек. соед., A14, 2192, 1972.
8. T. Matsuo, H. Itagaki, Makromolek. Chem., 55, 150, 1962.
9. В. Н. Цветков, В. С. Сказка, Оптика и спектроскопия, 7, 808, 1959.
10. P. Debye, A. M. Bueche, J. Chem. Phys., 18, 1423, 1950.

УДК 541.64:539.107

ПАРАМЕТРЫ ДЛИНОЦЕННОЙ РАЗВЕТВЛЕННОСТИ ПОЛИДИСПЕРСНЫХ ОБРАЗЦОВ ПОЛИВИНИЛАЦЕТАТА И ИХ ЗАВИСИМОСТЬ ОТ СТЕПЕНИ ПРЕВРАЩЕНИЯ

В. П. Будтов, Л. И. Годунова

Наличие разветвленных молекул в полимерном образце может оказывать существенное влияние на физико-механические и технологические свойства материалов, полученных на его основе. Степень этого влияния на свойства, а также направление их изменения зависят от параметров разветвленности, среди которых наиболее распространеными являются функциональность ветвлений f и число ветвей в молекуле q . Знание параметров разветвленности, а также молекулярно-весового распределения (МВР), дает исчерпывающую количественную характеристику полидисперсного разветвленного полимера, однозначно связанную с его свойствами, и позволяет тем самым целенаправленно менять эти свойства.

Упомянутые выше параметры f и q годятся лишь для приближенной характеристики разветвленной структуры. Ее детальное рассмотрение требует дополнительного введения таких параметров, как молекулярный вес основной цепи (хребта) M_n , молекулярный вес ветви M_v , полидисперсность хребтов и ветвей по длинам, а также распределение узлов ветвления среди молекул разного молекулярного веса. В работе [1] были предложены соотношения, позволяющие определить некоторые из перечисленных выше параметров разветвленности для узких фракций поливинилацетата (ПВА).

В данной работе получены соотношения для оценки указанных параметров разветвленности полидисперсных образцов ПВА, а также исследована на основе литературных данных [2] их зависимость от конверсии x .

Получение соотношений для оценки параметров длиноцепной разветвленности полидисперсных образцов ПВА. При полимеризации винил-ацетата реакции между готовыми полимерными цепями и растущими радикалами приводят к образованию в молекулах ПВА разветвлений двух типов: по основной цепи и по ацетатной группе с преобладанием последних [2].

Реакция омыления позволяет отделить ветвления по ацетатной группе от основной цепи без ее деструкции, а последующее реацетилирование дает ПВА с новым МВР и новой структурой макромолекул, которую можно считать линейной. Именно это обстоятельство делает ПВА одним из наиболее удобных объектов для получения количественной оценки параметров разветвленности.

Следует отметить, что полученные нами соотношения справедливы не только для ПВА, но и для аналогичных разветвленных полимеров, у которых возможно отделение ветвей без деструкции основной цепи.

Определяя среднечисленные молекулярные веса исходного разветвленного образца ПВА M_n^p и омыленного реацетилированного M_n^o , можно получить среднечисленное значение числа ветвей на молекулу [3]

$$q_n = \frac{M_n^p}{M_n^o} - 1 \quad (1)$$

Знание средневесовых молекулярных весов исходного и реацетилированного ПВА M_w^p и M_w^o позволяет рассчитать значения других параметров

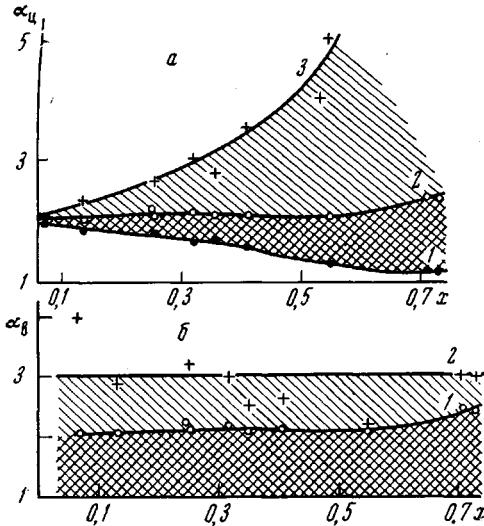


Рис. 1

Рис. 1. Зависимость верхних и нижней границ $\alpha_{\text{ц}}$ (а) и верхних границ $\alpha_{\text{в}}$ (б) от x : а: 1 — M_w^o / M_n^p , 2 — M_w^p / M_n^o , 3 — $(M_w^o / M_n^p) / (1 - q_n M_w^o / M_n^p)$; б: 1 — M_w^o / M_n^o , 2 — $q_n (M_w^p / M_n^o) / (1 - M_w^o / \alpha_{\text{ц}} M_n^o)$ при $\alpha_{\text{ц}} = 2$

Рис. 2. Зависимость $M_{\text{вн}}$ от $\alpha_{\text{в}}$ при $\alpha_{\text{ц}} = 2$ и $x = 0,71$

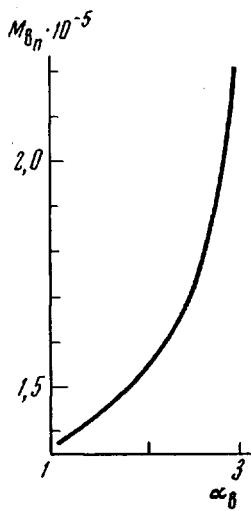


Рис. 2

развзвленности. Действительно, для M_n^p , M_w^p и M_w^o справедливы соотношения

$$M_n^p = M_{\text{ц},n} + q_n M_{\text{вн}} \quad (2)$$

$$M_n^p M_w^o = M_{\text{ц},w} M_{\text{ц},n} + q_n M_{\text{вн}} M_{\text{в},w} \quad (3)$$

$$M_n^p M_w^p = M_{\text{ц},w} M_{\text{ц},n} + 2 M_{\text{ц},n} B_w + q_n M_{\text{вн}} B_w, \quad (4)$$

где $M_{\text{ц},n}$, $M_{\text{ц},w}$, $M_{\text{вн}}$, $M_{\text{в},w}$ — среднечисленные и средневесовые молекулярные веса хребтов и ветвей.

$$B_w = \frac{\sum_i B_i^2}{\sum_i B_i}; \quad B_{w_{\text{ц}}} = \frac{\sum_i M_{\text{ц},i} B_i}{\sum_i M_{\text{ц},i}}, \quad (5)$$

где $B_i = \sum_k p_{ik} M_{w,k}$ — масса всех ветвей i -той молекулы, p_{ik} — число ветвей с молекулярным весом $M_{w,k}$, содержащихся в i -той молекуле.

Введем еще два параметра, характеризующих разветвленную структуру: полидисперсность хребтов и ветвей

$$\alpha_{\text{ц}} = \frac{M_{\text{ц},w}}{M_{\text{ц},n}}; \quad \alpha_{\text{в}} = \frac{M_{\text{вн}}}{M_{\text{в},w}} \quad (6)$$

Комбинируя соотношения (2), (3), (6), можно получить квадратное уравнение относительно $M_{\text{пп}}$, решение которого будет однозначным, если воспользоваться очевидным неравенством

$$M_{\text{пп}} \leq M_n^p \quad (7)$$

Тогда

$$M_{\text{пп}} = \frac{M_n^p}{\frac{\alpha_b}{\alpha_{\text{пп}}} + q_n} \left(\frac{\alpha_b}{\alpha_{\text{пп}}} + q_n \sqrt{\frac{M_w^0}{\alpha_{\text{пп}} M_n^p} - \frac{\alpha_b}{\alpha_{\text{пп}} q_n} \left(1 - \frac{M_w^0}{\alpha_{\text{пп}} M_n^p} \right)} \right) \quad (8)$$

Из уравнения (2) получаем $M_{\text{вн}}$

$$M_{\text{вн}} = \frac{M_n^p}{\frac{\alpha_b}{\alpha_{\text{пп}}} + q_n} \left(1 - \sqrt{\frac{M_w^0}{\alpha_{\text{пп}} M_n^p} \frac{\alpha_b}{\alpha_{\text{пп}} q_n} \left(1 - \frac{M_w^0}{\alpha_{\text{пп}} M_n^p} \right)} \right), \quad (9)$$

q_n во всех случаях дается соотношением (1).

Условие (7), а также условие существования решения (8) позволяют нам установить границы изменения $\alpha_{\text{пп}}$ и α_b

$$\alpha_{\text{пп}} \geq \frac{M_w^0}{M_n^p}; \quad \alpha_b \leq q_n \frac{M_w^0 / M_n^p}{1 - \frac{M_w^0}{\alpha_{\text{пп}} M_n^p}}$$

Естественная нижняя граница полидисперсности ветвей $\alpha_b \geq 1$ дает возможность выявить и верхнюю границу полидисперсности хребтов

$$\alpha_{\text{пп}} \leq \frac{\frac{M_w^0 / M_n^p}{M_w^0}}{1 - q_n \frac{M_w^0}{M_n^p}}$$

Однако для верхних границ $\alpha_{\text{пп}}$ и α_b можно дать еще одну оценку: полидисперсность хребтов и ветвей должна быть меньше полидисперсности омыленного и реацетилированного образца. Итак

$$\frac{M_w^0}{M_n^p} \leq \alpha_{\text{пп}} \leq \frac{M_w^0}{M_n^0} \quad \text{или} \quad \frac{\frac{M_w^0 / M_n^p}{M_w^0}}{1 - q_n \frac{M_w^0}{M_n^p}} \quad (10)$$

$$1 \leq \alpha_b \leq \frac{M_w^0}{M_n^0} \quad \text{или} \quad q_n \frac{\frac{M_w^0 / M_n^p}{M_w^0}}{1 - \frac{M_w^0}{\alpha_{\text{пп}} M_n^p}} \quad (11)$$

Полученные соотношения являются достаточно общими и позволяют надежно оценить такие параметры разветвленности, как $M_{\text{пп}}$, $M_{\text{вн}}$, $\alpha_{\text{пп}}$ и α_b . Если считать, что масса всех ветвей меньше массы хребта, то из уравнения (4) получаем

$$B_{w_{\text{пп}}} \cong \frac{M_n^p M_w^p - M_{\text{пп}} M_{\text{пп}}}{2 M_{\text{пп}}}, \quad (12)$$

что дает нам еще один параметр разветвленности

$$q_{w_{\text{пп}}} = \frac{B_{w_{\text{пп}}}}{M_{\text{вн}}} \quad (13)$$

Подстановка в (13) различных модельных функций распределения и

зависимостей q_i и M_{bi} от M_{ci} приводит к заключению, что $q_{w_{ci}} \geq q_w$, где q_w — средневесовое число ветвей на молекулу.

Сопоставление q_n и q_w позволяет сделать качественный вывод о распределении узлов ветвления среди молекул различного молекулярного веса. Для решения вопроса о конфигурации разветвленных макромолекул необходима добавочная информация, например метод получения полимера.

Определение параметров разветвленности полидисперсных образцов ПВА при различных степенях конверсии. В работе [2] была проведена по-

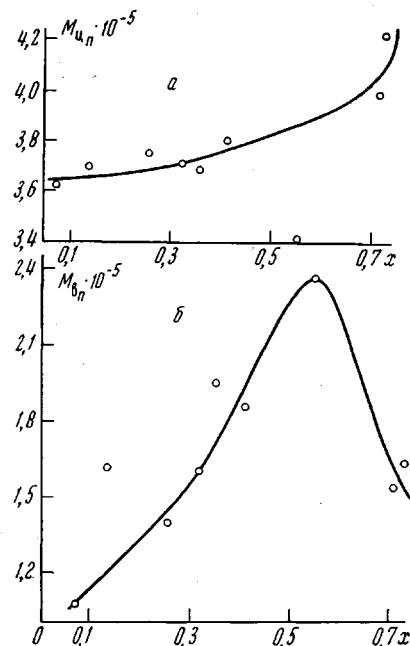


Рис. 3. Зависимость $M_{n,n}$ (а) и $M_{b,n}$ (б) от x при $\alpha_c = \alpha_b = 2$

Рис. 4. Зависимость q_n (1), $q_{w_{ci}}$ (2) и отношения $q_{w_{ci}} / q_n$ (3) от x

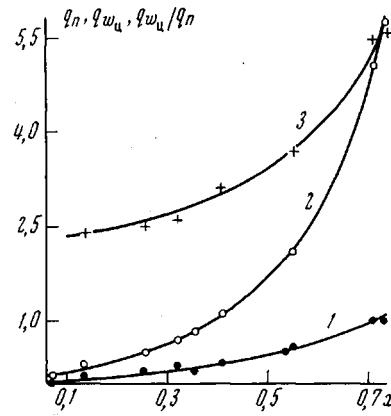


Рис. 3

Рис. 4

лимеризация винилацетата в массе при 60° с динитрилом азоизомасляной кислоты в качестве инициатора. Образцы, полученные при разных степенях конверсии, омыляли и реацетилировали. Более подробная характеристика условий полимеризации, омыления, реацетилирования, определения молекулярных весов методами осмометрии и светорассеяния, а также конкретные значения M_w^p , M_n^p , M_w^o , M_n^o приведены в работе [2]. Используя эти данные и полученные выше соотношения, мы произвели расчет параметров разветвленности полидисперсных образцов ПВА как функций x .

Из рис. 1, а видно, что практически α_c может меняться в довольно узких пределах ($1,2 \leq \alpha_c \leq 2,4$). Аналогичная оценка была проведена для α_b (рис. 1, б). Зависимость $M_{b,n} = f(\alpha_b)$ на рис. 2 наглядно показывает, насколько произошел в выборе величины α_b влияет на величину молекулярного веса ветви. Видно, что это влияние можно оценить $\sim 15\%$ ($1,5 < \alpha_b < 2,5$), что лежит в пределах погрешности опыта (рис. 3). Для дальнейших расчетов мы брали $\alpha_c = \alpha_b = 2$.

Из рис. 3, а видно, что вплоть до $x = 0,5$ рост $M_{n,n}$ весьма невелик, а при $x \sim 0,7$ величина $M_{n,n}$ возрастает $\sim 15\%$.

Более сложная зависимость от конверсии наблюдается для $M_{b,n}$ (рис. 3, б). С ростом $x (< 0,5)$ наблюдается рост $M_{b,n} \sim$ в два раза, а при $x = 0,7$ величина $M_{b,n}$ уменьшается. Следует отметить, что $M_{b,n}$ в два — три раза меньше $M_{n,n}$ при всех x . Подобные изменения молекулярных весов хребтов и ветвей свидетельствуют об изменении констант химических реакций с x [4]. Полученные данные свидетельствуют о том, что картина по-

лимеризации винилацетата в действительности более сложна, чем это описывается в работах [2,5] *.

На рис. 4 даны зависимости q_n , $q_{w\pi}$ и $q_{w\pi}/q_n$ от x для исследованных образцов. При малых конверсиях q_n , $q_{w\pi} \rightarrow 0$, но $q_{w\pi}/q_n \rightarrow 2$. С ростом конверсии эти величины растут. Поскольку $q_{w\pi}$ близко к q_w , а при $x \rightarrow 0$ МВР близко к наиболее вероятному, то предельное значение 2 для отношения q_w/q_n свидетельствует о том, что q_i (число узлов ветвления в i -той молекуле) при малых конверсиях линейно растет с ростом молекулярного веса в полидисперсном образце. При увеличении x эта зависимость усиливается.

Научно-производственное объединение
«Пластполимер»

Поступила в редакцию
20 XII 1971

ЛИТЕРАТУРА

1. Н. М. Домарева, В. П. Будтов, Высокомолек. соед., Б13, 506, 1971.
2. W. W. Graessley, R. D. Hartung, W. C. Uy, J. Polymer Sci., 7, A-2, 1949, 1969.
3. F. Potat, J. A. Potchinkov, Makromolek. Chem., 23, 54, 1957.
4. Г. П. Гладышев, К. М. Гибов, Полимеризация при глубоких степенях превращения и методы ее исследования, «Наука», 1968.
5. O. Saito, K. Nagasubramanian, W. W. Graessley, J. Polymer Sci., 7, A-2, 1937, 1969.

УДК 541.64 : 547.313.2

СОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ 4-МЕТИЛПЕНТЕНА-1 С ЭТИЛЕНОМ

*Н. М. Сеидов, С. М. Кязимов, Д. Ф. Гусейнова,
Т. З. Эфендиева*

В настоящее время 4-метилпентен-1 (МП) широко используется для получения термостойких пластмасс.

Данная работа посвящена исследованию сополимеризации этилена с МП в присутствии металлоорганических катализаторов.

Экспериментальная часть

Используемый МП чистоты 99,8% синтезировали димеризацией пропилена в присутствии металлического натрия, нанесенного на поташ [1]; чистота этилена 99,9 об. %. Чистоту мономеров определяли хроматографически. Перед опытом МП предварительно сушили над молекулярными ситами и перегоняли над металлическим натрием в токе азота.

Сополимеризацию проводили при 30° в среде МП в присутствии катализитической системы, состоящей из триацетилацетоната ванадия (ТААВ) и диизобутилхлорида алюминия (ДИБАХ). Методика сополимеризации описана в работе [2].

Соотношение исходных мономеров определяли по количеству растворенного в МП этилена; характеристическую вязкость — в декалине при 135°.

Вулканизацию сополимеров проводили при 160° в течение 60 мин.: на 100 вес. ч. сополимера брали 4 вес. ч. окиси цинка, 1,2 вес. каптакса, 45 вес. ч. сажи НАГ, 0,5 вес. ч. серы.

* Рекуррентные соотношения для моментов МВР в работе [5] не точны. Хотя эта ошибка и не оказывается на зависимости M_w и M_n от x , она может привести кискажениям МВР.