

## ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том (A) XXIV

СОЕДИНЕНИЯ

№ 5

1982

УДК 541(24+64):547.322

**АНАЛИЗ СОДЕРЖАНИЯ И РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ДВОЙНЫХ СВЯЗЕЙ  
ДЛЯ ГОМО- И СОПОЛИМЕРОВ ВИНИЛХЛОРИДА С РАЗЛИЧНЫМ  
МОЛЕКУЛЯРНО-МАССОВЫМ РАСПРЕДЕЛЕНИЕМ**

*Лисицкий В. В., Инборисов В. М., Верлин А. Л. А. л.,  
Минскер К. С.*

Проведен расчет содержания внутренних связей  $\text{C}=\text{C}$  в макромолекулах по изменению средневязкостной молекулярной массы ПВХ при озонировании связей  $\text{C}=\text{C}$  с учетом ММР и количества внутренних связей  $\text{C}=\text{C}$  в макромолекулах полимера. Выведены математические соотношения для расчета  $\bar{\gamma}_0$  для монодисперсных ( $\bar{M}_w/\bar{M}_n=1$ ), узких ( $1 < \bar{M}_w/\bar{M}_n < 2$ ) и широких ( $\bar{M}_w/\bar{M}_n > 2$ ) ММР ПВХ. Оценено содержание и распределение ненасыщенных связей  $\text{C}=\text{C}$  в исходных, фракционированных образцах ПВХ и в сополимерах на основе винилхлорида. Показано, что в зависимости от условий получения полимерных продуктов изменяется характер распределения связей  $\text{C}=\text{C}$  в макромолекулах.

Особенности реакции взаимодействия озона с ненасыщенными связями  $\text{C}=\text{C}$  позволяют использовать эту реакцию для количественной оценки содержания и распределения их в макромолекулах гомо- и сополимеров винилхлорида (ВХ), формирующихся по закону случая в процессе синтеза и в ходе деструкции полимеров [1]. Содержание внутренних связей  $\text{C}=\text{C}$   $\bar{\gamma}_0$ , а также константы скоростей различных стадий дегидрохлорирования ПВХ  $k_c$  и  $k_n$  [1] определяются по изменению среднечисленной молекулярной массы  $\bar{M}_n$  при озонировании или окислении двойных связей в макромолекулах ПВХ [1–4]. С учетом ширины ММР ПВХ ( $\bar{M}_w/\bar{M}_n=2$ ) [5], его сохранения в процессах деструкции и озонолиза полимера [6], а также с учетом экспериментального определения значений средневязкостной молекулярной массы  $\bar{M}_w$  (а не  $\bar{M}_n$ ) содержание  $\bar{\gamma}_0$  количественно определяется по уравнению

$$\gamma = \frac{62,5 \cdot 1,86}{\bar{M}_w^0} \left[ \left( \frac{[\eta_0]}{[\eta]} \right)^{1/\alpha} - 1 \right], \quad (1)$$

где  $[\eta_0]$ ,  $[\eta]$  – характеристическая вязкость исходного и озонированного ПВХ,  $\alpha=0,725$ .

Для узких фракций гомо- и сополимеров ВХ, когда  $\bar{M}_w/\bar{M}_n < 2$ , содержание  $\bar{\gamma}_0$ , оцененное из уравнения (1), будет всегда заниженным, причем ошибки в оценке  $\bar{\gamma}_0$ ,  $k_c$  и  $k_n$  с уменьшением ширины ММР будут возрастать. А для полимера, синтезированного при повышенных температурах или до глубоких конверсий мономера (80 вес. % и более), когда  $\bar{M}_w/\bar{M}_n > 2$ , величина  $\bar{\gamma}_0$  будет завышена, причем чем шире ММР, тем больше ошибка эксперимента. В этой связи представляется необходимым иметь более точ-

ные соотношения для расчета содержания  $\bar{\gamma}$  в зависимости от значений ММР ПВХ.

Рассмотрим два предельных случая: малого (менее 0,3 на одну макромолекулу) и большого (более 3 на одну макромолекулу) количества внутренних двойных связей  $\begin{array}{c} | \\ \text{C}=\text{C} \\ | \end{array}$ .

1. Для монодисперсных образцов ПВХ с узким ММР ( $\bar{M}_w/\bar{M}_n=1$ ) и с небольшой долей внутренних связей  $\begin{array}{c} | \\ \text{C}=\text{C} \\ | \end{array}$  ( $10^{-5}-10^{-4}$  моль/моль ПВХ  $\approx 0,1$  моль/моль макромолекул), подвергнутых окислительному расщеплению (полимер после озонирования), можно написать

$$\rho_n(j) = \begin{cases} 2\gamma & \text{при } j < m \\ 1-\gamma m & \text{при } j = m, \end{cases} \quad (2)$$

где  $m$  — молекулярная масса ПВХ при  $\bar{M}_w/\bar{M}_n=1$ . В этом случае

$$[\eta] = \frac{K \int_0^\infty j^{\alpha+1} \rho_n(j) dj}{\int_0^\infty j \rho_n(j) dj} = K \frac{2\gamma}{2+\alpha} m^{\alpha+1} + Km^\alpha (1-\gamma m) \quad (3)$$

Так как для исходного монодисперсного ПВХ  $[\eta] = KM^\alpha$ , для отношения  $[\eta]/[\eta_0]$  будем иметь

$$[\eta]/[\eta_0] = 1 - \gamma m + \frac{2}{2+\alpha} \gamma m$$

Таким образом, для монодисперсного ПВХ ( $\bar{M}_w/\bar{M}_n=1$ ) при малом количестве внутренних двойных связей  $\begin{array}{c} | \\ \text{C}=\text{C} \\ | \end{array}$   $\gamma$  следует рассчитывать из соотношения, заметно отличающегося от уравнения (1)

$$\gamma = \frac{2+\alpha}{\alpha m} \left\{ 1 - \frac{[\eta]}{[\eta_0]} \right\} \quad (4)$$

В общем случае для ПВХ с ММР, заданным функцией распределения по длинам  $W_n(m)$ , значения характеристических вязкостей будут представлены зависимостями

$$[\eta_0] = \frac{K \int_0^\infty m^{1+\alpha} W_n(m) dm}{\int_0^\infty m W_n(m) dm} \quad (5a)$$

$$[\eta] = \frac{K \int_0^\infty \left( 1 - \frac{\alpha}{2+\alpha} \gamma m \right) m^{1+\alpha} W_n(m) dm}{\int_0^\infty m W_n(m) dm} \quad (5b)$$

Тогда

$$\frac{[\eta_0] - [\eta]}{K} = \frac{\alpha\gamma}{2+\alpha} \int_0^\infty m^{2+\alpha} W_n(m) dm / \int_0^\infty m W_n(m) dm \quad (5b)$$

Заметим, что концентрация полимера, т. е.  $\int_0^\infty m W_n(m) dm$ , до и после разрывов макромолекул одинакова.

Для узких распределений ( $1 < \bar{M}_w/\bar{M}_n < 2$ ) можно в качестве модельной функции ММР выбрать [7]

$$W_n(m) = \frac{m^k}{\Gamma(k+1)} \beta^{1+k} e^{-\beta m}, \quad (6)$$

где  $\bar{P}_n = (k+1)/\beta$  и  $\bar{P}_w/\bar{P}_n = (k+2)/(k+1)$ ,  $\Gamma(k+1)$  —  $\gamma$ -функция,  $k > 0$ . Подставляя выражение (6) в формулу (5), имеем

$$\frac{[\eta_0] - [\eta]}{K} = \frac{\alpha\gamma\beta^{k+1}}{(2+\alpha)\Gamma(k+1)} \int_0^\infty m^{2+k+\alpha} e^{-\beta m} dm / \int_0^\infty m W_n(m) dm$$

Из зависимости (5a) следует

$$K = [\eta_0] \int_0^\infty m W_n(m) dm / \frac{\beta^{k+1}}{\Gamma(k+1)} \int_0^\infty m^{1+k+\alpha} e^{-\beta m} dm,$$

поэтому

$$1 - \frac{[\eta]}{[\eta_0]} = \frac{\alpha\gamma}{2+\alpha} \frac{\int_0^\infty m^{2+k+\alpha} e^{-\beta m} dm}{\int_0^\infty m^{1+k+\alpha} e^{-\beta m} dm}$$

Подставляя  $\beta m = x$ , находим

$$1 - \frac{[\eta]}{[\eta_0]} = \frac{\alpha\gamma}{\beta(2+\alpha)} \frac{\int_0^\infty x^{2+k+\alpha} e^{-x} dx}{\int_0^\infty x^{1+k+\alpha} e^{-x} dx} = \frac{\alpha\gamma(2+k+\alpha)}{\beta(2+\alpha)} \quad (7)$$

Из выражений (5a) и (6) определяем

$$[\eta_0] = K \bar{P}_w^\alpha = \frac{K}{C} \int_0^\infty m^{1+k+\alpha} \beta^{k+1} e^{-\beta m} dm / \Gamma(k+1),$$

где  $C = \int_0^\infty m^{k+1} \frac{\beta^{k+1}}{\Gamma(k+1)} e^{-\beta m} dm$ . Отсюда

$$\bar{P}_w^\alpha = \frac{\int_0^\infty m^{1+k+\alpha} e^{-\beta m} dm}{\int_0^\infty m^{1+k} e^{-\beta m} dm} = \frac{1}{\beta^\alpha} \frac{\int_0^\infty x^{1+k+\alpha} e^{-x} dx}{\int_0^\infty x^{1+k} e^{-x} dx} \quad (8)$$

При использовании соотношений (7) и (8) для узкого ММР ПВХ (при  $1 < \bar{M}_w/\bar{M}_n < 2$ )  $\gamma$  необходимо рассчитывать по уравнению

$$\gamma = \frac{62,5(2+\alpha)}{\bar{M}_w^\alpha(2+k+\alpha)} \left( 1 - \frac{[\eta]}{[\eta_0]} \right) \left[ \frac{\Gamma(2+k+\alpha)}{\Gamma(2+\alpha)} \right], \quad (9)$$

где  $(k+2)/(k+1)$  — ММР исходного ПВХ. Широкое ММР полимера ( $\bar{M}_w/\bar{M}_n > 2$ ) аппроксимируем соотношением

$$\rho_n^0(j) = \frac{1}{2a_0^2} e^{-j/a_0} + \frac{1}{2b_0^2} e^{-j/b_0}, \quad (10)$$

где  $a_0$  и  $b_0$  — среднечисленные степени полимеризации двух фракций.

Если  $\gamma$  — вероятность разрыва внутренних связей  $C=C$  в полимерном продукте, то  $1/a=1/a_0+\gamma$  или  $a=a_0/(1+\gamma a_0)$ . С учетом этих соотношений для ПВХ, подвергнутого озонированию, имеем

$$\rho_n(j) = \frac{1}{2a^2} e^{-j/a} + \frac{1}{2b^2} e^{-j/b} \quad (11)$$

Используя выражение (3), находим

$$\frac{[\eta]}{[\eta_0]} = \frac{\int\limits_0^\infty j^{1+\alpha} \rho_n(j) dj}{\int\limits_0^\infty j^{1+\alpha} \rho_n^0(j) dj},$$

откуда

$$\frac{[\eta]}{[\eta_0]} = \frac{a_0^2/(1+\gamma a_0)^\alpha + b_0^2/(1+\gamma b_0)^\alpha}{a_0^\alpha + b_0^\alpha}$$

При  $\gamma a_0 \ll 1$ , раскладывая в ряд выражение  $(1+\gamma a)^\alpha$ , получаем

$$\frac{[\eta]}{[\eta_0]} = \frac{a_0^2(1+\gamma a_0\alpha) + b_0^2(1+\gamma b_0\alpha)}{a_0^\alpha + b_0^\alpha}$$

Разрешая уравнение относительно  $\gamma$ , получаем квадратное уравнение

$$A\gamma^2 + B\gamma + C = 0$$

Таким образом, для ПВХ с  $\bar{M}_w/\bar{M}_n > 2$  содержание внутренних связей

$C=C$  следует рассчитывать из соотношения

$$\gamma = \frac{-B + \sqrt{B^2 - 4AC}}{2A}, \quad (12)$$

где

$$\begin{aligned} A &= a_0 b_0 \alpha, \\ B &= a_0 + b_0 - \frac{[\eta]}{[\eta_0]} \frac{b_0(a_0/b_0)^\alpha + a_0}{(a_0/b_0)^\alpha + 1}, \\ C &= \frac{1}{\alpha} (1 - [\eta_0]/[\eta]) \end{aligned} \quad (13)$$

Значения  $a_0$  и  $b_0$  находятся из соотношений

$$\bar{P}_n = \int\limits_0^\infty \rho_n^0(j) dj = \frac{a_0 + b_0}{2a_0 b_0} \quad (14a)$$

$$\bar{P}_w = \int_0^\infty j^2 \rho_n^0(j) dj = a_0 + b_0 \quad (14b)$$

$$\bar{P}_w^0 / \bar{P}_n^0 = \frac{(a_0 + b_0)^2}{2a_0 b_0}, \quad (14b)$$

а коэффициенты  $A$ ,  $B$ ,  $C$  определяются на основании экспериментальных данных гель-хроматографического анализа ПВХ при использовании соотношений (13), (14a)–(14b).

2. Если макромолекулы ПВХ содержат значительное количество внут-

ренних связей  $\begin{array}{c} | \\ \text{C}=\text{C} \\ | \end{array}$   $\gamma \approx 10^{-2}-10^{-3}$  моль/моль ПВХ, т. е. несколько внут-

ренних связей  $\begin{array}{c} | \\ \text{C}=\text{C} \\ | \end{array}$  на макромолекулу, ММР ПВХ после озонирования во всех случаях будет близко к наиболее вероятному

$$(\bar{M}_w / \bar{M}_n = 2) [8], \text{ а } \bar{M}_n = \bar{M}_w / 1,86 \text{ при } \alpha = 0,725 \quad (15)$$

В этом случае  $\gamma$  рассчитывается из простого уравнения

$$\gamma = \frac{1}{\bar{P}_n} - \frac{1}{\bar{P}_n^0}, \quad (16)$$

где  $\bar{P}_n^0$  и  $\bar{P}_v^0$  определяются из следующих выражений:

$$\bar{P}_v^0 = \left[ \frac{\int_0^\infty m^{1+\alpha} \rho_n^0(m) dm}{\int_0^\infty m \rho_n^0(m) dm} \right]^{1/\alpha} \quad (17)$$

$$\bar{P}_n^0 = \frac{\int_0^\infty m \rho_n^0(m) dm}{\int_0^\infty \rho_n^0(m) dm}$$

Для монодисперсного ПВХ ( $\bar{M}_w / \bar{M}_n = 1$ )

$$\rho_n^0(j) \begin{cases} 1 & \text{при } j=m \\ 0 & \text{при } j \neq m \end{cases} \quad (18)$$

Тогда из выражений (17) получаем, что  $\bar{P}_v^0 = \bar{P}_n^0$  и

$$\bar{\gamma} = \frac{1,86}{\bar{P}_v} - \frac{1}{\bar{P}_v^0} \quad (19)$$

Для узкого распределения, аппроксимированного выражением (6), из соотношений (17) получаем

$$\frac{1}{\bar{P}_n^0} = \frac{1}{\bar{P}_v^0} \frac{1}{k+1} \left[ \frac{\Gamma(2+\alpha+k)}{\Gamma(k+2)} \right]^{1/\alpha}$$

и соответственно

$$\bar{v} = \frac{1,86}{\bar{P}_v} - \frac{1}{\bar{P}_v^0} \frac{1}{k+1} \left[ \frac{\Gamma(2+\alpha+k)}{\Gamma(k+2)} \right]^{1/\alpha} \quad (20)$$

Аналогично для широкого распределения (выражение (10))  $\bar{v}$  рассчитывали по следующей формуле:

$$\bar{v} = \frac{1,86}{\bar{P}_v} - \frac{1}{\bar{P}_v^0} \frac{a_0 + b_0}{2a_0 b_0} \left[ \frac{\Gamma(2+\alpha) (a_0^\alpha + b_0^\alpha)}{2} \right]^{1/\alpha} \quad (21)$$

Следует помнить, что не всякое узкое (а особенно широкое) распределение можно аппроксимировать выражениями (6) и (10). Поэтому пользоваться уравнениями (9), (12), (20) и (21) нужно достаточно осторожно. Однако если известно истинное ММР исходного полимера (а не только  $\bar{M}_w/\bar{M}_n$ ), можно использовать соотношения (5а), (5б), (17) и определять  $\bar{v}$  по формулам (4) или (16) соответственно.

В таблице приведены результаты определения содержания и распреде-

Содержание ненасыщенных связей  $\begin{array}{c} | \\ C=C \\ | \end{array}$  в гомо- и сополимерах BX с различным ММР

Образец * (сокращенное название)	$\bar{M}_v^0 \cdot 10^{-3}$	ММР	Содержание связей $\begin{array}{c}   \\ C=C \\   \end{array}$ , моль/моль полимера			$v_{HCl} \cdot 10^4$ , моль HCl	Уравнение
			$\sum \begin{array}{c}   \\ C=C \\   \end{array} \cdot 10^4$	$\bar{v}_0 \cdot 10^4$	[концевые связи $\begin{array}{c}   \\ C=C \\   \end{array}] \cdot 10^4$		
ПВХ	87	2,4	29	1,3	27,7	1,05	(1)
	94	1,9	31	1,3	29,7	1,03	(1)
	23	1,2	25	10,5	14,5	8,40	(20)
	96	1,5	21	0,8	20,2	0,65	(9)
	97	1,5	23	0,6	22,4	0,50	(9)
	110	2,5	36	1,4	34,6	1,21	(12)
	113	2,7	34	1,8	32,2	1,41	(12)
	172	3,8	33	2,7	30,3	2,08	(12)
BX - MA=2,2	120	2,0	26	2,2	23,8	1,92	(1)
BX - MA=3,4	115	1,9	28	1,8	26,2	1,91	(1)
BX - MA=15,4	122,5	1,7	21	1,0	20,0	1,82	(9)
BX - MA=41,6	587,5	2,3	23	0,3	23,7	2,91	(12)
BX - BA=3,2	85,5	2,1	27	0,9	26,1	1,00	(1)
BX - BA=9,8	50	2,0	36	2,3	33,7	0,90	(1)
BX - BA=11,0	38	2,0	30	5,4	24,6	1,30	(1)
ХПВХ (60,0% Cl <sub>2</sub> )	81	2,0	48	26,8	21,2	2,70	(20)
ХПВХ (60,8% Cl <sub>2</sub> )	72,5	1,9	41	21,5	19,5	4,40	(20)
ХПВХ (63,2% Cl <sub>2</sub> )	64,5	1,7	57	43,0	14,0	4,80	(20)

\* Цифры у сополимеров BX - MA и BX - BA — содержание сомономера в мол. %.

ления ненасыщенных связей  $\begin{array}{c} | \\ C=C \\ | \end{array}$  в макромолекулах гомо- и сополимеров BX с метилакрилатом (BX - MA), винилацетатом (BX - BA) и хлорированного ПВХ (ХПВХ), рассчитанные по формулам (1), (4), (9), (12) и (20) при различных значениях ММР полимерных продуктов. Видно, что макромолекулы гомо- и сополимеров BX преимущественно содержат концевые связи  $\begin{array}{c} | \\ C=C \\ | \end{array}$ , концентрация которых достигает  $\approx 10^{-3}$  моль/моль полимера. Только для низкомолекулярных фракций ПВХ с  $\bar{M}_v=20\ 000-25\ 000$  содержание внутренних связей  $\begin{array}{c} | \\ C=C \\ | \end{array}$  сравнимо с содержанием кон-

цевых ненасыщенных связей ( $=10^{-3}$  моль/моль полимера), что связано, вероятно, с особенностями полимеризации ВХ. Следует обратить внимание на то, что увеличение содержания сомономера в макромолекулах приводит в случае сополимеров ВХ – МА к уменьшению, а в случае ВХ – ВА – к увеличению содержания внутренних связей  $\text{C}=\text{C}$ . При хлорировании ПВХ формируется значительное количество внутренних связей  $\text{C}=\text{C}$  (таблица).

Увеличение степени хлорирования ПВХ приводит к снижению содержания концевых ненасыщенных связей, вероятно, за счет присоединения  $\text{Cl}_2$  к концевым связям  $\text{C}=\text{C}$  и к возрастанию  $\bar{\gamma}_0$ . Следовательно, процесс хлорирования ПВХ сопровождается элиминированием  $\text{HCl}$ , вероятно, из звеньев  $\sim\text{CH}_2-\text{CHCl}\sim$  и  $\sim\text{CHCl}-\text{CHCl}\sim$ .

Следует также отметить, что в случае ПВХ скорость элиминирования  $\text{HCl}$  прямо пропорциональна величине  $\bar{\gamma}_0$  в макромолекулах независимо от ММР полимерных продуктов, в то время как для сополимеров ВХ – МА, ВХ – ВА и особенно ХПВХ отсутствует четкая зависимость между значениями  $\bar{\gamma}_0$  и  $v_{\text{HCl}}$  (таблица). Сопоставление значений скорости брутто-дегидрохлорирования сополимеров, ХПВХ и их молекулярных характеристик свидетельствует о том, что в отличие от ПВХ [1] термическая стабильность сополимеров на основе ВХ определяется не столько содержанием и распределением ненасыщенных связей  $\text{C}=\text{C}$ , сколько содержанием, а также характером распределения звеньев иной, чем  $\sim\text{CH}_2-\text{CHCl}\sim$ , природы в макромолекулах.

Таким образом, для ПВХ и сополимеров на его основе, содержащих меньше одной двойной внутренней связи  $\text{C}=\text{C}$  на макромолекулу, с узким ( $1 < \overline{M}_w/\overline{M}_n < 2$ ) и широким ( $\overline{M}_w/\overline{M}_n > 2$ ) ММР величину  $\bar{\gamma}_0$  и константы скоростей реакций дегидрохлорирования полимерных продуктов  $k_c$  и  $k_n$  [1] следует рассчитывать с учетом ММР по уравнениям (9) и (12) соответственно. Если макромолекулы содержат значительное количество внутренних связей  $\text{C}=\text{C}$  (больше одной на макромолекулу), то величины  $\bar{\gamma}_0$ ,  $k_c$  и  $k_n$  следует рассчитывать из соотношения (16).

Молекулярные характеристики и скорость дегидрохлорирования оценивали на суспензионных образцах гомо- и сополимеров ВХ, полученных при 333 К. Инициатор – перекись лаурила (0,3 вес.% от мономеров), защитный коллоид – метоксил (0,4 вес.% от  $\text{H}_2\text{O}$ ). Хлорирование ПВХ проводили газообразным хлором в растворе дихлорэтана (12 вес.%) при 343–353 К. Полимерные продукты осаждали этанолом, промывали и сушили в вакууме (10 Па) при 293–313 К. Фракционирование ПВХ и сополимеров ВХ – МА, содержащих 15,4 и 41,6 мол.% МА, проводили методом дробного осаждения [9]. С учетом экспериментально определенных коэффициентов диффузии узких фракций сополимера ВХ – МА-15,4 на поляризационном диффузометре системы Цветкова и коэффициентов седиментации на ультрацентрифуге МОМ-3170 выведены соотношения  $[\eta]=5,85 \cdot 10^{-5} \overline{M}^{0.84}$  (циклогексанон, 298 К). Для сополимера ВХ – МА-41,6 с учетом экспериментально определенных значений  $\overline{M}_w$  для узких фракций методом светорассеяния уравнение Марка – Куна – Хаувинка имеет следующий вид:  $[\eta]=1,20 \cdot 10^{-3} \overline{M}^{0.55}$  (циклогексанон, 298 К). Молекулярную массу ПВХ и сополимеров ВХ – ПХ рассчитывали из вискозиметрических данных по формуле [10]:  $[\eta]=2,45 \cdot 10^{-4} \overline{M}^{0.725}$  (циклогексанон, 298 К), а сополимеров ВХ – ВА-9,8 и ВХ – ВА-11,4 по формуле [11]:  $[\eta]=1,87 \cdot 10^{-4} \overline{M}^{0.746}$  (ТГФ, 298 К). ММР полимерных продуктов определяли с помощью гель-хроматографа «Waters» (298 К) в ТГФ при скорости течения растворителя  $5 \cdot 10^{-3} \text{ м}^2/\text{с}$ . Степень полидисперсности сополимера ВХ – МА-15,4 оценивали из интегральной кривой распределения  $W$  от  $S$  и из зависимостей молекулярной массы от кумулятивной весовой доли фракции для сополимера ВХ – МА-41,6, ТГФ и циклогексанон перегоняли в атмосфере  $\text{N}_2$  на  $\text{CuCl}_2$  и  $\text{KOH}$  для удаления перекисей и  $\text{H}_2\text{O}$ .

Методики определения  $\sum \frac{1}{C=C}$ ,  $\bar{\gamma}_0$  и  $v_{HCl}$  описаны в работе [4].

## ЛИТЕРАТУРА

1. Минскер К. С., Берлин А. А., Лисицкий В. В. Высокомолек. соед. Б, 1976, т. 18, № 1, с. 54.
2. Braun D., Quarg W. Angew. Makromolek. Chem., 1973, B, 29/30, № 385, S. 163.
3. Michel A., Schmidt G., Guyot A. Polymer Preprints, 1973, v. 14, № 2, p. 665.
4. Лисицкий В. В., Колесов С. В., Гагауллин Р. Ф., Минскер К. С. Ж. аналит. химии, 1978, т. 33, № 11, с. 2202.
5. Garbuglio C., Mula A., Chinellato L. J. Polymer Sci. C, 1967, № 16, p. 1529.
6. Минскер К. С., Лисицкий В. В., Вымазал З., Колински М., Калал Я., Шварев Е. П., Котляр И. Б., Горбачевская И. И., Самойлова И. Г. Пласт. массы, 1976, № 1, с. 19.
7. Берлин А. А., Вольфсон С. А. Кинетический метод в синтезе полимеров. М.: Химия, 1973, с. 341.
8. Берлин А. А., Ениколопян Н. С. Высокомолек. соед. А, 1968, т. 10, № 7, с. 1475.
9. Рафиков С. Р., Будтов В. П., Монаков Ю. Б. Введение в физикохимию растворов полимеров. М.: Химия, 1978, с. 328.
10. Vries A. J. de, Bonnebat C., Carregal M. Pure Appl. Chem., 1971, v. 26, № 2, p. 209.
11. Chen H. R., Blanchard L. P. J. Appl. Polymer Sci., 1972, v. 16, № 3, p. 603.

Башкирский государственный  
университет им. 40-летия Октября

Поступила в редакцию  
24.X.1980

## ANALYSIS OF CONTENT AND DISTRIBUTION OF DOUBLE BONDS IN HOMO- AND COPOLYMERS OF VINYL CHLORIDE HAVING VARIOUS MOLECULAR MASS DISTRIBUTION

*Lisitskii V. V., Yanborisov V. M., Berlin Al. Al., Minsker K. S.*

### Summary

The content of internal  $\frac{1}{C=C}$  bonds in PVC macromolecules ( $\gamma_0$ ) has been calculated following the change of viscosity-average molecular mass  $\bar{M}_w$  during ozonolysis of  $\frac{1}{C=C}$  bonds and taking into account the MMD and amount of internal  $\frac{1}{C=C}$  bonds in macromolecules. The mathematical relations for  $\gamma_0$  calculation were derived for monomolecular ( $\bar{M}_w/\bar{M}_n=1$ ), narrow ( $1<\bar{M}_w/\bar{M}_n<2$ ) and wide ( $\bar{M}_w/\bar{M}_n>2$ ) MMD of PVC. The content and distribution of unsaturated  $\frac{1}{C=C}$  bonds in initial and fractionated PVC samples as well as in copolymers of vinyl chloride were evaluated. The change of the type of  $\frac{1}{C=C}$  bonds distribution in macromolecules depending on conditions of polymers synthesis was shown.