

УДК 541(64+24):539.199

ИССЛЕДОВАНИЕ МЕХАНИЗМА ОБРАЗОВАНИЯ И РАЗВЕТВЛЕННОСТИ ПОЛИВИНИЛАЦЕТАТА ПО ДАННЫМ МОЛЕКУЛЯРНО-МАССОВОГО РАСПРЕДЕЛЕНИЯ

Таганов Н. Г.

На основании литературных данных по изменению среднечисленной и средневесовой молекулярных масс полимера в ходе реакции исследован механизм полимеризации винилацетата (иницируемой азобисизобутиронитрилом в массе при 60°). Определены отношения констант скорости передачи цепи на мономер и полимер, а также реакции присоединения макрорадикалов к ненасыщенным концевым группам полимера, к константе скорости роста цепи. Рассчитаны параметры распределений макромолекул поливинилацетата по числу центров ветвления различной природы и их изменение в ходе полимеризации. Оценены весовые доли разветвленного полимера при различных конверсиях мономера.

Разветвленность полимера наряду с ММР в значительной степени определяет физико-механические и технологические свойства материалов, полученных на его основе. Причем в ряде случаев (текущесть полимеров, способность проникать через пористые мембранны и т. д.) для корреляции этих свойств с наличием боковых цепей недостаточно сведений о среднем числе ветвлений, приходящихся на макромолекулу, а возникает необходимость более детального охарактеризования топологии разветвленных полимеров. Одним из возможных путей получения необходимой информации является предложенный в работах [1–4] подход к исследованию разветвленных полимеров, образующихся по радикальному механизму, на основе кинетики изменения ММР в ходе полимеризации. В этих работах рассмотрено три типа процессов, приводящих к образованию разветвленных полимеров (передача цепи на полимер с отрывом атома Н от промежуточного звена макромолекулы; присоединение макрорадикала к ненасыщенной группе цепи; присоединение макрорадикала к концевой ненасыщенной группе макромолекулы), и получены выражения, позволяющие вычислять скорость образования центров ветвления и три момента распределения макромолекул по числу центров ветвления (РЦВ), исходя из доступных экспериментальных данных. В настоящей работе такой подход применяется для исследования механизма и разветвленности продуктов радикальной полимеризации винилацетата (ВА) на основании экспериментальных данных, опубликованных в работах [5, 6].

Полимеризацию ВА проводили в массе при 60°. В качестве инициатора применяли ДАК, концентрация которого составляла $2 \cdot 10^{-5}$ моль/л. В работе [5] показано, что при концентрациях ДАК ниже 10^{-4} моль/л среднечисленная молекулярная масса ПВА на малых глубинах полимеризации не зависит от концентрации инициатора, т. е. в этом диапазоне его концентраций можно пренебречь вкладом реакций инициирования и обрыва цепи при рассмотрении ММР и РЦВ полимера. Из данных мембранный осмометрии и светорассеяния определены среднечисленная \bar{M}_n и средневесовая \bar{M}_w молекулярные массы ПВА при различных конверсиях мономера. Результаты представлены на рис. 1.

Кинетическое описание полимеризации. Поскольку основной целью настоящего исследования является отработка подхода [1–4] и демонстрация его возможностей, здесь мы будем пользоваться только изложенными экспериментальными данными, не принимая во внимание их трактовку в работах [6, 7]. Сравнение результатов будет приведено ниже.

Независимость \bar{M}_n ПВА на малых глубинах полимеризации от концентрации инициатора позволяет пренебречь долей макромолекул, образовавшихся по реакциям ограничения роста цепи, по сравнению с образовавшимися при передаче цепи на мономер. Концентрация инициатора в этих условиях, а вместе с ней и скорость инициирования, влияют только на концентрацию радикалов в системе и скорость полимеризации, не изменяя среднюю длину макромолекул. Поэтому основной реакцией, определяющей \bar{M}_n ПВА, будет передача цепи на мономер, происходящая,

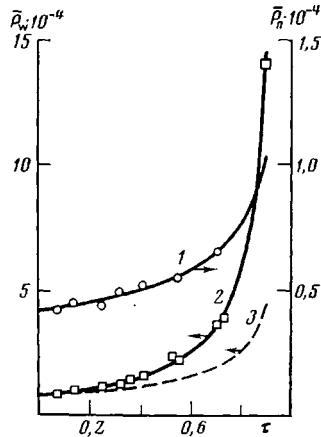


Рис. 1

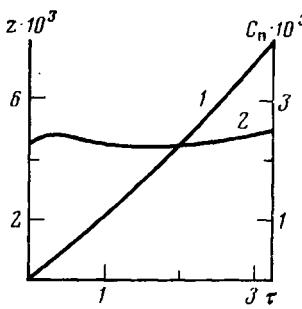
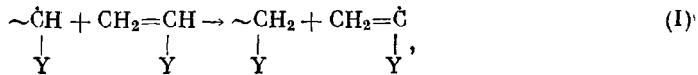


Рис. 2

Рис. 1. Зависимость средних степеней полимеризации ПВА от конверсии мономера τ : 1, 3 – аппроксимация экспериментальных значений $\bar{P}_n(\tau)$ и $\bar{P}_w(\tau)$ соответственно; 2 – зависимость $\bar{P}_w(\tau)$, рассчитанная по уравнению (6)

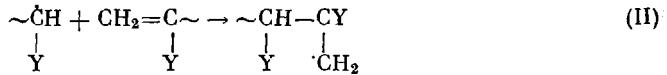
Рис. 2. Зависимость скорости (1) и константы скорости (2) передачи цепи на полимер от $\tau/(1-\tau)$

по-видимому, путем отрыва радикалом подвижного атома Н в α -положении к двойной связи ВА [8]:



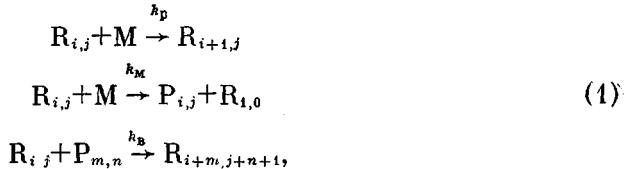
где Y – ацетильная группа. При таком механизме передачи цепи на мономер каждый макрорадикал, так же как и образующаяся из него макромолекула, имеет ненасыщенную концевую группу, которая может проацетировать с другим макрорадикалом.

Как видно из данных мембранный осмометрии, \bar{M}_n ПВА растет в ходе полимеризации, что указывает на протекание в системе реакции соединения макромолекул. Такой реакцией может быть присоединение макрорадикала к ненасыщенной концевой группе полимера



(присоединением к С=С-связи макрорадикала, как показано в работах [1, 4], можно пренебречь). При этом из макромолекулы полимера и макрорадикала образуется один разветвленный макрорадикал, что по мере увеличения концентрации макромолекул, а вместе с ней и скорости реакции (II), должно приводить к увеличению \bar{M}_n в ходе полимеризации.

На основании этих соображений напишем следующую кинетическую схему процесса:



где M – мономер, $R_{i,j}$ и $P_{i,j}$ – соответственно макрорадикал и макромолекула полимера степени полимеризации i и имеющие j узлов разветвления. Каждый макрорадикал и макромолекула полимера имеют одну ненасыщенную концевую группу. Система дифференциальных уравнений, описывающих кинетику изменения двумерных распределений $R_{i,j}$ и $P_{i,j}$, при этом будет иметь следующий вид:

$$\begin{aligned} \frac{\partial [R_{i,j}]}{\partial t} &= k_p[M]([R_{i-1,j}] - [R_{i,j}]) - k_m[M][R_{i,j}] - \\ &- k_b[R_{i,j}] \sum_{m=1}^{\infty} \sum_{n=0}^m [P_{m,n}] + k_b \sum_{m=1}^{i-1} \sum_{n=\beta_1}^{\beta_2} [R_{m,n}][P_{i-m,j-n-1}] + \delta_{i,1}k_m[M]c = 0 \\ \frac{\partial [P_{i,j}]}{\partial t} &= k_m[M][R_{i,j}] - k_b c [P_{i,j}], \end{aligned} \quad (2)$$

где $i=1, 2, \dots$; $j=0, 1, \dots, i$; $c = \sum_{i=1}^{\infty} \sum_{j=0}^i [R_{i,j}]$ – концентрация радикалов

в системе, $\beta_1 = \max(0, j+m-i-1)$, $\beta_2 = \min(m, j-1)$; $\delta_{i,1}$ – символ Кронекера; значениям $i < 1$ и j меньшим 0 и большим i соответствуют концентрации, равные 0.

Умножая каждое уравнение системы (2) на $s^i p^j$, суммируя их по i и j и переходя от дифференцирования по времени к дифференцированию по конверсии мономера, получим следующие уравнения в частных производных относительно производящих функций двумерных распределений $R_{i,j}$ и $P_{i,j}$:

$$\begin{aligned} \frac{\partial x}{\partial \tau} &= (s-1) \frac{x}{c} - \left(C_m + C_b \frac{N}{1-\tau} \right) \frac{x}{c} + C_b p \frac{xy}{c(1-\tau)} + C_m s = 0 \\ \frac{\partial y}{\partial \tau} &= C_m \frac{x}{c} - C_b \frac{y}{1-\tau}, \end{aligned} \quad (3)$$

где $x = x(s, p, \tau) = \sum_{i=1}^{\infty} \sum_{j=0}^i s^i p^j [R_{i,j}] / [M]_0$, $y = y(s, p, \tau) = \sum_{i=1}^{\infty} \sum_{j=0}^i s^i p^j [P_{i,j}] / [M]_0$ – относенные к исходной концентрации мономера ($[M]_0$) производящие функции распределений $R_{i,j}$ и $P_{i,j}$ соответственно; $N = \sum_{i=1}^{\infty} \sum_{j=0}^i [P_{i,j}] / [M]_0$ – относенная к $[M]_0$ концентрация макромолекул полимера; $C_m = k_m/k_p$, $C_b = k_b/k_p$, $\tau = ([M]_0 - [M]) / [M]_0$ – конверсия мономера.

Полагая в уравнении (3) и уравнениях, получающихся последовательным его дифференцированием один и два раза по s , $s=p=1$, и произведя соответствующие преобразования, пренебрегая членами, отношение которых к остальным порядка $1/\bar{P}_n$ (\bar{P}_n – среднечисленная степень полимеризации), получим следующие уравнения, определяющие скорость изменения моментов ММР поливинилацетата:

$$\begin{aligned} \frac{\partial Q_0}{\partial \tau} &= \frac{\partial N}{\partial \tau} = C_m - C_b \frac{N}{1-\tau} \\ \frac{\partial Q_1}{\partial \tau} &= 1 \\ \frac{\partial Q_2}{\partial \tau} &= \frac{2}{C_m} \left(1 + C_b \frac{\tau}{1-\tau} \right)^2, \end{aligned} \quad (4)$$

где $Q_n = \sum_{i=1}^{\infty} \sum_{j=0}^i i^n [P_{i,j}] / [M]_0 = \partial^{(n)} y(s, p, \tau) / \partial s^n |_{s=p=1}$ — отнесенные к $[M]_0$ моменты ММР ПВА (связь моментов ММР с производящей функцией следует из ее определения и справедлива при $\bar{P}_n \gg 1$). Интегрируя уравнения (4) с начальными условиями $Q_0|_{\tau=0}=Q_1|_{\tau=0}=Q_2|_{\tau=0}=0$, можно получить зависимости средних степеней полимеризации ПВА от конверсии мономера:

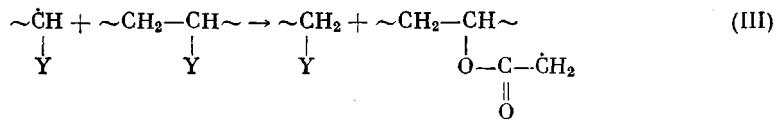
$$\bar{P}_n = \frac{Q_1}{Q_0} = \frac{1-C_b}{C_m} \frac{\tau}{(1-\tau)^{c_b}-1+\tau} \quad (5)$$

$$\bar{P}_w = \frac{Q_2}{Q_1} = \frac{2}{C_m} \left[(1-C_b)^2 + C_b^2 \frac{1}{1-\tau} - 2C_b(1-C_b) \frac{\ln(1-\tau)}{\tau} \right], \quad (6)$$

где \bar{P}_w — средневесовая степень полимеризации ПВА (уравнение (5), а также (16), (19) и (22), совпадают с соответствующими уравнениями, полученными в работе [9] при рассмотрении аналогичной кинетической схемы).

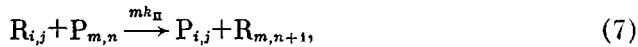
Выражение (5) можно использовать для определения кинетических параметров C_m и C_b , аппроксимируя им экспериментальную зависимость $\bar{P}_n(\tau)$ методом наименьших квадратов. Как показал расчет, наилучшее согласование с экспериментом достигается при $C_m=2,37 \cdot 10^{-3}$ и $C_b=0,624$, при этом относительная стандартная ошибка аппроксимации составляет величину, меньшую 0,03. Результаты аппроксимации, представленные на рис. 1 (кривая 1), хорошо описывают экспериментальную зависимость.

Что же касается средневесовой степени полимеризации ПВА, то рассчитанная по уравнению (6) с полученными значениями C_m и C_b ее зависимость от τ (кривая 2, рис. 1) лежит значительно ниже соответствующих экспериментальных данных. Это указывает на протекание в системе неучтенный схемой (1) реакции, ответственной за экспериментально наблюданное уширение ММР. Такой реакцией может быть передача цепи на полимер с отрывом атома Н от промежуточного звена цепи:



(отрыв атома Н от ацетильной группы представляется наиболее вероятным из-за соображений стерического порядка). Реакция (III) не меняет числа макромолекул, не влияя тем самым на среднечисловую степень полимеризации, но может оказывать значительное влияние на полидисперсность.

Для согласования кинетической схемы (1) с экспериментом добавим к ней следующее стехиометрическое соотношение, соответствующее реакции (III)



где k_n — константа скорости передачи цепи на полимер, отнесенная к мономерному звену ПВА. При этом в уравнения системы (2), описывающие изменение ММР макрорадикалов и полимера, добавятся соответственно члены

$$-k_n[R_{i,j}] \sum_{m=1}^{\infty} \sum_{n=0}^m m[P_{m,n}] + k_n c_i [P_{i,j-1}] \quad (8)$$

в первое и

$$+k_n[R_{i,j}] \sum_{m=1}^{\infty} \sum_{n=0}^m m[P_{m,n}] - k_n c_i [P_{i,j}] \quad (9)$$

во второе, а система уравнений (3) примет следующий вид:

$$\begin{aligned}\frac{\partial x}{\partial \tau} &= (s-1) \frac{x}{c} - (C_n + v + z) \frac{x}{c} + vp \frac{xy}{cN} + \frac{zsp}{\tau} \frac{\partial y}{\partial s} + C_m s = 0 \\ \frac{\partial y}{\partial \tau} &= (C_n + z) \frac{x}{c} - v \frac{y}{N} - \frac{zs}{\tau} \frac{\partial y}{\partial s},\end{aligned}\quad (10)$$

где $v = k_p c \sum_{i=1}^{\infty} \sum_{j=0}^i [P_{i,j}] / k_p [M] c = C_n \tau / (1-\tau) \bar{P}_n$, $z = k_n c \sum_{i=1}^{\infty} \sum_{j=0}^i i [P_{i,j}] /$

$/k_p [M] c = C_n \tau / (1-\tau)$ — соответственно скорости реакций (II) и (III), отнесенные к скорости накопления полимера в системе ($C_n = k_n / k_p$).

Для кинетической схемы описываемой уравнениями (1) и (7) получить зависимость $\bar{P}_w(\tau)$ в аналитическом виде не удается, поэтому прежде чем перейти к оценке C_n , используя результаты [1], необходимо предварительно аппроксимировать экспериментальные данные по \bar{P}_w каким-либо достаточно гладким аналитическим выражением. Наиболее простой вид кривая изменения экспериментальных значений средневесовой степени полимеризации в ходе процесса имеет в координатах $\bar{P}_w - \tau / (1-\tau)$, следовательно, в этих координатах можно получить наилучшую аппроксимацию \bar{P}_w полиномом наименьшей степени. На рис. 1 (кривая 3) представлены результаты аппроксимации \bar{P}_w по методу наименьших квадратов полиномом второй степени: $\bar{P}_w = 8,2 \cdot 10^3 + 1,01 \cdot 10^4 \tau / (1-\tau) + 380 \tau^2 / (1-\tau)^2$. Относительная стандартная ошибка аппроксимации составила величину, меньшую 0,05.

Из системы уравнений (10), следуя тем же путем, как и при выводе формулы (4) из системы (3), можно получить следующее соотношение:

$$\frac{\partial Q_2}{\partial \tau} = 2 \frac{(1+v\bar{P}_n)(1+v\bar{P}_n+z\bar{P}_w)}{C_n + z} \quad (11)$$

Оно связывает скорость изменения второго момента ММР поливинилэфата с текущими значениями скоростей реакций и параметров ММР. Решая это уравнение как алгебраическое относительно z и принимая во внимание, что $Q_2 = \tau \bar{P}_w$, найдем

$$z = \frac{C_n \left(\bar{P}_w + \tau \frac{\partial \bar{P}_w}{\partial \tau} \right) - 2(1+v\bar{P}_n)^2}{(1+2v\bar{P}_n)\bar{P}_w - \tau \frac{\partial \bar{P}_w}{\partial \tau}}, \quad (12)$$

где $v\bar{P}_n = C_n \tau / (1-\tau)$.

Рассчитанная по уравнению (12) зависимость скорости передачи цепи на полимер от $\tau / (1-\tau)$ представлена на рис. 2 (кривая 1). Как видно из рисунка, эта зависимость близка к линейной, соответствующей значению $C_n = 2,39 \cdot 10^{-3}$. Отклонения от прямолинейности лежат в пределах погрешностей экспериментальных данных и вряд ли могут трактоваться как изменение C_n с конверсией мономера. Рассчитанные значения C_n (рис. 2, кривая 2) имеют разброс относительно среднего в пределах 10 %.

Сравнение значений кинетических параметров полимеризации ВА, полученных в работе [6] и в настоящей работе

Кинетические параметры *				Литература
$(C_M)_n \cdot 10^3$	$(C_M)_w \cdot 10^3$	C_B	$C_n \cdot 10^3$	
2,40	2,43	0,66	2,36	[6]
2,37	2,44	0,624	2,38	Настоящая работа

* $(C_M)_n$ и $(C_M)_w$ соответствуют значениям C_M , полученным из данных \bar{P}_n и \bar{P}_w соответственно ($(C_M)_w = 2/\bar{P}_w|_{\tau=0}$).

Те же стадии процесса с близкими значениями кинетических параметров были получены при интерпретации рассмотренных экспериментальных данных и в работе [6] (сопоставление результатов приведено в таблице), где расчет проводился методом численного интегрирования системы дифференциальных уравнений для моментов ММР подбором значений кинетических параметров, дающих наименьшее квадратичное отклонение решения от соответствующих экспериментальных данных. Наряду с общей сложностью такого подхода (требуется достаточно совершенная ЭВМ с соответствующим математическим обеспечением) к его недостаткам следует отнести и необходимость априорно считать кинетические параметры независящими от конверсии мономера, в то время как подход [1–4] может быть применен без этого допущения. Так независимость C_v и C_m от конверсии мономера в настоящей работе следует из соответствия экспериментальных значений \bar{P}_n теоретической зависимости (5), а C_n – из прямолинейной зависимости скорости передачи цепи на полимер от $t/(1-t)$, т. е. возможности подхода [1–4] существенно шире.

Анализ экспериментальных данных [5, 6] предпринят также в работе [10]. Здесь авторы, предполагая, что ПВА имеет гребнеобразную разветвленность, получили, что согласование их теоретических представлений с экспериментальными данными достигается лишь при условии значительного изменения констант скорости химических реакций в ходе полимеризации. Это расхождение представлений о механизме полимеризации винилацетата в работе [10] с результатами исследования [6] и настоящей работы связано с тем, что в действительности ПВА имеет древообразную разветвленность.

Определение характеристик РЦВ поливинилацетата. Исходя из установленного механизма полимеризации и полученных значений кинетических параметров, можно, используя результаты работ [2, 3], перейти к описанию распределения макромолекул по числу центров ветвления. Для этого вновь обратимся к системе уравнений (10). Дифференцируя ее соответствующее число раз по s и по p , полагая $s=p=1$ и произведя преобразования, получим следующие уравнения для моментов распределения макромолекул по степеням полимеризации и числу ветвлений:

$$\frac{\partial Q_{0,1}}{\partial \tau} = \left. \frac{\partial^2 y(s, p, \tau)}{\partial p \partial \tau} \right|_{s=p=1} = v + z \quad (13)$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial Q_{1,1}}{\partial \tau} &= \left. \frac{\partial^3 y(s, p, \tau)}{\partial s \partial p \partial \tau} \right|_{s=p=1} = \\ &= \frac{v \left(1 + \frac{Q_{0,1}}{N} \right) (2 + 2v\bar{P}_n + z\bar{P}_w) + z \left(1 + \frac{Q_{1,1}}{\tau} \right) (1 + v\bar{P}_n)}{C_m + z} + v\bar{P}_n + z\bar{P}_w \end{aligned} \quad (14)$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial Q_{0,2}}{\partial \tau} &= \left. \frac{\partial^3 y(s, p, \tau)}{\partial p^2 \partial \tau} \right|_{s=p=1} = 2 \left[v \left(1 + \frac{Q_{0,1}}{N} \right) \frac{V \left(1 + \frac{Q_{0,1}}{N} \right) + z \left(1 + \frac{Q_{1,1}}{\tau} \right)}{C_m + z} + \right. \\ &\quad \left. + v \frac{Q_{0,1}}{N} + z \frac{Q_{1,1}}{\tau} \right], \end{aligned} \quad (15)$$

где $Q_{0,1} = \sum_{i=1}^{\infty} \sum_{j=1}^i j[P_{i,j}]/[M]_0$, $Q_{1,1} = \sum_{i=1}^{\infty} \sum_{j=1}^i ij[P_{i,j}]/[M]_0$, $Q_{0,2} = \sum_{i=1}^{\infty} \sum_{j=2}^i$.

$\cdot j(j-1)[P_{i,j}]/[M]_0$. Из этих уравнений можно получить достаточно простые выражения для вычисления среднего числа ветвлений, приходящихся на макромолекулу, для трех типов усреднения, исходя из первичных экспериментальных данных и значений кинетических параметров полимеризации.

Для среднечисленного числа ветвлений \bar{l}_1 — среднего числа ветвлений, приходящихся на одну макромолекулу полимера — из формулы (13) получим

$$\bar{l}_1 = \frac{Q_{0,1}}{N} = \frac{1}{N} \int_0^{\tau} (v+z) d\tau = (C_m - C_n) \bar{P}_n - 1 - C_n \frac{\bar{P}_n}{\tau} \ln(1-\tau) \quad (16)$$

Для средневесового числа ветвлений \bar{l}_2 , т. е. среднего числа ветвлений, приходящихся на одну макромолекулу при усреднении, когда каждая

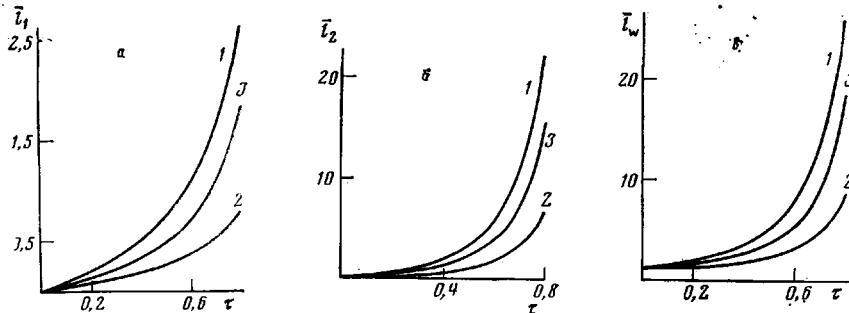


Рис. 3. Изменение суммарных и парциальных характеристик РЦВ поливинилацетата (*a*, *b* и *c* — соответственно \bar{l}_1 , \bar{l}_2 и \bar{l}_w) в ходе полимеризации: 1 — для обоих типов ветвлений; 2 — для ветвлений, образовавшихся при присоединении макрорадикалов к ненасыщенным концевым группам полимера, 3 — для ветвлений, образовавшихся при передаче цепи на полимер

макромолекула берется со статистическим весом, пропорциональным ее молекулярной массе, из уравнения (14) можно получить

$$\bar{l}_2 = \frac{Q_{1,1}}{\tau} = \frac{E(\tau)}{\tau} \int_0^{\tau} \left[1 + v\bar{P}_n + z\bar{P}_w + v(1+\bar{l}_1) \frac{2+2v\bar{P}_n+z\bar{P}_w}{C_m+z} \right] \frac{d\tau}{E(\tau)} - 1, \quad (17)$$

где $E(\tau) = \exp \left\{ \int_0^{\tau} \frac{z(1+v\bar{P}_n)}{\tau(C_m+z)} d\tau \right\}$. И выражение для среднего числа ветвлений, приходящихся на одну разветвленную макромолекулу \bar{l}_w , по типу усреднения аналогичному \bar{P}_w в ММР, будет

$$\bar{l}_w = \frac{Q_{0,2} + Q_{0,1}}{Q_{0,1}} = 1 + \frac{2\bar{P}_n}{\tau\bar{l}_1} \int_0^{\tau} \left[v\bar{l}_1 + z\bar{l}_2 + v(1+\bar{l}_1) \frac{v(1+\bar{l}_1) + z(1+\bar{l}_2)}{C_m+z} \right] d\tau \quad (18)$$

Рассчитанные по уравнениям (16)–(18) кривые изменения средних значений числа ветвлений в ходе полимеризации представлены на рис. 3. Эти данные, по-видимому, можно использовать при исследовании корреляции разветвленности ПВА с теми его физико-механическими свойствами, которые не могут быть однозначно сопоставлены со среднечисленным числом узлов ветвления.

Наряду с характеристиками РЦВ, определяемыми выражениями (16)–(18), в которых центры ветвления, образованные по механизмам (II) и (III), не различаются, можно получить соответствующие характеристики отдельно для разветвленностей типа (II) и (III). Для этого, полагая j в уравнениях (2), (8) и (9) числом ветвлений только типа (II) и произведя преобразования, аналогичные проведенными при выводе (16)–(18), получаем для средних чисел ветвлений, образовавшихся за счет присоединения макрорадикалов к ненасыщенным концевым группам полимера:

$$\bar{l}_1^* = C_m \bar{P}_n - 1 \quad (19)$$

$$\bar{l}_2^n = \frac{E(\tau)}{\tau} \int_0^\tau \left[\bar{P}_n + (1+\bar{l}_1^n) \frac{2+2v\bar{P}_n+z\bar{P}_w}{C_m+z} \right] \frac{v d\tau}{E(\tau)} \quad (20)$$

$$\bar{l}_w^n = 1 + \frac{2\bar{P}_n}{\tau \bar{l}_1^n} \int_0^\tau \left[l_1^n + (1+\bar{l}_1^n) \frac{v(1+\bar{l}_1^n)+z\bar{l}_2^n}{C_m+z} \right] v d\tau \quad (21)$$

Для средних чисел ветвлений, образовавшихся за счет передачи цепи на полимер, соответствующие выражения будут иметь вид:

$$\bar{l}_1^n = -C_n \bar{P}_n \left[1 + \frac{\ln(1-\tau)}{\tau} \right] \quad (22)$$

$$\bar{l}_2^n = \frac{E(\tau)}{\tau} \int_0^\tau \left[1 + z\bar{P}_w + v\bar{l}_1^n \frac{2+2v\bar{P}_n+z\bar{P}_w}{C_m+z} \right] \frac{d\tau}{E(\tau)} - 1 \quad (23)$$

$$\bar{l}_w^n = 1 + \frac{2\bar{P}_n}{\tau \bar{l}_1^n} \int_0^\tau v\bar{l}_1^n \frac{v\bar{l}_1^n + z(1+\bar{l}_2^n)}{C_m+z} d\tau \quad (24)$$

(надстрочные индексы в или n означают, что соответствующие характеристики относятся к разветвленности только по реакции (II) или (III), $E(\tau)$ — то же, что и в уравнении (17)).

Зависимости парциальных характеристик РЦВ от конверсии мономера, рассчитанные по уравнениям (19)–(24), представлены на рис. 3. Как видно, \bar{l}_1 и \bar{l}_2 аддитивны по отношению к разветвленности разного типа, что и следует из их определения (число ветвлений линейно входит в определяющие их суммы), в то время как \bar{l}_w не аддитивна.

В связи с тем, что (как это показано в работе [7]) число ветвлений на макромолекуле приблизительно пропорционально ее степени полимеризации, характеристики РЦВ можно использовать для оценки весовой доли разветвленного полимера. Действительно, предполагая линейную зависимость степени полимеризации разветвленной макромолекулы от числа ветвлений, из выражений, определяющих \bar{l}_2 и \bar{l}_w , можно получить

$$\frac{\bar{l}_2}{\bar{l}_w} = \frac{\sum_{i=1}^{\infty} \sum_{j=1}^i i j [P_{i,j}] \sum_{i=1}^{\infty} \sum_{j=1}^i j [P_{i,j}]}{\sum_{i=1}^{\infty} \sum_{j=1}^i j^2 [P_{i,j}] \sum_{i=1}^{\infty} \sum_{j=0}^i i [P_{i,j}]} = \frac{\alpha Q_2^* \alpha Q_1^*}{\alpha^2 Q_2^* Q_1} = \frac{Q_1^*}{Q_1}, \quad (25)$$

где α — коэффициент пропорциональности между степенью полимеризации и числом ветвлений разветвленных макромолекул; Q_1^* и Q_2^* — соответственно, 1-й и 2-й моменты ММР разветвленного полимера, Q_1 — 1-й момент ММР всего полимера.

Рассчитанные по уравнению (25) кривые изменения в ходе полимеризации весовых долей макромолекул, имеющих ветвления типа (II), (III) или обоих типов вместе, представлены на рис. 4. Как видно из рисунка, весовые доли макромолекул, содержащих разные типы ветвлений, при малых конверсиях мономера существенно различаются, но по мере полимеризации это различие уменьшается и соответствующие доли приближаются к доле всего разветвленного полимера. Т. е. по мере полимеризации доля разветвленных макромолекул, содержащих только один тип ветвления, становится мала и почти каждая разветвленная макромолекула имеет оба типа ветвлений.

Таким образом, применение подхода [1–4] к исследованию механизма разветвленной радикальной полимеризации ВА позволило не только определить кинетическую схему процесса и соотношения констант скорости

отдельных реакций, но и, в отличие от подхода [6], установить независимость отношений констант скорости образования центров ветвления к константе скорости роста цепи от конверсии мономера. Представляет известный практический интерес и вытекающая из применения подхода [1–4] возможность вычисления различных характеристик РЦВ поливинилацетата и оценки весовой доли разветвленного полимера, а также долей полимера, содержащего разные типы ветвления. Учет этих сведений о топологии разветвленного полимера позволяет провести более деталь-

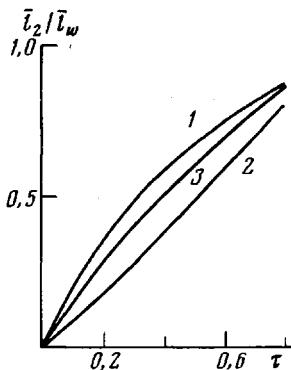


Рис. 4. Зависимость оцененных по отношению \bar{l}_2/\bar{l}_w значений весовых долей разветвленного ПВА (1) и макромолекул, имеющих ветвления типа (II) (2) или (III) (3), от конверсии мономера

ную корреляцию между его физико-механическими свойствами и условиями получения. Кроме того, как это будет показано в следующем сообщении, анализ механизма полимеризации ВА и структуры продуктов позволяет рассчитать характеристики ММР и РЦВ поливинилового спирта, получаемого омылением ПВА и являющегося одним из основных целевых продуктов промышленного производства ПВА.

ЛИТЕРАТУРА

1. Таганов Н. Г. Высокомолек. соед. А, 1981, т. 23, № 12, с. 2772.
2. Таганов Н. Г. Высокомолек. соед. А, 1982, т. 24, № 2, с. 405.
3. Таганов Н. Г. Высокомолек. соед. А, 1982, т. 24, № 7, с. 1552.
4. Таганов Н. Г. Высокомолек. соед. Б, 1983, т. 25, № 2, с. 70.
5. Graessley W. W., Mittelhauser H. M. J. Polymer Sci. A-2, 1967, v. 5, № 3, p. 431.
6. Graessley W. W., Hartung R. D., Uy W. C. J. Polymer Sci. A-2, 1969, v. 7, № 11, p. 1919.
7. Saito O., Nagasubramanian K., Graessley W. W. J. Polymer Sci. A-2, 1969, v. 7, № 11, p. 1937.
8. Багдасарьян Х. С. Теория радикальной полимеризации. М.: Наука, 1966, с. 166.
9. Stein D. J. Makromolek. Chem., 1964, B. 76, S. 170.
10. Будтов В. П., Годунова Л. И. Высокомолек. соед. Б, 1973, т. 15, № 8, с. 604.

Институт химической физики
АН СССР

Поступила в редакцию
8.VIII.1983

STUDY OF THE MECHANISM OF FORMATION AND BRANCHING OF POLYVINYL ACETATE ACCORDING THE DATA OF MOLECULAR MASS DISTRIBUTION

Taganov N. G.

S u m m a r y

Basing on literature data about the change of number- and weight-average MM of a polymer the mechanism of polymerization of vinyl acetate initiated by azo-bis-isobutyronitrile in bulk at 60° has been studied. The ratios of rate constants of chain transfer to monomer and polymer and of the reaction of addition of macroradicals to unsaturated end groups of the polymer to the rate constant of chain propagation were determined. The parameters of distributions of PVA macromolecules according to the number of centres of branching of various nature and their change during polymerization were calculated. The mass fractions of the branched polymer for various conversions were evaluated.