

2. Գ. Սայադյան և Կ. Ս. Բուդարյան

ՊՈԼԻՎԻՆԻԼՖՈՐՄԱԼԷԹԻԼՍԻ ՍՏԱՑՈՒՄԸ
ՊՈԼԻՎԻՆԻԼԱՑԵՏԱՏԻ ՋՐԱՅԻՆ ԴԻՍՊԵՐՍԻԱՅԻՑ

III: Պոլիվինիլային սպիրտի հաջորդական ացետալացումը
մրջնալոգնիդով և քաղցրասալոգնիդով, նուր քաղցրասալոգնիդային միջավայրում

Ներկա ուսումնասիրության նպատակն է բացահայտել խառը ացետալների, մասնավորապես պոլիվինիլֆորմալեթիլային, ստացման պրոցեսի օրինաչափությունները այն միջավայրում, որը ստացվում է պոլիվինիլացետատի ջրային զիսպերսիան հիդրոլիզի ենթարկելիս [1, 2]: Ներկա հետազոտության համար հետաքրքրություն են ներկայացնում այն աշխատանքները, որոնցում ուսումնասիրված են պոլիվինիլալկոհոլի ացետալացումը քաղախաթթվի (ալկիլ հեղա՝ նոբ քաղախաթթվի) միջավայրում: Որքանով մեղ հաջողից պարզել, ալկոլիային աշխատությունների թիվը խիստ սահմանափակ է, իսկ աշխատություններն էլ նվերված են ոչ խառը ացետալների ստացմանը: Այդ կարգի աշխատություններից մեկում [3] ազվում է, որ քաղախաթթվի միջավայրում պոլիվինիլալկոհոլի ացետալացումը մրջնալոգնիդով ալկիլ արագ է ընթանում և կարելի է հասնել փոխաբինումս ալկիլ մեծ աստիճանի, բայց ջրային միջավայրում (95° -անոց քաղախաթթվում 60°C -ում երեք ժամվա ընթացքում հիդրօքսիլային խմբերի փոխաբինումը մեթիլալային խմբերով հասնում է $74,5^{\circ}/_{\circ}$):

Մի այլ աշխատանքում [4] պոլիվինիլային սպիրտը լուծվել է $62^{\circ}/_{\circ}$ -անոց քաղախաթթվի մեղ, ապա ալկեղացվել են ծծմբական թթու և սառցային քաղախաթթու մինչև վերջինի խտությունը լուծույթում $75^{\circ}/_{\circ}$ -ի հասնելը և ապա 80°C -ում կատարվել է ացետալացումը մրջնալոգնիդով: Առաջացած պոլիվինիլֆորմալն անջատվել է նստեցմամբ՝ լուծույթը ջրով նստացնելով: Նույն հեղինակն ուսումնասիրել է պոլիվինիլային սպիրտի ացետալացումը կարագալոգնիդով քաղախաթթվի միջավայրում, քաղախաթթվի խտությունը փոփոխելով $5-70^{\circ}/_{\circ}$ սահմաններում:

Նկատված է, որ քաղախաթթվի խտության աճման հետ մեծանում է ռեակցիայի արագությունը, առանձնապես՝ քաղախաթթվի խտության $5-10^{\circ}/_{\circ}$ -ի սահմաններում, որից հետո արագությունը մեծանում է փոքր չափերով: Մյուս կողմից, քաղախաթթվի խտության աճմանը զուգընթաց նկատվում է դոյացած պոլիվինիլացետալում քաղախաթթվային խմբերի աճ: Այսպես, $10^{\circ}/_{\circ}$ -անոց քաղախաթթվի դործագրության դեպքում ացետիլային խմբերի պարունակությունը պոլիվինիլացետալում կազմել է մոտ $4^{\circ}/_{\circ}$, մինչդեռ $70^{\circ}/_{\circ}$ -անոց քաղախաթթվի դործագրության դեպքում այն կազմել է մոտ $10^{\circ}/_{\circ}$: Լուծույթում քաղախաթթվի մեծ խտության դեպքում հավանաբար աեղի է ունենում պոլիվինիլային սպիրտի էսթերացումը:

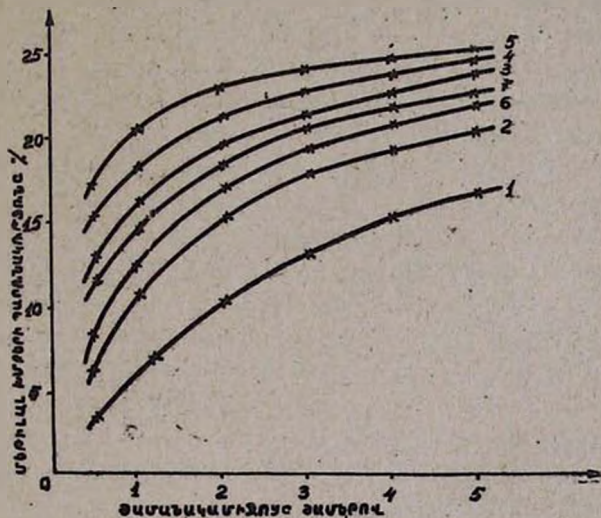
ՓՈՐՁՆԱԿԱՆ ՄԱՍ

Մրջնալոգնիդով և քաղախալոգնիդով պոլիվինիլային սպիրտի հաջորդական ացետալացումը կատարվել է հետադարձ սառնարան և խառնիչ միացրած եռաուրուսանի մեկ լիտրանոց կոլբալում, պոլիվինիլացետատի ջրային զիսպերսիայի հիդրոլիզով ստացված լուծույթում (հիդրոլիզատում), որում պոլիվինիլային սպիրտի պարունակությունը եղել է $7,5-8,5^{\circ}/_{\circ}$: Լուծույթը պարունակել է նաև $7-8^{\circ}/_{\circ}$ քաղախաթթու, $1,5^{\circ}/_{\circ}$ աղաթթու, իսկ առանձին դեպքերում՝ նաև փոքր քանակությամբ ($0,2-0,3^{\circ}/_{\circ}$) նատրիումի պերքլորատ, նատրիումի մետաքսուլֆիտ կամ բիսուլֆիտ:

Ամեն կես կամ մեկ ժամը մեկ վերցրվել է պոլիմերի նմուշ և նրանում քիմիական անալիզի միջոցով որոշվել մեթիլալալին խմբերի պարունակությունը, ինչպես նաև պոլլարազրաֆիական անալիզի օգնությամբ մեթիլալալին և էթիլալալին խմբերի պարունակությունը:

Դոլուլթյուն ունեցող պետական ստանդարտի համաձայն ապրանքային պոլիվինիլֆորմալէթիլալի (վինիֆլեքսի) 10%-անոց լուծույթը պետք է ունենա 20—60 վայրկյան մածուցիկություն (ըստ ВЗ-1 տիպի մածուցիկաչափի): Նախնական փորձերի միջոցով պարզվել է, որ ալդպիսի մածուցիկության վինիֆլեքս ստանալու համար էմուլսիոն եղանակով ստացված պոլիվինիլացետատի (10%-անոց լուծույթի) մածուցիկությունը պետք է լինի 12 ± 1 սպ. սահմաններում (որը համապատասխանում է մոտավորապես 500—650 պոլիմերացման աստիճանին): Այդ պատճառով մեր փորձերում գլխավորապես օգտագործվել է ալդ մածուցիկության պոլիվինիլացետատ:

Ջերմաստիճանի ազդեցությունը պոլիվինիլֆորմալի գոյացման արագության վրա: Հիդրոլիզատում պոլիվինիլալին սպիրտի ացետալացումը մրջնակ-դեհիդրոլ կատարվել է $40-60^\circ\text{C}$ -ի սահմաններում, մրջնակդեհիդրի և պոլիվինիլսպիրտի հաստատուն մոլային 0,35 մոլ/մոլ հարաբերության պայմաններում:



Նկ. 1. Ջերմաստիճանի ազդեցությունը պոլիվինիլալին սպիրտի ացետալացման արագության և խորության վրա: 1— 40° -ում, 2— 45° -ում, 3— 50° -ում, 4— 55° -ում, 5— 60° -ում, 6— 50° -ում, բացախաթթվի բացակայության պայմաններում, 7— 55° -ում, քաղախաթթվի բացակայության պայմաններում:

Պոլիվինիլալին սպիրտի ացետալացման պրոցեսի արագության վրա քաղախաթթվի ազդեցությունը պարզելու համար փորձեր են կատարվել նաև քաղախաթթվի բացակայության պայմաններում, 50° և 55° -ում: Վերջին փորձերում օգտագործված պոլիվինիլալին սպիրտն ստացվել է 9 սպ. մածուցիկության, պոլիվինիլացետատը մեթանոլային լուծույթում հիմնային ալկահոլիդի ենթարկելով:

Բոլոր փորձերի արդյունքները բերված են 1 նկարում: Ինչպես երևում

է բերված տվյալներին, ջերմաստիճանի աճման հետ մեծանում է ացետալացման ռեակցիայի արագությունը՝ առավել մեծ չափով պրոցեսի սկզբում, աստիճանաբար նվազելով ժամանակի ընթացքում: Այսպես, եթե մեկ ժամից հետո 60 և 50° ստացված պոլիմերներում մեթիլալալին խմբերի պարունակությունը տարբերությունը կազմել է 50%, ապա 3 ժամից հետո ալն եղել է միայն 2,50%, ինչպես և պետք էր սպասել, ացետալացման պրոցեսի արագությունը հաստատուն ջերմաստիճանում ժամանակի ընթացքում խիստ նվազում է (շնորհիվ լուծույթում մրջնալեհիդրի կոնցենտրացիայի և պոլիմերիչային սպիրտում ազատ հիդրօքսիլալին խմբերի պարունակության նվազման): Այսպես, 55°-ում տաքին մեկ ժամում մեթիլալալին խմբերի աճը կազմել է 180%, երկրորդ ժամում 4,5, իսկ երրորդ ժամում՝ միայն 2,50%: Սակայն, ացետալացման պրոցեսի արագության անկման վրա առավել մեծ չափով ազդում է մասնակիորեն ացետալացված պոլիմերիչային սպիրտի անջատումը լուծույթից և հետերոգեն միջավայրի գոյացումը: Մեր փորձերի պայմաններում պոլիմերի անջատումը տեղի է ունեցել, երբ մեթիլալալին խմբերի պարունակությունը հասել է մոտավորապես 15—180%-ի: Որքան մեծ է պոլիմերի մոլեկուլային կշիռը, այնքան մեթիլալալին խմբերի ավելի փոքր պարունակության դեպքում տեղի է ունենում պինդ ֆազի գոյացում:

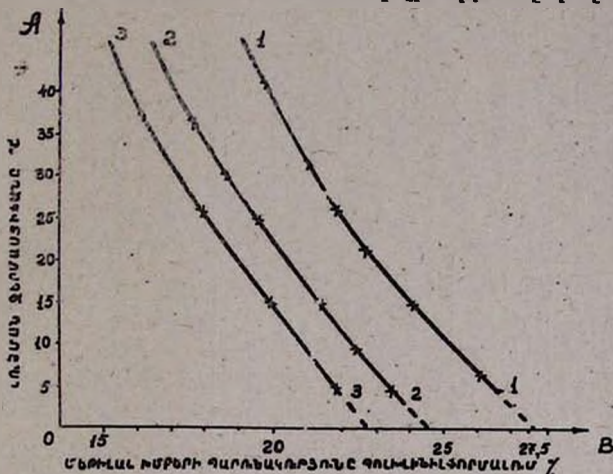
Կատարված փորձերի արդյունքներինց երևում է նաև քացախաթթվի նկատելի ազդեցությունը ացետալացման արագության և խորության վրա: Այսպես, եթե քացախաթթվի քացախալուծության պայմաններում 55°-ում երկու ժամից հետո մեթիլալալին խմբերի պարունակությունը պոլիմերում եղել է մոտավորապես 180%, իսկ 5 ժամից հետո՝ 22,30%, ապա քացախաթթվի ներկալուծվածք ալն համապատասխանաբար եղել է 220% և 240%:

Մրջնալեհիդրով մասնակի ացետալացված պոլիմերիչային սպիրտի լուծելիությունը ռեակցիոն միջավայրում: Պոլիմերիֆորմալէթիլալի ստացման պրոցեսում խիստ կարևոր նշանակություն ունի մրջնալեհիդրով մասնակի ացետալացված պոլիմերիչային սպիրտի լուծելիությունը ռեակցիոն միջավայրում: Որպեսզի հնարավոր լինի կատարել քացախալեհիդրով հետագա ացետալացումը, անհրաժեշտ է, որ գոյացած պոլիմերիֆորմալը սառեցման պայմաններում լուծվի ռեակցիոն խառնուրդում. հակառակ դեպքում ացետալացումը տեղի է ունենում միայն պոլիմերի մակերեսին, որը հանգեցնում է ոչ պիտանի պոլիմերիֆորմալէթիլալի գոյացման: Առհասարակ ռեակցիոն խառնուրդում մրջնալեհիդրով մասնակիորեն ացետալացված պոլիմերիսպիրտի լուծելիությունը կախված է ջերմաստիճանից, պոլիմերի մոլեկուլային կշռից և նրանում մեթիլալալին խմբերի պարունակությունից: Այդ կապակցությունը բացահայտելու նպատակով ուսումնասիրել ենք պոլիմերացման 3 տարբեր աստիճանի (580, 1100, 410) պոլիմերիչային սպիրտի ացետալացումը մրջնալեհիդրով: Առաջին երկու պոլիմերների ացետալացումը կատարվել է հիդրոլիզատում, իսկ վերջինին՝ ջրալին լուծույթում: Բոլոր փորձերը կատարվել են 55°-ում, 1,50%-անոց աղաթթվի ներկալուծվածք, լուրաքանչլուր մեկ մոլ պոլիմերիչային սպիրտին տրվել է 0,35 մոլ ֆորմալդեհիդ:

Յուրաքանչյուր տիպի պոլիմերի համար կատարվել է 6 փորձ, որոնք ըստ ացետալացման ժամանակի տարբերվել են 1/2-ական ժամով, սկսվելով առաջին 2,5 ժամից հետո: Ացետալացման ընդհանուր տևողությունը եղել է 5 ժամ: Սահմանված տևողությունը լրանալուց հետո ռեակցիոն խառնուրդը

սառնցվել է և որոշվել է ալին ջերմաստիճանը, որի պայմաններում գոլացած պոլիվինիլֆորմալը լրիվ լուծվել է, առաջացնելով հոմոգեն լուծույթ. ապա լուծույթից նստեցվել է պոլիմերը և նրանում որոշվել է մեթիլալային խմբերի պարունակությունը: Փորձերի արդյունքները բերված են 2 նկարում:

Ինչպես երևում է փորձի արդյունքներից, պոլիվինիլալին սպիրտում մեթիլալային խմբերի աճման հետ միասին նրա լուծելիությունը ռեակցիոն խառնուրդում նվազում է: Այսպես, 22,50% մեթիլալային խմբերի պարունակության դեպքում (կոր 1—1) պոլիմերը լուծվել է 20°-ում, իսկ 250% պարունակության դեպքում՝ 10°-ում: Ռեակցիոն միջավայրում պոլիվինիլֆորմալի լուծելիությունը նվազում է նաև պոլիմերի մոլեկուլային կշռի աճ-



Նկ. 2. Մըջնալիզիդով մասնակիորեն ացետալացված պոլիվինիլալին սպիրտում մեթիլալային խմբերի պարունակության ազդեցությունը պոլիմերի լուծման ջերմաստիճանի վրա: Պոլիվինիլացետալի պոլիմերացման աստիճանը՝ 1—1 580, 2—2 1100, 3—3 410 (քաղախաթթվի բացակայության պայմաններում):

ման հետևանքով: Այսպես, 15°-ում լուծված պոլիվինիլֆորմալը պարունակել է 240% մեթիլալային խմբեր, երբ նրա պոլիմերացման աստիճանը եղել է 580, մինչդեռ նույն ջերմաստիճանում լուծված 1100 պոլիմերացման աստիճանի պոլիվինիլֆորմալը՝ պարունակել է միայն 21,50% մեթիլալային խմբեր:

Պոլիվինիլֆորմալի լուծելիության վրա ավելի մեծ չափով ազդում է ռեակցիոն միջավայրում քաղախաթթվի առկայությունը: Այսպես, 25,50% մեթիլալային խմբեր պարունակող պոլիվինիլֆորմալը ռեակցիոն միջավայրում լուծվել է 6°-ում (կոր 1—1), մինչդեռ քաղախաթթվի քաղախաթթվային դեպքում (կոր 3—3) այդ նույն ջերմաստիճանում լուծված պոլիվինիլֆորմալը պարունակել է 21,70% մեթիլալային խմբեր, թեև այս դեպքում պոլիմերի մոլեկուլային կշիռը ավելի փոքր է եղել: Այսպիսով, քաղախաթթվի առկայությունը հիդրոլիզատում հնարավորություն է ստեղծում ստանալ մեթիլալային խմբերի ավելի մեծ պարունակությամբ պոլիվինիլֆորմալ (հետևաբար և պոլիվինիլֆորմալի էթիլալ):

Պոլիվինիլալին սպիրտի ացետալացման խորության և նրա լուծելիության վրա քաղախաթթվի կոնցենտրացիայի ազդեցությունը պարզեցու-

համար կատարվել են նաև մի քանի փորձեր, լուծույթում ունենալով քացախաթթվի ավելի բարձր կոնցենտրացիաներ՝ 12,5, 15, 20 և 25⁰/₀: Այդ նպատակով վերը բերված բաղադրության հիդրոլիզատին ավելացվել է քացախաթթու, հասցնելով նրա կոնցենտրացիան սահմանված մեծության և ախուհետև այդ միջավայրում կատարվել է ացետալացումը մրջնալիզհիդրոլ, հաստատուն ջերմաստիճանում, որից հետո կատարվել է սառեցում, որոշվել է ռեակցիոն միջավայրում պոլիմերի լուծվելու ջերմաստիճանը, իսկ վերցրված պոլիմերի նմուշում՝ մեթիլալային խմբերի պարունակությունը: Այս փորձերում ֆորմալդեհիդի և պոլիվինիլալիտի մոլալին հարաբերությունը եղել է 0,4 մոլ/մոլ: Փորձերի արդյունքները բերված են 1 աղյուսակում:

Աղյուսակ I

Քացախաթթվի խտությունը % -ով	Ացետալացման ջերմաստիճանը °C	Փորձի տևողու- թյունը Ժամե- րով	Ֆորմալդեհիդի և պոլիվինիլ- ային սպիրտի մոլ-հարաբե- րությունը մոլ/մոլ	Պոլիմերի ֆոր- մայի լուծվելու ջերմաստի- ճանը °C	Մեթիլալային խմբերի պար- ունակու- թյունը % -ով
12,5	53	5	0,4	8	27,5
15	53	5	0,4	7	28,0
20	53	5	0,4	8	28,2
25	53	5	0,4	6	28,3

Ինչպես երևում է բերված տվյալներից, ռեակցիոն միջավայրում քացախաթթվի խտության աճման հետ աճում է ացետալացման խտությունը, սակայն այն տեղի է ունենում թթվի մինչև 15⁰/₀ խտության սահմաններում:

Նաաբիումի պեքքլորատի և բիսուլֆիտի ազդեցությունը պոլիվինիլսպիրտի ացետալացման արագության և խորության վրա: Նախորդ հաղորդումներում [1, 2] ասված էր, որ պոլիվինիլացետատի ջրային դիսպերսիայի հիդրոլիզի պրոցեսում ոչ մեծ քանակով նատրիումի պեքքլորատի առկայությունն զգալի չափով արագացնում է այդ պրոցեսը, իսկ նատրիումի մետաբիսուլֆիտի կամ բիսուլֆիտի ներկայությունը թույլ է տալիս ստանալ անգույն հիդրոլիզատ, որից ստացված պոլիվինիլային սպիրտը և նրա ածանցյալները աչքի են ընկնում ավելի լավ որակով: Այդ տեսակետից հետաքրքրություն է ներկայացնում թե հիդրոլիզատում այդ նյութերի առկայությունն ինչպե՞ս է անդրադառնում պոլիվինիլալիտի ացետալացման արագության և խորության վրա:

Այդ պարզելու նպատակով պոլիվինիլացետատային էմուլսիան որում պոլիմերի միջին մոլեկուլային կշիռը եղել է 47500, ենթարկվել է հիդրոլիզի 85°-ում, երեք տարբեր պայմաններում՝ ա) միայն 1,5⁰/₀ աղաթթվի, բ) 1,5⁰/₀ աղաթթվի և 0,2⁰/₀ նատրիումի պեքքլորատի և գ) 1,5⁰/₀ աղաթթվի ու 0,3⁰/₀ բիսուլֆիտի ներկայությամբ:

Ստացված հիդրոլիզատները (պոլիվինիլալիտի պարունակությունը 7,6⁰/₀, քացախաթթվինը՝ 7,4⁰/₀) 55°-ում ենթարկվել են մրջնալիզհիդրոլ ացետալացման 4,5 Ժամում, 0,35 մոլ/մոլ հարաբերությամբ: Փորձերի արդյունքները բերված են 2 աղյուսակում:

Հիդրոլիզի պայմանները	Մեթիլալին խմբերի պարունակությունը % -ով փորձերի տարբեր տեղություն պայմաններում					
	1 ժամ	2 ժամ	3 ժամ	3,5 ժամ	4 ժամ	4,5 ժամ
1,5°/o աղաթթվի ներկայությամբ	17,2	20,5	22,5	23,4	24,0	24,5
1,5°/o աղաթթվի և 0,2°/o պերֆորատի ներկայությամբ	18,8	21,9	23,7	24,1	24,5	24,8
1,5°/o աղաթթվի և 0,3°/o բիսուլֆիտի ներկայությամբ	16,3	19,3	22,1	23,0	23,7	24,1

Բերված տվյալներից երևում է, որ հիդրոլիզատում նատրիումի պերքլորատի առկայությունը նկատելիորեն արագացնում է ացետալացման պրոցեսը, իսկ բիսուլֆիտի ներկայությունն այն մասամբ դանդաղեցնում է: Երկու դեպքում էլ ալդ աղդեցությունները հատկապես զգալի են պրոցեսի սկզբնական շրջանում: Սահմանված ժամկետի վերջում ստացված պոլիվինիլֆորմալում մեթիլալին խմբերի բաղադրությունը քիչ չափով է տարբերվում: Պետք է ենթադրել, որ ռեակցիոն միջավայրում նատրիումի պերքլորատը և բիսուլֆիտը վերածվում են համապատասխան թթուների (HClO_3 , H_2SO_3), որի հետևանքով HCl -ի կոնցենտրացիան մասամբ նվազում է, և քանի որ HClO_4 -ի դիսոցման աստիճանն ավելի մեծ է, քան HCl -ինը, իսկ H_2SO_3 -ինը՝ ավելի փոքր, ապա առաջին դեպքում ացետալացման ռեակցիայի արագությունը պետք է արժի, իսկ երկրորդ դեպքում՝ նվազի: Ացետալացման պրոցեսի տեղությունը սահմանելիս հալանաբար ալդ պետք է ի նկատի առնվի: Բերված փորձերի պայմաններում, ըստ երևույթին, միայն 1,5°/o աղաթթվի ներկայությամբ ալդ տեղությունը պետք է լինի 4—4,5 ժամ, նատրիումի պերքլորատի ներկայությամբ՝ 3,5—4 ժամ, իսկ բիսուլֆիտի ներկայությամբ՝ 4,5—5 ժամ:

Պոլիվինիլֆորմալի ացետալացումը քաղցածրագինգով: Այս շարքի փորձերը կատարվել են երկու տարբեր քանակությամբ մեթիլալին խմբեր պարունակող պոլիվինիլֆորմալի հետ, ընդ որում նրանց ելանյութ պոլիմերի (պոլիվինիլացետատի) մածուցիկությունները եղել են նույնը (15,2 սպ.): Երկու նմուշների համար էլ ացետալացման միջավայրը հիդրոլիզատը պարունակել է 8,0°/o պոլիվինիլալին սպիրտ, 7,9°/o քացախաթթու, 1,5°/o աղաթթու, քացախալդեհիդ տրվել է պոլիվինիլալին սպիրտի նկատմամբ 0,9 մոլային հարաբերությամբ: Նմուշներից մեկում մեթիլալին խմբերի պարունակությունը եղել է 20,2°/o, մյուսում՝ 24,7°/o: Ացետալացումը կատարվել է հետևյալ պայմաններում. 5—8°-ի սահմաններում՝ 1 ժամ, 10—12°-ում՝ 1 ժամ, 20°-ում՝ 2 ժամ, 30°-ում՝ 1 ժամ և 40°-ում՝ 1 ժամ տեղությամբ: Փորձերի ընթացքում ժամանակ առ ժամանակ վերցրվել է պոլիմերի նմուշ, այն լվացվել է մինչև թթվի լրիվ հեռանալը, չորացվել է և նրանում պոլյարոգրաֆիական անալիզի միջոցով որոշվել է էթիլալին խմբերի պարունակությունը:

Փորձերի արդյունքները բերված են 3 նկարում:

Ինչպես երևում է նկարից, ացետալացման սկզբնական շրջանում (ալսինքն հոմոգեն միջավայրում) պրոցեսն ընթանում է բավականաչափ մեծ արագությամբ: Այսպես, առաջին մեկ ժամում էթիլալին խմբերի պարու-

նակութիւնը պոլիմերի նմուշներից մեկում եղել է $14,20\%$, մյուսում՝ $10,20\%$, մինչդեռ մնացած 5 ժամում նրանց պարունակութիւնն աճել է առաջին ղեպքում 60% -ով, երկրորդ ղեպքում՝ $6,50\%$ -ով, այսինքն, հետերոգեն միջավայրի գոյացումից հետո ացետալացման արագութիւնը խիստ նվազել է, չնայած որ այդ շրջանում պրոցեսը կատարվել է ավելի բարձր ջերմաստիճանում և քացախալոգնիդի մեծ ավելցուկի պայմաններում: Հետերոգեն շրջանում ացետալացման պրոցեսի դանդաղացումը պետք է քացատորել նաև պոլիմերում ակտիվ հիւրօքսիլային խմբերի պակասելով:

Ինչպես և պետք էր սպասել, էթիլալային խմբերի պարունակութիւնն առավել մեծ է քան նմուշում, որում մեթիլալային խմբերի պարունակութիւնը փոքր է եղել: Այսպես, պրոցեսի վերջում առաջին նմուշում էթիլալային խմբերի պարունակութիւնը եղել է $20,20\%$, մյուսում՝ $16,70\%$: Նկատվում է նաև, որ ան-



Նկ. 3. Պոլիմերի ֆորմալի ացետալացումը քացախալոգնիդով: Մեթիլալային խմբերի «կզբնական» պարունակութիւնը՝ 1— $20,20\%$, 2— $24,70\%$:

կախ սկզբնական պոլիմերում մեթիլալային խմբերի պարունակութիւնից, վերջնական պրոդուկտներում ացետալային խմբերի պարունակութիւնը համարյա նույնն է՝ առաջին նմուշում $20,20\% + 18,30\% = 38,50\%$, իսկ երկրորդում՝ $16,70\% + 22,10\% = 38,80\%$: Այստեղ $18,30\%$ և $22,10\%$ -ը նմուշներում պոլլարոգրաֆիական անալիզով որոշված ացետալացման պրոցեսի վերջում մեթիլալային խմբերի պարունակութիւններն են: Դա նշանակում է, որ առաջին ղեպքում պոլիմինիլային սպիրտի հիդրօքսիլային խմբերի $77,80\%$ -ը փոխարինված է ացետալային խմբերով, իսկ երկրորդ ղեպքում՝ $78,40\%$ -ը: Ինչպես հայտնի է [5], տեսականորեն հնարավոր է ացետալային խմբերով փոխարինել պոլիմինիլային սպիրտի հիդրօքսիլային խմբերի ոչ ավելի քան $86,470\%$ -ը: Ուշակովը [6] նշում է, որ հոմոգեն միջավայրում հաջողվում է հասնել մինչև $90-95\%$ փոխարինման: Մյուս կողմից հայտնի է, որ հետերոգեն միջավայրում հիդրօքսիլային խմբերի փոխարինումը $80-82\%$ -ից չի անցնում: Փոփոխելով փորձերի պայմանները (ջերմաստիճանը, տեղութիւնը, քացախալոգնիդի քանակը) մեզ չհաջողվեց ստանալ պոլիմինիլֆորմալէթիլալ, որում հիդրօքսիլային խմբերի փոխարինումը անցներ 80% -ից: Դրա հետ մեկտեղ նկատվում է, որ առանձին ղեպքերում, պոլիմինիլային սպիրտի հիդրօքսիլային խմբերի միայն $74-75\%$ -ն է փոխարինվում ացետալային խմբերով: Մի քանի ստուգողական փորձերի միջոցով պարզվել է, որ այդ տեղի է ունենում ավելի ղեպքերում, երբ պոլիմերի պոլիմերացման աստիճանն ավելի մեծ է լինում (1000 և ավելի) և երբ պոլիմինիլֆորմալէթիլալի մասնիկները խոշոր են ստացվում: Մյուս կողմից, ացետալացման երկրորդ շրջանում գոյացած պոլիմինիլֆորմալէթիլալի մասնիկների մեծութիւնը կախված է պոլիմինիլային սպիրտի մոլեկուլային կշռից, նրա կոնցենտրացիայից

լուծույթում, մեթիլալալին խմբերի պարունակությունից և ացետալացման շրջանի ջերմաստիճանից:

Որպես կանոն, պոլիմերի մոլեկուլալին կշռի և նրանում մեթիլալալին խմբերի պարունակության աճը, ինչպես նաև ռեակցիոն միջավայրում պոլիվինիլֆորմալի կոնցենտրացիայի և ացետալացման ջերմաստիճանի նվազումը հանգեցնում է ավելի մանրահատիկ պոլիվինիլֆորմալեթիլալի գոյացման: Ինչպես ասված է վերը, պոլիվինիլֆորմալեթիլալի ստացման համար երաշխավորվում է $12 - 15 \pm 1$ սպ. մածուցիկության պոլիվինիլացետատ: Միաժամանակ ցուլց է տրված, որ ալդայիսի պոլիմերից ստացված պոլիվինիլսպիրտում մրջնալոբնիդով ացետալացման միջոցով մեթիլալալին խմբերի պարունակությունը կարելի է հասցնել մինչև $24 - 25\%$ -ի: Այս պայմաններում մանրահատիկ պոլիվինիլֆորմալեթիլալ ստանալու համար նպատակահարմար է ացետալացումը քացախալոբնիդով կատարել սկզբում $5 - 8^\circ$ -ի սահմաններում 1 ժամից ոչ պակաս տևողությամբ, լուծույթում ունենալով $7,5\% \pm 0,5\%$ պոլիվինիլֆորմալ:

ԵԶՐԱԿԱՑՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐ

1. Նոսր քացախաթթվի միջավայրում (հիդրոլիզատում) մրջնալոբնիդով պոլիվինիլալին սպիրտի ացետալացումն ընթանում է ավելի մեծ արագությամբ և լոբում է գոյացած պոլիվինիլֆորմալում մեթիլալալին խմբերի ավելի մեծ պարունակության (ավելի քան 25%), շնորհիվ տվյալ միջավայրում վերջինիս ավելի լավ լուծելիություն: Ացետալացումը նպատակահարմար է կատարել $4 - 5$ ժամում $50 - 55^\circ$ մրջնալոբնիդի և պոլիվինիլսպիրտի $1:0,35$ մոլմոլ հարաբերության պայմաններում:

2. Պոլիվինիլֆորմալեթիլալում էթիլալալին խմբերի պարունակությունը կախված է պոլիվինիլֆորմալում մեթիլալալին խմբերի սկզբնական պարունակությունից. այն նվազում է վերջինիս աճմանը զուգընթաց:

Քացախաթթվի խտությունը ռեակցիոն միջավայրում $12 - 15\%$ -ի հասցնելու միջոցով կարելի է մեթիլալալին խմբերի պարունակությունը պոլիվինիլֆորմալում հասցնել մինչև $27 - 28\%$ -ը:

3. Ացետալացման միջավայրում ոչ մեծ քանակով քլորաթթվի աղերի ներկալությունը նկատելիորեն արագացնում է ացետալացման պրոցեսը, իսկ նատրիումի քիսուլֆիտի ներկալությունը այն մասամբ դանդաղեցնում է:

4. Հիդրոլիզատի միջավայրում մրջնալոբնիդով և քացախալոբնիդով պոլիվինիլալին սպիրտի հաջորդական ացետալացմամբ կարելի է հասնել հիդրոքսիլալին խմբերի $78 - 80\%$ փոխարինման:

5. Հիդրոլիզատում քացախալոբնիդով պոլիվինիլֆորմալի ացետալացումը նպատակահարմար է կատարել պոլիմերի $7,5\% \pm 0,5\%$ պարունակության լուծույթում, քացախալոբնիդի և պոլիմերի հարաբերությունն ունենալով $0,8 - 0,9$ մոլմոլ, միջավայրի ջերմաստիճանն առաջին ժամվա ընթացքում պահպանելով $5 - 8^\circ$ -ի սահմաններում:

Երևանի Կ. Մարքոսի անվան
պոլիտեխնիկական ինստիտուտ

А. Г. Саядян, К. С. Кочарян

Получение поливинилформальэтилаля из водной дисперсии поливинилацетата

III. Последовательное ацеталирование поливинилового спирта
формальдегидом и ацетальдегидом в среде разбавленной уксусной кислоты

Р е з ю м е

Ацеталирование поливинилового спирта формальдегидом и ацетальдегидом изучалось в среде, содержащей 7,5—8,5% поливинилового спирта, 1,5% соляной кислоты и 7—8% уксусной кислоты, образующейся при гидролизе 13—14%-ной водной дисперсии поливинилацетата. В нескольких опытах реакционная среда содержала также 0,2—0,3% перхлората натрия или метабисульфита (бисульфита) натрия, из которых первый добавляется при гидролизе для ускорения процесса, а второй—для обесцвечивания гидролизата. Степень полимеризации исходного поливинилацетата за редким исключением составляла 500—650. Проведены также контрольные опыты в отсутствие уксусной кислоты. Во всех опытах отношение формальдегида и поливинилового спирта равнялось 0,35 моль/моль, а ацетальдегида—0,9 моль/моль. Проверено также влияние концентрации уксусной кислоты в реакционной среде на глубину ацеталирования. Содержание метилальных и этилальных групп в поливинилформальэтилале определялось полярографическим анализом. Установлено, что ацеталирование поливинилового спирта формальдегидом в исследуемой среде протекает с относительно большой скоростью и приводит к образованию поливинилформала с повышенным содержанием метилальных групп (выше 25%) благодаря повышению растворимости поливинилформала в данной среде. Увеличением концентрации уксусной кислоты до 12—15% содержание метилальных групп в поливинилформале можно довести до 28%. Наличие в реакционной среде перхлората натрия заметно ускоряет процесс ацеталирования, а бисульфита натрия—несколько замедляет его. Рекомендуется ацеталирование поливинилового спирта в гидролизате вести при 50—55° в течение 4—5 часов при соотношении формальдегида и поливинилового спирта 1:0,35 моль/моль.

Ацеталированием поливинилформала ацетальдегидом в среде разбавленной уксусной кислоты (гидролизата) можно достичь 78—80%-ного замещения гидроксильных групп; при этом содержание этилальных групп в поливинилформальэтилале тем меньше, чем больше содержание метилальных групп в поливинилформале.

С целью получения мелкозернистого поливинилформальэтилаля целесообразно вторую стадию ацеталирования вести при $7,5 \pm 0,5\%$ -ном содержании полимера в растворе при следующем температурном режиме: в течение первого часа ацеталирования при 5—8° в течение

второго—при 10–12°, с последующим повышением температуры за каждый час до 8–10°, с доведением ее до 45°. При этом соотношение ацетальдегида и поливинилового спирта должно составлять не менее 0,8 моль/моль.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. А. Г. Саядян, Ш. А. Канкянян, К. С. Кочарян, А. А. Айвазян, Научно-техн. сборник Госкомитета по координации при Совете Министров АрмССР (хим. технология) 1, 4 (1962).
2. А. Г. Саядян, К. С. Кочарян, Ж. А. Казирян, А. Г. Азизян, Изв. АН АрмССР, ХН 17, (1964).
3. *Jamada Kato*, Chemical High Polymers 8, 263 (1949).
4. *Platzer*, Modern Plastics 28, 142 (1951)
5. *Flory*, J. Am. Chem. Soc. 61, 1518 (1939).
6. С. Н. Ушаков, Поливиниловый спирт и его производные. 1. АН СССР, Москва, 1960, 340.