ՀԱՅԿԱԿԱՆ ՔԻՄԻԱԿԱՆ ԱՄՍԱԳԻՐ
АРМЯНСКИЙ ХИМИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ
XIX, № 5, 1966

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ

УДК 547.361.2+661.731.9+66.095.262.3

Влияние некоторых примесей на эмульсионную полимеризацию винилацетата

А. Е. Акопян, М. Б. Ордян, Г. М. Беляева и М. А. Маркосян

Введение в систему эмульсионной полимеризации винилацетата альдегидов алифатического и ароматического рядов (масляный альдегид и бензальдегид) приводит к снижению скорости полимеризации и уменьшению молекулярного веса получаемого полимера. Наличие 1—1,5% бензола в винилацетате незначительно влияет на процесс полимеризации, наличие же указанного количества пара-ксилола приводит к уменьшению как скорости полимеризации, так и молекулярного веса поливинилацетата.

Установлено, что ацетальдегид является лишь переносчиком цепи, а кротоновый альдегид оказывает ингибирующее действие на полимеризацию.

Ранее при участии одного из нас было разработано несколько систем для эмульсионной полимеризации [1—4].

Одна из этих систем состоит из воды, винилацетата, поливинилового спирта, бикарбоната натрия и персульфата аммония. Эта система дает поливинилацетат, пригодный для получения из него поливинилового спирта, применяющегося как эмульгатор и как продукт для получения ацеталей. Вторая система для эмульсионной полимеризации винилацетата отличается от первой системы тем, что бикарбонат натрия заменяется примерно эквивалентным количеством уксусной кислоты. Эта система дает более высокомолекулярный поливинилацетат и, следовательно, высокомолекулярный поливиниловый спирт, который используется для получения синтетического волокна „Еранит".

Хроматографический анализ состава винилацетата, выпускаемого ереванским заводом „Поливинилацетат", показал наличие в винилацетате различных количеств примесей, основными из которых являются карбонильные соединения. Поэтому представляло определенный интерес изучение влияния небольших количеств этих примесей на скорость эмульсионной полимеризации винилацетата и на молекулярный вес получаемого при этом поливинилацетата, тем более, что небольшие количества этих соединений могут содержаться и в исходном мономере.

Прежде всего необходимо было выяснить, являются ли изученные нами системы эмульсионной полимеризации винилацетата иници-

ирующими системами? Применение персульфатов в процессах инициированной полимеризации различных мономеров в водных эмульсиях известно уже давно. Некоторыми исследователями установлен также механизм инициирования мономеров персульфатами [5]. Кроме того, инициированная полимеризация мономеров возможна также за счет свободных радикалов, возникающих при реакциях между персульфатом или сульфатными радикалами и примесями. Еще в 1903 году Мари и Бюнеле [6] опубликовали данные относительно процесса разложения персульфатов в присутствии примесей. Было показано, что наличие метанола ускоряет процесс распада персульфата. В дальнейшем было установлено [5], что при этом происходит реакция не между персульфатом и метанолом, а между сульфатными ионами (радикалами) и метанолом.

$$SO_4^- + CH_3OH \rightarrow HSO_4^- + \dot{C}H_2OH, \quad (1)$$

$$SO_4^- + CH_3OH \rightarrow HSO_4^- + \dot{C}H_2OH. \quad (2)$$

Аналогичным образом могут вести себя также карбонильные соединения:

$$SO_4^- + CH_3CHO \rightarrow HSO_4^- + \dot{C}H_2CHO \quad (3)$$

Хотя результаты наших исследований показывают, что альдегиды при эмульсионной полимеризации винилацетата проявляют себя как переносчики цепи и приводят к снижению степени полимеризации поливинилацетата, они не могут служить основанием для отрицания возможности течения реакции (3). Наоборот, разница между поведением ацетальдегида и масляного альдегида при эмульсионной полимеризации винилацетата указывает на возможность течения реакции (3). Как показывают результаты проведенных нами опытов, наличие небольших количеств ацетальдегида приводит к снижению степени полимеризации поливинилацетата и совершенно не влияет на скорость полимеризации винилацетата. Наличие же эквивалентного количества масляного альдегида снижает как степень полимеризации поливинилацетата, так и скорость полимеризации винилацетата. Аналогично ведет себя и бензальдегид. Кротоновый альдегид, по сравнению с ацетальдегидом, замедляет процесс полимеризации примерно в 7—8 раз, таким образом, проявляя ингибирующее действие не только при полимеризации винилацетата в растворителях [7], но и при эмульсионной полимеризации винилацетата.

Снижение скорости полимеризации винилацетата в присутствии указанных выше соединений, возможно, объясняется сравнительно малой активностью возникающих при реакции радикалов

$$SO_4^- + CH_3CH_2CH_2CHO \rightarrow \dot{C}H_2CH_2CH_2CHO + HSO_4^-$$

или потерей их активности за счет побочных реакций, протекающих при полимеризации винилацетата.

Эмульсионная полимеризация винилацетата проводилась по двум рецептам, первый из которых заключался в следующем: винилацетата 46,2; поливинилспирта 3,4; персульфата аммония 0,1; бикарбоната натрия 0,3; воды 50,0 весовых частей.

Второй рецепт отличался тем, что бикарбонат натрия был заменен эквивалентным количеством уксусной кислоты. Необходимые количества примесей добавлялись к исходному винилацетату, который был получен многократной ректификацией и имел следующие характеристики: температура кипения 72,2° 680 *мм*, содержание ацетальдегида — следы, полимеризационная активность 0,7.

Экспериментальная часть

В целях определения влияния искусственно добавленных примесей (ацетальдегид, кротоновый и масляный альдегиды, бензальдегид, бензол, *п*-ксилол) на скорость эмульсионной полимеризации винилацетата и степень полимеризации поливинилацетата проводилось несколько серий опытов.

В полулитровую круглодонную колбу, снабженную обратным холодильником, капельной воронкой, термометром и механической мешалкой, сначала подавались водный раствор поливинилового спирта, бикарбонат натрия или уксусная кислота. Смесь нагревалась до 60° при перемешивании, затем к ней добавлялись часть винилацетата (25%) и водный раствор персульфата аммония. Остальная часть винилацетата добавлялась в течении 4 часов из капельной воронки. Процесс полимеризации считался завершенным, когда содержание свободного мономера в получаемой поливинилацетатной водной дисперсии снижалось до 0,5%. Добавка определенных количеств вышеупомянутых соединений к исходному винилацетату не нарушала нормального хода течения эмульсионной полимеризации, не приводила ни к коагуляции системы, ни к уменьшению стойкости получаемых дисперсий. В зависимости от природы и количества добавок изменялась только продолжительность процесса, обеспечивающая полную конверсию мономера.

Полученные результаты приведены в таблице 1.

Первая серия опытов была посвящена влиянию альдегидов алифатического ряда — ацетальдегида и масляного альдегида; вторая серия — влиянию альдегида ароматического ряда — бензальдегида: третья серия опытов — влиянию бензола и *п*-ксилола на скорость полимеризации винилацетата и степень полимеризации поливинилацетата. Из полученных данных видно (оп. 2—6), что увеличение содержания ацетальдегида от 0,25 до 1,5% от веса винилацетата приводит к уменьшению степени полимеризации получаемого полимера в 7 раз, не оказывая какого-либо влияния на скорость полимеризации. При использовании же масляного альдегида, который имеет более длинный гидрофобный радикал, чем ацетальдегид (оп. 7—11), в количестве от

Таблица 1

Влияние примесей на процесс полимеризации винилацетата

№№ опытов	Концентрация примеси от веса винилацетата в %-х	Продолжительность реакции в часах	Содержание остаточного мономера в %	Степень полимеризации
1	0,00	5,0	1,0	967
	Ацетальдегид			
2	0,25	5,0	2,0	735
3	0,50	5,0	1,2	463
4	0,75	5,0	1,0	243
5	1,00	5,0	1,1	177
6	1,50	5,0	0,7	106
	Масляный альдегид			
7	0,25	7,5	0,5	735
8	0,50	8,0	0,7	669
9	0,75	9,0	0,7	442
10	1,00	10,0	0,5	436
11	1,50	11,0	0,9	432
	Бензальдегид			
12	0,25	11,0	1,5	610
13	0,50	13,0	3,1	412
14	0,75	19,0	2,8	336
15	1,00	22,0	5,2	292
16	1,50	—	—	—
	Бензол			
17	0,25	13,0	0,7	732
18	0,50	14,0	0,6	717
19	0,75	15,0	0,3	732
20	1,00	16,0	0,5	735
21	1,50	17,0	0,8	700
	***п*-Ксилол**			
22	0,25	6,0	0,8	955
23	0,50	7,0	1,2	824
24	0,75	8,0	0,9	700
25	1,00	9,0	0,8	654

0,25 до 1,5% от веса винилацетата, степень полимеризации поливинилацетата уменьшается всего лишь в 1,7 раза, а скорость полимеризации винилацетата — 1,4 раза. Увеличение содержания бензальдегида (оп. 12—16) в реакционной смеси от 0,25 до 1% от веса винилацетата приводит к уменьшению скорости полимеризации винилацетата и степени полимеризации полимера в два раза. При повышении содержания бензальдегида в винилацетате выше 1,5% происходит коагуляция системы.

Увеличение содержания бензола в исходном винилацетате от 0 до 1,5% (оп. 17—21) оказывает лишь незначительное влияние на молекулярный вес получаемого поливинилацетата. Содержание же примерно таких же количеств *п*-ксилола приводит к снижению как скорости полимеризации, так и молекулярного веса полимера почти в 1,5 раза.

Аналогичные результаты были получены при изучении влияния ацетальдегида на процесс эмульсионной полимеризации винилацетата при использовании второй системы.

Результаты приведены в таблице 2.

Таблица 2

Зависимость полимеризации винилацетата от содержания ацетальдегида

№№ опытов	Содержание ацетальдегида в % от мономера	Содержание мономера в %	Вязкость в пуазах	Содержание сухого остатка в %	Степень полимеризации
1	0,00	1,0	6,0	44,0	2325
2	0,25	1,00	3,5	41,0	2070
3	0,50	0,70	7,0	42,0	1930
4	0,75	0,90	6,0	43,5	992,5
5	1,00	0,95	5,0	43,8	733
6	1,50	0,90	5,0	43,0	394
7	2,00	0,90	5,0	44,0	

Эти данные показывают, что ацетальдегид является эффективным регулятором эмульсионной полимеризации винилацетата при использовании второй системы. Наличие незначительных количеств ацетальдегида в исходном винилацетате позволяет получить поливинилацетат с заданным молекулярным весом, не влияя при этом на скорость эмульсионной полимеризации винилацетата.

Результаты, полученные при изучении влияния кротонового альдегида на полимеризацию винилацетата, показывают, что наличие последнего в системе сильно замедляет процесс полимеризации.

Так например, при введении 0,2; 0,4; 0,6 и 1% кротонового альдегида конверсия винилацетата через 10 часов составляет всего лишь 86,3; 79,7; 79,9 и 79,0% соответственно. При продолжении же процесса конверсия винилацетата не увеличивается.

Таким образом, кротоновый альдегид, в отличие от масляного, оказывает ингибирующее действие на эмульсионную полимеризацию винилацетата.

Ереванский отдел
Армнихимпроекта

Поступило 24 I 1965

ՄԻ ՔԱՆԻ ԽԱՌՆՈՒՐԴՆԵՐԻ ՆԵՐԳՈՐԾՈՒԹՅՈՒՆԸ ՎԻՆԻԼԱՑԵՏԱՏԻ ԷՄՈՒԼՍԻՈՆ ՊՈԼԻՄԵՐԱՑՄԱՆ ՎՐԱ

Հ. Ե. Հակոբյան, Մ. Ռ. Օդյան, Գ. Մ. Բելյաևա և Ն. Ա. Մարկոսյան

Ա մ փ ո փ ո ւ մ

Մի քանի ալիֆատիկ և արոմատիկ ալդեհիդների, ինչպես օրինակ՝ կարդալդեհիդի և բենզալդեհիդի, առկայությունը վինիլացետատի էմուլսիոն պոլիմերացման սիստեմում իջեցնում է ինչպես վինիլացետատի պոլիմերացման արագությունը, այնպես էլ ստացվող պոլիմերի մոլեկուլալին կշիռը։ Վինիլացետատում աննշան է (1—1,5%) բենզոլի առկայության ազդեցությունը պոլիմերացման պրոցեսի վրա, իսկ նույնպիսի քանակությամբ պարա-քսիլոլի առկայությունն, ընդհակառակը, իջեցնում է ինչպես պրոցեսի արագությունը, այնպես էլ ստացվող պոլիմերի մոլեկուլալին կշիռը։

Ցույց է տրված, որ ուսումնասիրվող սիստեմի համար քացախալդեհիդը աճող շղթայի կարգավորիչ է, իսկ կրոտոնալդեհիդը գործում է որպես պրոցեսի ինհիբիտոր։

ЛИТЕРАТУРА

1. *А. Е. Акопян, В. А. Дадоян, В. Х. Ростомбекян,* НТС ГНТК, Химия и химическая технология, № 1, 13 (1962).
2. *А. Е. Акопян, В. А. Дадоян,* НТС ГНТК, Химия и химическая технология, № 2, 3 (1962).
3. *А. Е. Акопян, Л. С. Григорян, Н. А. Маркосян,* ЖПХ, 37, 408 (1964).
4. *А. Е. Акопян,* „Синтетическое волокно на основе поливинилового спирта", Госиздат АрмССР, 1961 г.
5. *J. M. Kolthoff, J. K. Millor,* J. Am. Chem. Soc., 74, 4419 (1952).
6. *C. Marie, L. Bunel,* Bull. soc. chim. France, 29, 930 (1903); *J. Hermans,* J. Appl. Chem., 5, № 1, 2, 147 (1962).
7. *M. Matsumoto, H. Iwasaki,* Chem. High. polymers (Japan), 4, 402 (1950); [C. A. 46, 6426 (1952)].