

ՎԻՆԻԼԻ ՔԼՈՐԻԴԻ ՀԱՄԱՏԵԼ ՊՈԼԻՄԵՐԱՑՈՒՄԸ ՎԻՆԻԼՊՐՈՊԻՈՆԱՏԻ
ԵՎ ՎԻՆԻԼՐՈՆԻՏԻՐԱՏԻ ՀԵՏ

Մ. Ա. ԶԻՆԻԳԱՐՅԱՆ, Հ. Ե. ՀԱԿՈԹՅԱՆ և Մ. Հ. ԲԱՐԵՈՒԴԱՐՅԱՆ

Ուսումնասիրել ենք ադոկոկարազաթթվի դինիտրիլի ներկայությամբ վինիլացետատի բարձր հոմոլոգների հետ վինիլի քլորիդի համատեղ պոլիմերացումը: Յուրյց ենք ավել, որ վինիլի քլորիդ-վինիլպրոպիոնատ, վինիլի քլորիդ-վինիլբուտիրատ համատեղ պոլիմերներ առաջանում են մոնոմերների ցանկացած սկզբնական հարաբերության դեպքում: Որոշել ենք այդ երկու զույգեռում մոնոմերների հարաբերական ակտիվությունները՝ նրանց համատեղ պոլիմերացման պրոցեսում և ցույց տվել, որ վինիլի քլորիդն ավելի ակտիվ մոնոմեր է, քան վինիլպրոպիոնատը և վինիլբուտիրատը:

Համատեղ պոլիմերների լուծելիությունը մեծանում է ելանյութային խառնուրդում էսթերային կոպոլիմերի կոնցենտրացիայի մեծացման հետ:

Պոլիվինիլքլորիդն իր մի շարք առավելությունների հետ միասին ունի նաև թերություններ՝ փոքր հոսունություն, սահմանափակ թվով լուծիչներում լուծելիություն, անբավարար ջերմակայունություն և ադհեզիոն հատկություն:

Այս թերությունների վերացման նպատակով պլաստիֆիկատորների կիրառումը բոլոր դեպքերում հարմար չէ, քանի որ պլաստիֆիկատորները պակասեցնում են պոլիմերների ամրությունը և քիմիական կայունությունը:

Այդ խնդրի լուծումը գտել են համատեղ պոլիմերացման մեջ, որը կարելի է դիտել որպես կառուցվածքային պլաստիֆիկացման պրոցես: Տեխնիկական կարևոր համատեղ պոլիմերներից մեկն էլ վինիլի քլորիդից և վինիլացետատից ստացվող պոլիմերն է, չայտնի են վինիլի քլորիդի և վինիլացետատի համատեղ պոլիմերացման մի շարք եղանակներ: Ստացված համատեղ պոլիմերները, կախված ելանյութային խառնուրդում մոնոմերների հարաբերությունից, ունեն տարբեր հատկություններ և կիրառվում են տարբեր բնագավառներում: Ելանյութային խառնուրդում վինիլացետատի քանակի մեծացման հետ համեմատաբար մեծանում են ստացվող սոպոլիմերի պլաստիկությունն ու լուծելիությունը: 40% վինիլացետատ պարունակող համատեղ պոլիմերները կիրառվում են թաղանթների պատրաստման համար, իսկ 10—15% պարունակողները՝ ձայնապնակների, սինթետիկ թելերի արտադրության մեջ, ինչպես նաև որպես էլեկտրամեկուսիչ նյութեր [1]:

Մի շարք արժեքավոր հատկությունների հետ միասին այս համատեղ պոլիմերներն ունեն և թերություններ՝ ոչ բարձր պլաստիկություն, ցածր ադհեզիա, փխրունություն՝ ցածր ջերմաստիճանում:

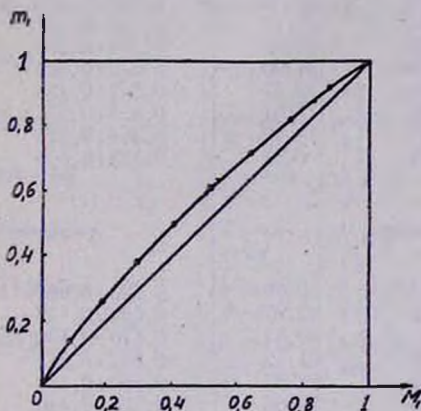
Այս թերությունների վերացման տեսակետից, ինչպես նաև պլաստմասսաներից պատրաստվող իրերի հումքային բազայի ընդլայնման համար, որոշակի հետաքրքրություն է ներկայացնում վինիլպրոպիոնատի և վինիլբուտիրատի հետ վինիլի քլորիդի համատեղ պոլիմերացման ուսումնասիրությունը: Այդ զույգերի համատեղ պոլիմերացման վերաբերյալ գրականության մեջ կա մի աշխատություն [2]: Նրանում որոշված են ջերմային էմուլսիայում հարաբերական ակտիվությունները՝ վինիլի քլորիդի և վինիլացետատի ու նրա բարձր հոմոլոգների համար ստացել են համապատասխանաբար $1,35 \pm 0,05$ և $0,65 \pm 0,04$ արժեքները: Մեր աշխատանքում հարաբերական ակտիվություն-

ները որոշել ենք զանգվածում, տարբեր ինիցիատորների ներկայությամբ և ստացել ալլ արժեքներ:

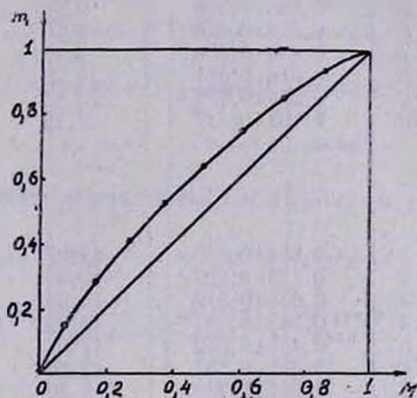
Փորձնական մաս

Վինիլի քլորիդն ստացել ենք դիքլորէթանից կալիումի հիդրօքսիդի սպիրտային լուծույթում, կրկնակի թորման ենթարկել՝ դիքլորէթանից և մեթիլալին սպիրտից լրիվ ազատվելու համար, $d^{+13}=0,990$, $n_D^{+15}=1,37$:

Վինիլպրոպիոնատն ստացել ենք փորձնական սարքում ացետիլենից և պրոպիոնաթթվից, կատալիզատորի եռացող շերտում, լվացել և կրկնողաբար թորել և օգտագործել $n_D^{20}=1,4060$, $92^\circ/680$ մմ խորվող ֆրակցիան: Վինիլբուտիրատն ստացել ենք նույն կերպ, ացետիլենից և կարազաթթվից, օգտագործել $n_D^{20}=1,4120$ |3| և $113^\circ/675$ մմ եռացող ֆրակցիան:



Գծանկար 1. Համատեղ պոլիմերի բաղադրության կախվածությունը վինիլի քլորիդ—վինիլպրոպիոնատ մոնոմերների հաբաբերությունից: M_1 —վինիլի քլորիդի մոլային բաժինն սկզբնական խառնուրդում: m_1 —վինիլի քլորիդի մոլային բաժինը համատեղ պոլիմերում:



Գծանկար 2. Համատեղ պոլիմերի բաղադրության կախվածությունը վինիլի քլորիդ—վինիլբուտիրատ մոնոմերների հաբաբերությունից: M_1 —վինիլի քլորիդի մոլային բաժինն սկզբնական խառնուրդում: m_1 —վինիլի քլորիդի մոլային բաժինը համատեղ պոլիմերում:

Համատեղ պոլիմերացումն ուսումնասիրելու համար վերցրել ենք տարբեր մոլային հաբաբերությամբ մոնոմերների խառնուրդներ: Փորձերը կատարված են 40° -ում պիրեքս ապակուց պատրաստված ամպուլներում, ազոտի միջավայրում: Որպես ինիցիատոր օգտագործել ենք ազոբիզոկարազաթթվի դինիտրիլը, որի պարունակությունը մոնոմերային խառնուրդում կազմել է $0,50/10$: Պոլիմերացման խորությունը տատանվել է $8-10\%$ սահմաններում: Ստացված համատեղ պոլիմերները երկու անգամ լուծել ենք բենզոլում և նստեցրել էթանոլով, որից հետո չորացրել վակուումում ($P=20$ մմ) $25-30^\circ$ -ում: Պոլիմերների բաղադրությունը հաշվված է ըստ քլորի պարունակության*:

* Քլորը պոլիմերների նմուշներում որոշվել է Ա. Աբրահամյանի և Ռ. Սարգսյանի եղանակով [4]:

Համատեղ պոլիմերների բաղադրության կախումը մոնոմերների
սկզբնական հարաբերություններից
(ադրիցոկարգաթիվի դինիտրիլ — 0,50/0)

	Մոնոմերների մո- լային հարաբե- րությունը ելա- նյութային խառ- նուրդում ($M_1 : M_2$) (M_1 —վինիլի բլո- րից)	Անալիզի ենթարկվող նմուշի բա- նակը մգ-ով	Ծախսված սնդեկի նիտրատի բանակը մլ-ով $T=0,7$	Քլորի պա- րունակու- թյունը պո- լիմերում կշռային %	Մոնոմերների մո- լային հարաբե- րությունը համա- տեղ պոլիմերում ($m_1 : m_2$)
Վինիլի քլորիդ—վինիլպրոպիոնատ					
1	1 : 0	9,75	7,7	56,37	1 : 0
2	0,901 : 0,099	14,18	10,32	50,90	0,932 : 0,068
3	0,790 : 0,210	21,02	3,18	43,93	0,845 : 0,155
4	0,720 : 0,280	11,22	6,52	40,73	0,803 : 0,197
5	0,605 : 0,395	9,981	4,83	33,83	0,704 : 0,296
6	0,554 : 0,446	9,76	4,76	31,90	0,672 : 0,328
7	0,440 : 0,560	9,15	3,06	23,47	0,542 : 0,458
8	0,319 : 0,581	10,29	2,64	17,91	0,425 : 0,575
9	0,274 : 0,726	22,12	4,72	14,82	0,364 : 0,636
10	0,103 : 0,897	21,75	1,97	6,31	0,157 : 0,833
Վինիլի քլորիդ—վինիլբուտիրատ					
1	0,864 : 0,136	12,22	8,73	50,00	0,920 : 0,080
2	0,778 : 0,222	10,89	6,82	43,87	0,854 : 0,146
3	0,688 : 0,312	15,63	9,2	40,41	0,810 : 0,190
4	0,583 : 0,407	11,02	4,96	31,52	0,687 : 0,313
5	0,457 : 0,542	17,68	6,27	24,86	0,580 : 0,420
6	0,416 : 0,584	12,60	4,33	24,06	0,570 : 0,430
7	0,261 : 0,739	18,20	3,83	15,29	0,400 : 0,600
8	0,148 : 0,852	15,75	1,89	8,42	0,238 : 0,762
9	0,104 : 0,896	16,02	1,41	6,12	0,178 : 0,822

Փորձերի արդյունքները բերված են 1 աղյուսակում և 1, 2 գծանկար-ներում:

Աղյուսակից պարզ երևում է, որ մոնոմերային խառնուրդներում վինիլ-պրոպիոնատի և վինիլբուտիրատի տոկոսի մեծացման հետ պակասում է քլորի պարունակությունն ստացվող պոլիմերում, որն իր հերթին ապացու-ցում է համատեղ պոլիմերի գոյացումը: Երևում է նաև, որ համատեղ պոլի-մերի բաղադրությունը չի համընկնում ելանյութային պոլիմերների խառ-նուրդի բաղադրությանը, որն արդյունք է մոնոմերների տարբեր ակտիվու-թյան: Ստացվող պոլիմերների լուծելիության ռազմասիրությունը նույն-պես ապացուցում է համատեղ պոլիմերի առաջացումը (աղյուսակ 2):

Վինիլպրոպիոնատի տոկոսի մեծացման հետ մեծանում է համատեղ պոլիմերի լուծելիությունը:

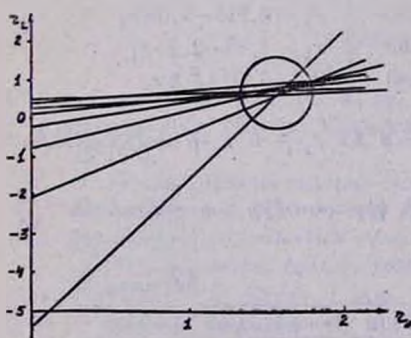
Կորերից նույնպես երևում է, որ վինիլի քլորիդը երկու զուգբերի դեպքում էլ աճելի ակտիվ մոնոմերն է (կորն անցնում է անկլոնադոթի վերեի մասով):

Մոնոմերների հարաբերական ակտիվությունները երկու զուգբերի համար (վինիլի քլորիդ—վինիլպրոպիոնատ, վինիլի քլորիդ—վինիլբուտիրատ) որոշել ենք ինչպես հաշվային, այնպես էլ զրաֆիկ եղանակներով [5, 6]: Հաշվում-ները կատարել ենք Մալոյի և Լյուիսի բանաձևով՝

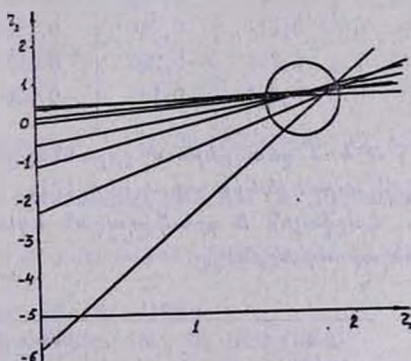
երեք զուգի փոքրձերի համար:

Աղյուսակ 2

Լուծիչներ	Մոնոմերների մոլային հարաբերությունը ելանյութում ($M_1 : M_2$) M_2 — վինիլպրոպիոնատ					
	0,001 : 0,000	0,250 : 0,280	0,605 : 0,385	0,440 : 0,560	0,271 : 0,729	0,103 : 0,897
1. Քացախաթթվական էսթեր	լուծվում է	լուծվում է	լուծվում է	լուծվում է	լուծվում է	լուծվում է
2. Բենզոլ	չի լուծվում	ուռչում է	ուռչում է	լուծվում է	լուծվում է	լուծվում է
3. Տոլուոլ	ուռչում է	ուռչում է	լուծվում է	լուծվում է	լուծվում է	լուծվում է
4. Քսիլոլ	ուռչում է	լուծվում է	լուծվում է	լուծվում է	լուծվում է	լուծվում է
5. Ացետոն	լուծվում է	լուծվում է	լուծվում է	լուծվում է	լուծվում է	լուծվում է
6. Էթանոլ	չի լուծվում	չի լուծվում	չի լուծվում	չի լուծվում	ուռչում է	լուծվում է
7. Սկիպիդար	չի լուծվում	չի լուծվում	չի լուծվում	չի լուծվում	ուռչում է	լուծվում է
8. Մեթանոլ	չի լուծվում	չի լուծվում	չի լուծվում	չի լուծվում	ուռչում է	լուծվում է
9. Զուր	չի լուծվում	չի լուծվում	չի լուծվում	չի լուծվում	չի լուծվում	չի լուծվում



Գծանկար 3. Վինիլ քլորիդի և վինիլպրոպիոնատի հաբաբերական ախտիվությունները. r_1 — վինիլ քլորիդի հաբաբերական ախտիվությունը. r_2 — վինիլ պրոպիոնատի հաբաբերական ախտիվությունը:



Գծանկար 4. Վինիլ քլորիդի և վինիլպրոպիոնատի հաբաբերական ախտիվությունները. r_1 — վինիլ քլորիդի հաբաբերական ախտիվությունը. r_2 — վինիլպրոպիոնատի հաբաբերական ախտիվությունը:

Գրաֆիկ եղանակով մոնոմերների հարաբերական ակտիվությունների որոշման համար նշված երկու զույգերի համատեղ պոլիմերների բաղադրութթվան կորերի օգնությամբ կառուցել ենք $r_2 = f(r_1)$ գրաֆիկները (տե՛ս աղ. 3, 4, գծ. 3, 4):

Աղյուսակ 3

$r_2 = f(r_1)$ վինիլի քլորիդ—վինիլպրոպիոնատ համատեղ պոլիմերի դեպքում

	M_1	M_2	m_1	m_2	$r_2 = f(r_1)$
1	0,080	0,920	0,140	0,860	$r_2 = 0,447 - 0,0465 r_1$
2	0,180	0,820	0,265	0,735	$r_2 = 0,385 - 0,134 r_1$
3	0,281	0,719	0,381	0,619	$r_2 = 0,242 - 0,247 r_1$
4	0,385	0,615	0,495	0,505	$r_2 = 0,0125 - 0,401 r_1$
5	0,490	0,510	0,600	0,400	$r_2 = 0,320 - 0,620 r_1$
6	0,605	0,395	0,705	0,295	$r_2 = 0,89 - 0,98 r_1$
7	0,726	0,274	0,825	0,185	$r_2 = 2,05 - 1,595 r_1$
8	0,855	0,145	0,905	0,095	$r_2 = 5,3 - 3,66 r_1$

Աղյուսակ 4

$r_2 = f(r_1)$ վինիլի քլորիդ—վինիլբուտիրատ համատեղ պոլիմերի դեպքում

	M_1	M_2	m_1	m_2	$r_2 = f(r_1)$
1	0,090	0,910	0,155	0,845	$r_2 = 0,440 - 0,532 r_1$
2	0,178	0,822	0,280	0,720	$r_2 = 0,337 - 0,122 r_1$
3	0,285	0,715	0,412	0,588	$r_2 = 0,168 - 0,228 r_1$
4	0,395	0,605	0,630	0,470	$r_2 = 0,38 - 0,073 r_1$
5	0,515	0,485	0,642	0,358	$r_2 = 0,59 - 0,466 r_1$
6	0,614	0,386	0,735	0,265	$r_2 = 0,915 - 1,08 r_1$
7	0,735	0,265	0,837	0,163	$r_2 = 1,48 - 2,23 r_1$
8	0,804	0,136	0,920	0,080	$r_2 = 3,50 - 5,8 r_1$

3 և 4 գծագրերում շրջանները ընդգրկում են r_1 -ի և r_2 -ի ամենահավանական արժեքների տիրույթը [7]:

Հաշվարկն և գրաֆիկական եղանակների կիրառումից ստացվում են r_1 -ի հետևյալ արժեքները.

Աղյուսակ 5

Մոնոմերների զույգը	Հաշվարկն եղանակ		Գրաֆիկական եղանակ	
	r_1	r_2	r_1	r_2
Վինիլի քլորիդ— —վինիլպրոպիոնատ	1,58	0,57	1,6±0,04	0,60±0,10
	1,61	0,62		
	1,64	0,63		
Վինիլի քլորիդ— —վինիլբուտիրատ	1,72	0,50	1,75±0,03	0,55±0,05
	1,78	0,52		
	1,79	0,57		

Բերված տվյալները ցույց են տալիս, որ վինիլի քլորիդն ավելի ակտիվ մոնոմեր է, քան վինիլպրոպիոնատը կամ վինիլբուտիրատը, ընդ որում վինիլի քլորիդ—վինիլբուտիրատ զույգում ան համեմատաբար ավելի ակտիվ է, քան վինիլի քլորիդ—վինիլպրոպիոնատ զույգում:

Երևանի Կ. Մարքսի անվան
պոլիտեխնիկական ինստիտուտ

Ստացված է 6 X 1965

СОВМЕСТНАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ВИНИЛХЛОРИДА С ВИНИЛПРОПИОНАТОМ И ВИНИЛБУТИРАТОМ

М. А. ЧИЛИНГАРЯН, А. Е. АКОПЯН и М. Г. БАРХУДАРЯН

Р е з ю м е

Изучена совместная полимеризация винилхлорида с винилпропионатом и винилбутиратом в присутствии динитрила азоизомасляной кислоты.

Доказано, что винилхлорид, как с винилпропионатом, так и с винилбутиратом подвергается совместной полимеризации при любом соотношении мономеров.

Определены относительные активности мономеров в парах винилхлорид—винилпропионат, винилхлорид—винилбутират при их совместной полимеризации и показано, что винилхлорид более активный мономер, чем винилпропионат и винилбутират.

Գ Լ Վ Ա Ն Ո Ւ Թ Յ Ո Ւ Ն

1. Բրիտ. պատենտ 975362 [С. А. 56, 10408В].
2. Kimura, Josida (Osaka Municipal Ind. Research Inst.) 32, 223 (1958) [С. А. 50, 15119d].
3. С. Н. Ушаков, Поливиниловый спирт и его производные, Изд. АН СССР, Москва—Ленинград, т. I, 1960 г., стр. 204.
4. Ա. Արրաճամյան, Օրգանական միացությունների քանակական միկրոէլեմենտար անալիզ, Հայպետհրատ, Երևան, 1963 թ., էջ 176:
5. F. R. Mayo, F. M. Lewis, J. Am. Chem. Soc., 66, 1594 (1950).
6. F. R. Mayo, F. M. Lewis, C. Walling, J. Am. Chem. Soc., 70, 1529 (1948).
7. Т. Алфрей, Дж. Борер, Т. Марк, Сополимеризация, ИЛ, Москва, 1953 г., стр. 25.