





Обратная же величина степени полимеризации полученного поливинилацетата находится в прямолинейной зависимости от концентрации меркаптана в системе.

### Экспериментальная часть

Исходный винилацетат—ректификат подвергали ректификации на лабораторной колонке высотой 1250 мм и диаметром 40 мм, заполненной стеклянными кольцами, с отбором фракции, кипящей в пределах 72,5—72,6°. Полимеризационная активность винилацетата определялась dilatометрическим методом и составляла 0,8 мм. В качестве эмульгатора использовали полученный бикарбонатным методом поливиниловый спирт с молекулярным весом 35600 и содержанием ацетатных групп 1%. Инициатором процесса полимеризации являлся персульфат аммония, регулятором рН среды — уксусная кислота.

Готовились смеси из винилацетата и 0,05—0,1% *трет*-додецилмеркаптана.

Образцы поливинилацетатной водной дисперсии получали эмульсионной полимеризацией винилацетата [5], поливиниловый спирт — алкоголизом водной дисперсии поливинилацетата в присутствии соляной кислоты [6]. Поливиниловый спирт осаждали из водного раствора метанолом и после двухкратного переосаждения подвергали его фракционированию методом дробного осаждения, применяя в качестве растворителя—осадителя систему вода—тетрагидрофуран. Фракционирование проводили при 25°.

Молекулярный вес полимеров определяли вискозиметрическим методом по формуле:

$$[\eta] = KM^{\alpha},$$

где  $K = 1,4 \cdot 10^{-4}$ ,  $\alpha = 0,59$  для ПВА (в среде бензол—этиловый спирт 1 : 2);  $K = 5,6 \cdot 10^{-4}$ ,  $\alpha = 0,65$  для ПВС (в воде).

### Обсуждение результатов

При исследовании полимеризации винилацетата в присутствии *трет*-додецилмеркаптана выяснилось, что последний почти не оказывает воздействия на скорость процесса полимеризации.

Из полученных результатов, приведенных в таблице 1, видно, что несмотря на увеличение содержания *трет*-додецилмеркаптана в системе, продолжительность процесса полимеризации винилацетата составляет 5—6 часов. Однако, как это видно из кривых рисунка 1, по мере увеличения содержания *трет*-додецилмеркаптана в системе происходит уменьшение молекулярного веса поливинилацетата, а также полученного из него поливинилового спирта.

С целью выяснения характера изменения распределения молекулярных весов поливинилового спирта в зависимости от условий полимеризации винилацетата проводили фракционирование двух об-

разцов поливиниловых спиртов, полученных в результате полимеризации винилацетата без добавки и с добавкой регулятора.

Таблица 1

Влияние *трет*-додецилмеркаптана на процесс эмульсионной полимеризации винилацетата

К-во додецилмеркаптана (на мономер), %	Продолж. процесса, часы	Содержание мономера, %	Сухой остаток, %	Степень полимеризации ПВА
0	5	2,3	44,3	3280
0,05	5	1,2	46,5	2790
0,06	5	0,8	45,5	2700
0,07	6	1,0	47,4	2602
0,08	5,5	0,7	45,3	2070
0,09	6	0,8	46,1	1395
0,10	6,0	0,6	45,0	1395

В таблицах 2 и 3 приведены результаты фракционирования образцов поливинилового спирта.

Таблица 3

Результаты фракционирования поливинилового спирта (полученного из поливинилацетата, полимеризованного в присутствии 0,06% *трет*-додецилмеркаптана) дробным осаждением

Фракции	Весовая доля	Интегральная весовая доля	$[\eta]$	Молекулярный вес
1	0,1420	1,0000	1,36	160000
2	0,1060	0,8580	1,20	130000
3	0,1910	0,7520	1,10	110500
4	0,2390	0,5610	0,62	78000
5	0,1420	0,3230	0,77	60300
6	0,1100	0,1810	0,58	45600
7	0,0710	0,0710	0,48	31600

Таблица 2

Результаты фракционирования поливинилового спирта дробным осаждением

Фракции	Весовая доля	Интегральная весовая доля	$[\eta]$	Молекулярный вес
1	0,1112	1,0000	1,50	188500
2	0,1360	0,3888	1,30	155200
3	0,2381	0,7528	1,13	120000
4	0,2065	0,5147	0,96	94400
5	0,1220	0,3082	0,74	63100
6	0,1168	0,1862	0,54	37600
7	0,0694	0,0694	0,32	18000

На рисунках 2, 3, 4 приведены кривые молекулярно-весового распределения исследуемых спиртов.

Широкий максимум дифференциальной кривой образца поливинилового спирта, полученного полимеризацией винилацетата без добавки регулятора молекулярного веса, свидетельствует о сравнительно большой полидисперсности, в то время как образец поливинилового спирта, полученный из поливинилацетатной дисперсии, содержащей *трет*-додецилмеркаптан, отличается более узким распределением молекулярных весов.

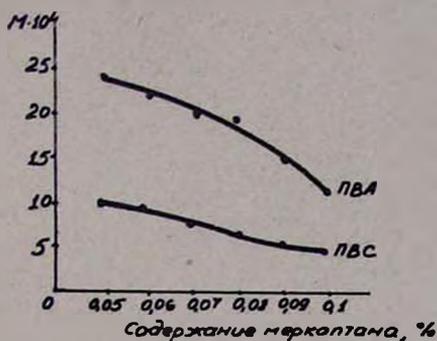


Рис. 1. Зависимость молекулярного веса полимера от количества трет-додецилмеркаптана.

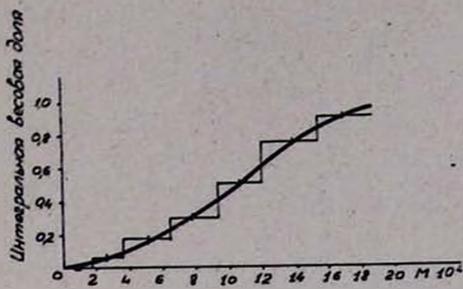


Рис. 2. Интегральная кривая МВР поливинилового спирта.

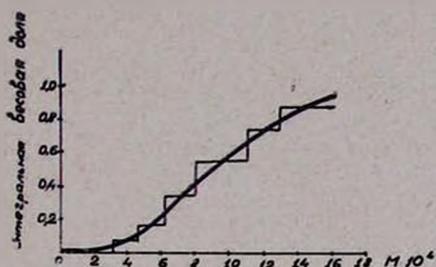


Рис. 3. Интегральная кривая МВР поливинилового спирта (полученного с применением трет-додецилмеркаптана).

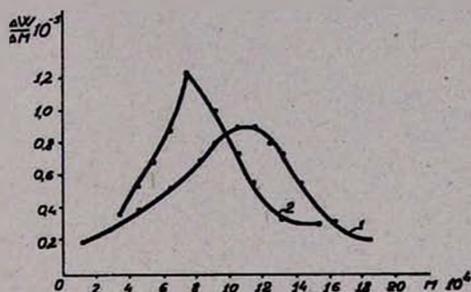


Рис. 4. Дифференциальные кривые МВР поливинилового спирта: 1 — ПВС полученный без регулятора; 2 — ПВС полученный в присутствии регулятора.

**ԵՐՐՈՐԴԱՅԻՆ ԴՈԴԵՑԻԼՄԵՐԿԱՊՏԱՆԻ ԱԶԴԵՑՈՒԹՅՈՒՆԸ ՎԻՆԻԼԱՑԵՏԱՏԻ ԷՄՈՒԼՍԻՈՆ ՊՈԼԻՄԵՐԱՑՄԱՆ ՊՐՈՑԵՍԻ ՎՐԱ ԵՎ ՊՈԼԻՄԵՐՆԵՐԻ ՀԱՏԿՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԸ**

Մ. Ա. ԷՆՅԻԱԶՅԱՆ, Ա. Ե. ՀԱԿՈՐՅԱՆ ԵՎ Ս. Գ. ԳՐԻԳՈՐՅԱՆ

**Ս. մ փ ո փ ու լ մ**

Ուսումնասիրված է երրորդային դոդեցիլմերկապտանի ազդեցությունը վինիլացետատի էմուլսիոն պոլիմերացման պրոցեսի վրա:

Որոշված է պոլիվինիլացետատի և պոլիվինիլ սպիրտի մոլեկուլա-կշռային բաշխումը:

Ցույց է տրված, որ դոդեցիլմերկապտանի առկայությունը սխտեմում փորձաքննում է ստացվող պոլիմերների պոլիդիսպերսությունը և նրանց մոլեկուլային կշիռները:

## Л И Т Е Р А Т У Р А

1. А. Ф. Николаев, Синтетические полимеры и пластические массы на их основе, Изд. „Химия“, Москва—Ленинград, 1964, стр. 149; А. Е. Акопян, Синтетическое волокно на основе поливинилового спирта, Армгосиздат, Ереван, 1961, стр. 23.
2. J. Sakurada, Химия и технология полимеров, № 10, 80 (1964).
3. М. Matsumoto, I. Ukida, G. Takayama, K. Mykumota, K. Imai, V. Kazusa, M. Maeda, Makromol. Chem., 32, 1326 (1959), [С. А., 53, 19441 (1959)]; G. Takayama, Kobunshi Kagaku, 15, 89 (1958), [С. А., 53, 8689 (1959)]; K. Mykamoto, Kobunshi Kagaku, 14, 472 (1957), [С. А. 52, 5877 (1958)], S. Usami, J. Ukida, T. Komitani, Chem. High. Polym., 10, 466 (1953), [С. А., 49, 9960 (1955)]; J. Sakurada, K. Noma, A. Kato, Kobunshi Kagaku, 15, 797 (1958), [С. А., 54, 20287 (1960)]; L. Alexandru, M. Opris, Rev. Chim. (Bucharest), 13, № 5, 279 (1962), [С. А., 57, 46857b (1962); С. А., 58154c (1963)].
4. А. Е. Акопян, М. Б. Ордян, Г. М. Беляева, М. А. Маркосян, Арм. хим. ж., 19, 378 (1966).
5. А. Е. Акопян, Л. С. Григорян, Н. А. Маркосян, ЖПХ, 37, 408 (1964).
6. А. Е. Акопян, Р. Х. Бостанджян, Научно-технич. сб. ГКХ АрмССР, серия хим. и хим. техн., № 2, 21 (1961).