

## ПОЛУЧЕНИЕ ПОЛИВИНИЛФОРМАЛЯ

I. ВЛИЯНИЕ ПРИМЕСЕЙ НА ГОМОГЕННУЮ ПОЛИМЕРИЗАЦИЮ  
ВИНИЛАЦЕТАТАА. Е. АКОПЯН, М. Б. ОРДЯН, Л. А. САРКИСЯН,  
Д. Х. САРКИСЯН и С. Х. ГЕВОРКЯН

Ереванский отдел научно-исследовательского института полимеризационных пластмасс

Поступило 12 IX 1967

Показано, что при полимеризации винилацетата в водно-уксуснокислой среде ввод в систему ацетальдегида и масляного альдегида приводит к уменьшению степени полимеризации винилацетата; ацетальдегид в испытанных концентрациях не влияет на скорость полимеризации винилацетата. Наличие бензола, *о*-, *м*-, *п*-ксилолов от 0,25 до 1,5% влияет как на скорость, так и на степень полимеризации поливинилацетата, причем их действие в зависимости от наличия и расположения  $\text{CH}_3$ -группы в бензольном кольце различно. Кротоновый альдегид и бензальдегид оказывают ингибирующее действие при полимеризации винилацетата в водно-уксуснокислой среде.

Рис. 3, библиографические ссылки 2.

Процесс ацеталирования водного раствора поливинилового спирта формальдегидом в присутствии минеральных кислот приводит к образованию нерастворимого в доступных растворителях поливинилформалья.

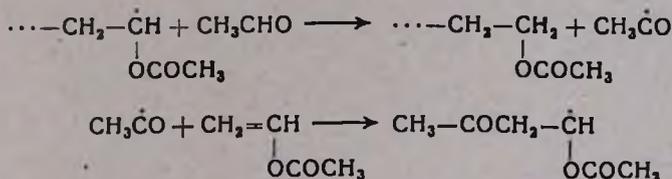
Нами исследовалась возможность получения растворимого в обычных растворителях поливинилформалья. Удачное решение поставленной задачи оказалось возможным благодаря проведению процесса полимеризации винилацетата в водном растворе уксусной кислоты, в присутствии персульфатных инициаторов. Как показали результаты исследований, на растворимость поливинилформалья исключительно сильное влияние оказывают молекулярный вес и разветвленность исходного поливинилацетата, обусловливаемые условиями полимеризации винилацетата.

Использование поливинилацетата, полученного полимеризацией винилацетата в водном растворе уксусной кислоты в присутствии персульфатных инициаторов, хотя и дает растворимый поливинилформаль, однако эти растворы при хранении желатинизируются и поэтому оказываются непригодными для эмалепокрований электропроводов. Обычно по растворимости и желатинизации их растворов полученные образцы сильно отличались даже при соблюдении строгого постоянства условий проводимых опытов, что нами относилось к влиянию некоторых примесей, которые неизбежно содержатся в исходном мономере.

В предыдущей работе [1] рассматривалось влияние некоторых соединений на процесс эмульсионной полимеризации винилацетата. Было установлено, что наличие небольших количеств карбонильных соединений приводит к значительному уменьшению как скорости эмульсионной полимеризации винилацетата, так и молекулярного веса поливинилацетата.

В настоящей работе приводятся результаты изучения влияния ряда соединений на гомогенную полимеризацию винилацетата с целью выбора подходящего регулятора для его полимеризации, проводимой в водно-уксуснокислой среде. Из испытанных соединений наиболее эффективным регулятором полимеризации оказался ацетальдегид. Наличие 0,5—1,0% ацетальдегида при полимеризации винилацетата в водных растворах уксусной кислоты (50—60%) позволяет получить поливинилацетат с молекулярным весом 18000—22000 и со сравнительно низкой степенью полидисперсности, при этом не оказывая какого-либо влияния на скорость полимеризации винилацетата. При ацеталировании поливинилацетата с указанными выше показателями получается поливинилформаль, хорошо растворимый в фурфуроле, смеси хлорбензола с этилцеллозольвом и в других растворителях. Концентрированные растворы поливинилформаля достаточно стабильны и не желатинизируются даже при хранении в течение 1 года.

Представления о механизме обрыва и передачи цепи карбонильными соединениями при полимеризации винилацетата в водно-уксуснокислой среде не отличаются от описанных в литературе представлений относительно ведения полимеризации винилацетата в органических растворителях. Например, реакцию переноса цепи через ацетальдегид можно представить в следующем виде:



### Экспериментальная часть

Проводилось несколько серий опытов с целью получения поливинилацетата различных молекулярных весов и выяснения влияния добавленных примесей (ацетальдегид, масляный и кротоновый альдегиды, ацетон, бензол, бензальдегид, *о*-, *м*-, *п*-ксилолы) на скорость полимеризации винилацетата и степень на полимеризации полимера в разбавленной уксусной кислоте (55%).

К смеси 83,7 г винилацетата, 36,7 г уксусной кислоты, 30 мл воды и исследуемого количества примеси (0—1,5% веса винилацетата) после установления реакционной температуры 66° прибавляли 0,3 г персульфата аммония. Температура реакции поддерживалась в интервале 66—72°. Процесс полимеризации винилацетата считали законченным, когда содержание свободного мономера в полимеризационной системе составляло не более 1%. Молекулярный вес ПВА определялся вискозиметрическим методом. При расчетах использовалось уравнение  $[\eta] = 6,98 \cdot 10^{-4} M^{0,62}$ .

Полученные результаты приведены на рисунках 1—3.

В первой серии опытов изучалось влияние ацетальдегида и масляного альдегида на степень и скорость полимеризации (рис. 1). Полученные результаты показывают, что увеличение содержания ацетальдегида от 0—1,5% (веса мономера) приводит к уменьшению степени полимеризации полимера в 4,6 раза, а на скорость полимеризации винилацетата не оказывает влияния. Это объясняется тем,

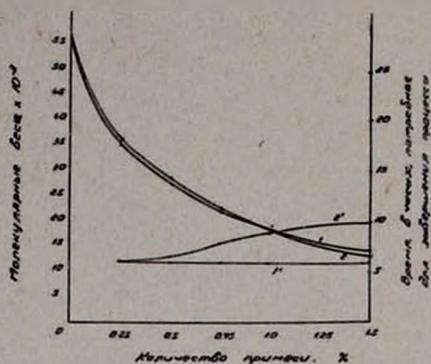


Рис. 1. Влияние ацетальдегида и масляного альдегида на степень и скорость полимеризации ВА: 1 — ацетальдегид (1'); 2 — масляный альдегид (2').

фобный радикал больше, чем у ацетальдегида (рис. 1), в количестве от 0 до 1,5% веса винилацетата молекулярный вес получаемого полимера уменьшается почти во столько же раз, как в случае ацетальдегида, но, в отличие от него, уменьшается также и скорость полимеризации в 1,7 раз.

Вторая серия опытов проводилась с целью выяснения влияния альдегидов с сопряженными связями (кротоновый и бензальдегид). Полученные результаты показывают, что они сильно подавляют процесс полимеризации винилацетата (рис. 2). Увеличение содержания этих альдегидов в системе от 0,25 до 1,5% (веса винилацетата) приводит к уменьшению скорости полимеризации в 4 раза, а степень полимеризации поливинилацетата уменьшается почти в 7 и в 3,5 раза, соответственно (рис. 2). При сравнении же молекулярных весов поливинилацетатов, полученных при наличии в системе по 0,25% бензальдегида и кротонового альдегида, видно, что в случае бензальдегида получается поливинилацетат с молекулярным весом в 2 раза большим, чем в случае кротонового альдегида, а при наличии 1,5% обеих примесей молекулярные веса полученных полимеров почти одинаковы.

В третьей серии опытов изучалось влияние бензола, *o*-, *m*-, *p*-ксилолов на полимеризацию винилацетата в водно-уксуснокислой среде. Из полученных данных (рис. 3) видно, что увеличение содержания бензола в исходном винилацетате от 0 до 1,5% уменьшает молекулярный вес поливинилацетата от 56500 до 22500, т. е. в 2,5 раза.

что ацетальдегид, являясь переносчиком цепи с константой переноса  $660 \cdot 10^{-4}$  при  $60^\circ$  [2], обрывает растущую полимерную цепь, образуя новый радикал ( $\text{CH}_3\text{CO}$ ), который по своей активности не уступает полимерному радикалу. Поэтому реакция передачи цепи не влияет на скорость полимеризации. Наличие определенных количеств ацетальдегида в системе полимеризации винилацетата позволяет получить поливинилацетат с заданным молекулярным весом.

При использовании же масляного альдегида, у которого гидро-

Содержание таких же количеств *o*-ксилола уменьшает степень полимеризации в 5, *m*-ксилола — в 5,6, *p*-ксилола — в 1,7, а скорости полимеризаций — в 1,5, 1,9 и в 1,7 раза, соответственно.

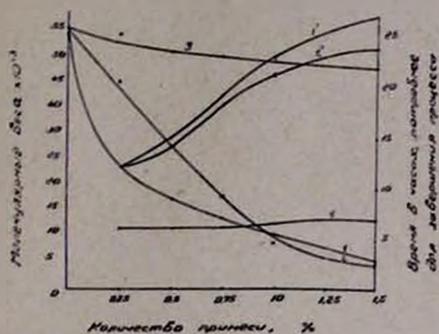


Рис. 2. Влияние кротонового альдегида, бензальдегида и ацетона на степень и скорость полимеризации ВА: 1 — кротоновый альдегид (1'); 2 — бензальдегид (2'); 3 — ацетон (3').

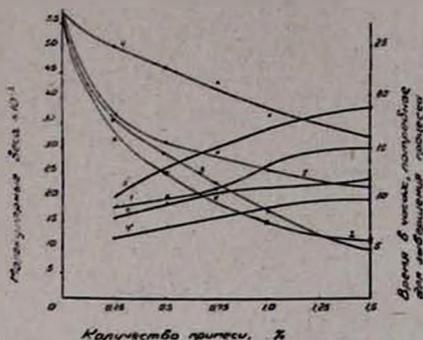


Рис. 3. Влияние бензола, *o*-, *m*-, *p*-ксилолов на степень и скорость полимеризации ВА: 1 — бензол (1'); 2 — *o*-ксилол (2'); 3 — *m*-ксилол (3'); 4 — *p*-ксилол (4').

Полученные данные (рис. 2, 3) показывают, что увеличение содержания бензола, *p*-ксилола, а также ацетона в исходном винилацетате до 1,5% оказывает лишь незначительное влияние на молекулярные веса получаемых полимеров. Содержание же таких количеств *o*-, *m*-ксилолов приводит к значительным снижениям молекулярного веса поливинилацетата. Таким образом, в зависимости от наличия  $\text{CH}_3$ -группы и ее расположения в ароматических углеводородах влияние последних как на скорость полимеризации винилацетата, так и на степень полимеризации поливинилацетата различно.

ՊՈԼԻՎԻՆԻԼՖՈՐՄԱԼԻ ՍՏԱՅՈՒՄ

1. ԽԱՌՆՈՒՐԿԵՐԻ ԱԶԴԵՑՈՒԹՅՈՒՆԸ ՎԻՆԻԼԱՑԵՏԱՏԻ ՀԱՄԱՍԵՈ ՊՈԼԻՄԵՐԱՑՄԱՆ ՎՐԱ

2. Ե. ՀԱԿՈՐՅԱՆ, Մ. Բ. ՕՐԿԵԱՆ, Լ. Հ. ՍԱՐԳՍՅԱՆ, Զ. Խ. ՍԱՐԳՍՅԱՆ և Ս. Խ. ԳԵՎՈՐԳՅԱՆ

Ա մ փ ո փ ո լ մ

Ցույց է տրված, որ քացախաթթվի շրալին լուծույթում վինիլացետատի պոլիմերացման ժամանակ ացետալդեհիդի և կարազալդեհիդի առկայությունը փոքրացնում է պոլիվինիլացետատի պոլիմերացման աստիճանը:

Փորձարկված կոնցենտրացիաների սահմաններում ացետալդեհիդը չի ազդում վինիլացետատի պոլիմերացման արագության վրա: Միստեմում 0,25-ից մինչև 1,5% բենզոլի, *o*-, *m*-, *p*-քսիլոլների ներկայությունն ազդում է ինչպես վինիլացետատի պոլիմերացման արագության, այնպես էլ պոլիվինիլացետատի պոլիմերացման աստիճանի վրա: Նրանց տարբեր ազդեցու-

*Թյունը պայմանավորված է բենզոլի օդակում մեթիլ խմբի դիրքից: Ցույց է տրված, որ կրոտոն- և բենզալդեհիդները պոլիմերացման պրոցեսի վրա ազդում են որպես արգելակիչներ:*

#### Л И Т Е Р А Т У Р А

1. А. Е. Акопян, М. Б. Ордян, Г. М. Беляева, Н. А. Маркосян, Арм. хим. ж., 19, 378 (1966).
2. И. Сакурада, Химия и технология полимеров, № 10, 82 (1964).