

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ

УДК 66.095.26+678.744.422

ПОЛУЧЕНИЕ ПОЛИВИНИЛФОРМАЛЯ

II. ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ВИНИЛАЦЕТАТА  
В ВОДНО-УКСУСНОКИСЛОЙ СРЕДЕ

А. Е. АКОПЯН, М. Б. ОРДЯН, Л. А. САРКИСЯН, Дж. Х. САРКИСЯН  
и Р. Г. ГЕВОРКЯН

Научно-исследовательский институт полимеризационных пластиков

Поступило 12 IX 1967

Изучалось влияние концентрации инициатора, уксусной кислоты, винилацетата и ацетальдегида, а также температуры на скорость полимеризации винилацетата в водно-уксуснокислой среде и на молекулярный вес полученного поливинилацетата. Показано, что ацетальдегид является эффективным регулятором полимеризации винилацетата в гомогенной среде, он уменьшает средний молекулярный вес поливинилацетата и значительно снижает его полидисперсность.

Рис. 2, табл. 5, библиографические ссылки 2.

В предыдущем сообщении было указано, что при проведении полимеризации винилацетата в водных растворах уксусной кислоты в присутствии регуляторов полимеризации удается получить растворимый в доступных растворителях поливинилформаль.

В настоящей работе рассматриваются результаты исследования влияния ряда параметров на процесс полимеризации винилацетата в водно-уксуснокислой среде с целью определения оптимальных условий полимеризации, обеспечивающих получение поливинилацетата заданного молекулярного веса и полидисперсности. В качестве инициатора полимеризации использовался персульфат аммония, а в качестве регулятора полимеризации — ацетальдегид. Выбор водного раствора уксусной кислоты был обусловлен тем, что последующий процесс — ацеталирование поливинилацетата формальдегидом проводилось в той же среде.

Методика проведения опытов аналогична описанной ранее [1].

Экспериментальная часть

Проведено несколько серий опытов с целью определения влияния концентрации уксусной кислоты, мономера, регулятора и инициатора на скорость полимеризации винилацетата и свойства полученных

полимеров. Была определена также зависимость процесса полимеризации от температуры.

Полученные результаты приведены в таблицах 1—4.

Таблица 1

Влияние концентрации винилацетата

Концентрация винилацетата в системе, %	Продолжительность процесса полимеризации, часы	Содержание остаточного мономера, %	Вязкость 10%-ного раствора ПВА в бензоле, сп.
30	8—9	0,9	7,78
35	8—9	0,8	7,75
40	8—9	0,97	7,52
45	8—9	0,7	7,65
50	9—10	1,1	7,63
60	12—14	1,27	6,97
70	12—14	1,46	6,88

Таблица 2

Влияние концентрации инициатора

Концентрация инициатора, %	Продолжительность процесса, часы	Содержание остаточного мономера, %	Вязкость 10%-ного раствора ПВА в бензоле, сп.
0,05	14—15	1,1	6,2
0,15	8—10	0,9	5,71
0,25	6—7	0,7	5,49
0,35	4—5	0,6	5,32
0,45	4—5	0,7	5,71
0,55	4—5	0,4	5,1
0,75	4—5	0,33	5,09
		0,35	4,88

Таблица 3

Влияние концентрации среды на процесс полимеризации

Концентрация среды (уксусной кислоты), %	Продолжительность процесса, часы	Содержание остаточного мономера, %	Вязкость 10%-ного раствора ПВА в бензоле
40	реакция не шла		
45	реакция не шла		
50	13—14	1,12	6,88
60	6—7	0,98	6,59
65	5—6	0,91	5,73
70	4,5—5	0,97	4,55

Таблица 4

Влияние температуры

Температура процесса, °С	Продолжительность процесса, часы	Содержание остаточного мономера, %	Вязкость 10%-ного раствора ПВА в бензоле, сп.
55	58	1,10	3,30
60	10	0,97	5,50
65	8	0,92	6,62
70	4	0,92	6,91

На основании приведенных данных можно сделать следующие заключения.

Увеличение концентрации мономера в системе от 30 до 50% заметного влияния на скорость полимеризации винилацетата не оказывает, в то время как увеличение ее от 50 до 70% приводит к значительному увеличению продолжительности процесса. В этом аномальном явлении, безусловно, нельзя видеть противоречия в наших представлениях о кинетике радикальной полимеризации мономера, а лишь специфичность поведения сульфатных радикалов в водно-уксуснокислой среде.

Следующая серия опытов посвящалась изучению влияния концентрации ацетальдегида (регулятора) на скорость полимеризации винилацетата, молекулярный вес и полидисперсность полученного поливинилацетата. Результаты этих опытов приведены в таблице 5 и на графиках (рис. 1 и 2).

Таблица 5

Влияние концентрации регулятора на процесс полимеризации винилацетата при продолжительности процесса 6 час

Концентрация регулятора, % (от веса винилацетата)	Молекулярный вес полимера	Вязкость раствора ПВА в бензоле, сп.
—	56880	18,5
0,25	35630	17,3
0,50	27690	15,9
0,75	22500	14,6
1,00	19500	12,9
1,50	13900	11,2

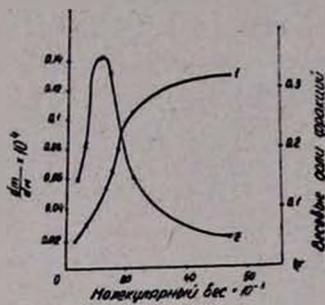


Рис. 1.

Полученные результаты (табл. 5) показывают, что ацетальдегид, являясь переносчиком цепи с константой переноса  $—660 \cdot 10^{-4}$  (при  $60^\circ$ ) обрывает растущую полимерную цепь, образуя новый радикал, способный иницировать полимеризацию. Прямым доказательством этого положения являются результаты, полученные при определении полидисперсности образцов поливинилацетата, полученных полимеризацией винилацетата в присутствии и без ацетальдегида.

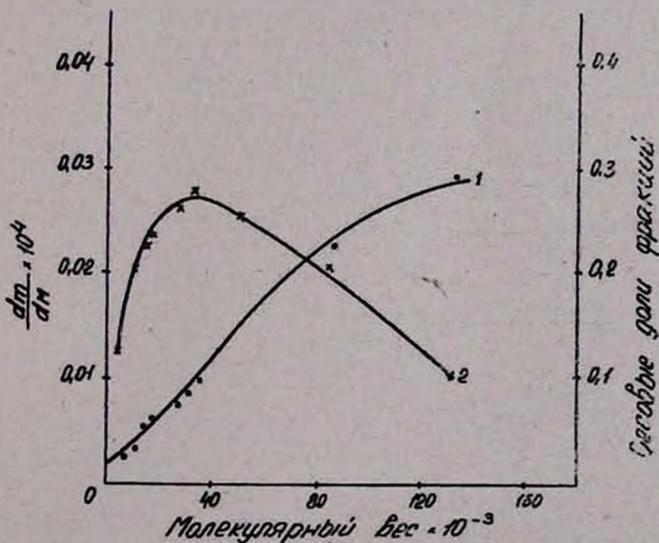


Рис. 2.

Фракционирование образцов поливинилацетата проводилось при 20° методом дробного осаждения. В качестве растворителя использовался метанол, а в качестве осадителя—вода. Осажденная фракция из раствора поливинилацетата с первоначальной концентрацией 5% отделялась декантацией, промывалась смесью растворителя и осадителя, взятой в том соотношении, в каком началось осаждение данной фракции, и сушилась в вакууме при 30—35°.

Результаты, полученные при определении фракционного состава двух образцов полимера и молекулярного веса отдельных фракций, изображены в виде дифференциальных и интегральных кривых (см. рис. 1 и 2). Из этих данных видно, что ацетальдегид является достаточно эффективным регулятором степени полимеризации поливинилацетата. Наличие одного процента ацетальдегида в системе резко снижает полидисперсность получаемого поливинилацетата. Молекулярно-весовое распределение полимера без регулятора характеризуется значением молекулярных весов от 500 до 131000, а в присутствии 1% регулятора — значением молекулярных весов от 3000 до 53000.

#### ՊՈԼԻՎԻՆԻԼՅՈՐՄԱԼԻ ՍՏԱՑՈՒՄԸ:

II. ՎԻՆԻԼԱՑԵՏԱՅԻ ՊՈԼԻՄԵՐԱՑՈՒՄԸ ՔԱՅԱՆԱԹԹՎԻ ՋՐԱՅԻՆ ԼՈՒՄՈՒՅԹՈՒՄ

Հ. Ե. ՀԱԿՈՐՅԱՆ, Մ. Բ. ՕՐԴՅԱՆ, Լ. Հ. ՍԱՐԳՍՅԱՆ Զ. Խ. ՍԱՐԳՍՅԱՆ ԵՎ  
Ռ. Հ. ԳԵՎՈՐԿՅԱՆ

Ա մ փ ո փ ո լ մ

Հետազոտվել է վինիլացետատի պոլիմերացումը քացախաթթվի ջրային լուծույթում, Ուսումնասիրվել են վինիլացետատի պոլիմերացման արագութիւնը և ստացված պոլիմերի հատկութիւնները՝ կախված քացախաթթվի, մոնոմերի, կարգավորիչի և հարուցիչի կոնցենտրացիաներից, ինչպես նաև պրոցեսի ջերմաստիճանից: Որոշված են ռեակցիայի այն պայմանները, որոնք ապահովում են ցանկացած մոլեկուլային կշռով և պոլիդիսպերսականությամբ պոլիվինիլացետատի ստացումը:

#### Л И Т Е Р А Т У Р А

1. А. Е. Акопян, М. Б. Ордян, Л. А. Саркисян, Дж. Х. Саркисян, Р. Г. Геворкян, Арм. хим. ж. (в печати).
2. И. Сакурада, Химия и технология полимеров, № 10, 82 (1964).