

ИЗУЧЕНИЕ ЗАВИСИМОСТИ МВР ПОЛИВИНИЛАЦЕТАТА ОТ ГЛУБИНЫ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ВИНИЛАЦЕТАТА, ИНИЦИИРОВАННОЙ В МЕТАНОЛЬНОМ РАСТВОРЕ СИСТЕМАМИ ПЕРЕКИСЬ БЕНЗОИЛА И ТРИЭТАНОЛАМИН—ПЕРЕКИСЬ БЕНЗОИЛА

Р. Г. МЕЛКОНЯН, С. Л. МХИТАРЯН, Н. М. БЕЙЛЕРЯН, Г. А. МАРМАРЯН,
 Д. Д. ГРИГОРЯН и Ж. Н. ЧОБАНЯН

Ереванский государственный университет

Поступило 30 III 1976

Установлено, что при $O < [TR\dot{A}]/[PB] < 1$ винилацетат (ВА) в концентрированном метанольном растворе полимеризуется с самоускорением, подавляемым при $(TR\dot{A})/(PB) > 2$. В полном согласии с теорией в первом случае $\bar{M}_v$ растет симбатно с самоускорением, во втором — $\bar{M}_v$ практически не зависит от конверсии. Увеличение исходной концентрации ТРЭА приводит, с одной стороны, к уменьшению $\bar{M}_v$ и степени разветвленности, с другой — к увеличению полидисперсности независимо от глубины превращения, хотя ТРЭА существенно не влияет на $\bar{M}_v(\max)$ (≈ 25000).

Рис. 4, библи. ссылок 4.

Полимеризация почти всех классических мономеров, в том числе ВА, в массе или в присутствии малых добавок разбавителей протекает с самоускорением, не только нарушающим стационарность процесса, но и ухудшающим физико-химические свойства полимера. В [1, 2] показано, что при применении в качестве иницирующей системы триэтанолламин (ТРЭА)—перекись бензоила (ПБ) в соотношении $[TR\dot{A}]/[PB] = 1:1$ для полимеризации ВА в концентрированном растворе метанола в указанных условиях гель-эффект (самоускорение) подавляется и до 90—92% конверсии соблюдается стационарность процесса. Авторами приведенных работ не изучено влияние данной иницирующей системы на свойства полученного поливинилацетата (ПВА).

Целью настоящей работы является исследование влияния иницирующей системы ТРЭА—ПБ на некоторые свойства полученных полимеров.

Экспериментальная часть

Очистка исходных веществ описана в [3, 4]. Опыты по полимеризации проводились в круглодонной трехтубусной колбе, снабженной обратным холодильником и стеклянной мешалкой, в атмосфере аргона, очищенного от кислорода, при постоянной температуре $(50 \pm 0,5)^\circ$.

Глубина конверсии определялась гравиметрически. Образцы ПВА осаждались из *n*-гексана и высушивались до постоянного веса под вакуумом. Средние молекулярные веса ($\overline{M}_v$) образцов ПВА и продукта его омыления—поливинилового спирта (ПВС), определялись вискозиметрически. Степень разветвленности (Q) образцов ПВА определялась по формуле

$$Q = \overline{P}_{\text{ПВА}} \cdot \overline{P}_{\text{ПВС}} \overline{P}_{\text{ПВА}} - \overline{P}_{\text{ПВС}},$$

где Q — число звеньев в полимерной цепи, соответствующее одному ветвлению, $\overline{P}$ — средняя степень полимеризации.

МВР полимеров определялось из кривых турбидиметрического титрования соответствующих образцов ПВА на основе построенной нами номограммы для системы поливинилацетат—метанол—вода.

Обсуждение результатов

Как видно из рис. 1, при иницировании только ПБ и $[\text{ТРЭА}]/[\text{ПБ}] = 1:1$ (кр. 1 и 2) полимеризация протекает с самоускорением. При $[\text{ТРЭА}]/[\text{ПБ}] \geq 2$ самоускорение полностью подавляется. Авторами работы [2] это явление объясняется ингибирующим

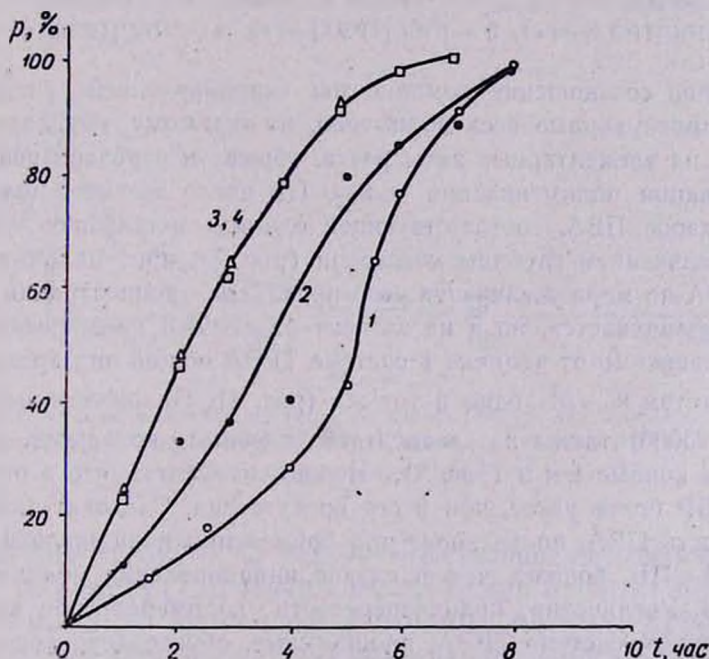


Рис. 1. Зависимость глубины превращения винилацетата от времени, %:
1 — $[\text{ПБ}]/[\text{ТРЭА}] = 1:0$, 2 — $[\text{ПБ}]/[\text{ТРЭА}] = 1:1$, 3 — $[\text{ПБ}]/[\text{ТРЭА}] = 1:2$,
4 — $[\text{ПБ}]/[\text{ТРЭА}] = 1:3$.

действием одного из продуктов взаимодействия перекиси бензоила с триэтанолламином. Естественно полагать, что устранение гель-эффекта должно способствовать улучшению физико-химических свойств полу-

ченного полимера. Из рис. 2 следует, что при иницировании полимеризации только ПБ и $[\text{ТРЭА}]/[\text{ПБ}] \leq 1$, (η) симбатно увеличивается с глубиной конверсии, а при иницировании системой $[\text{ТРЭА}]/[\text{ПБ}] \geq 2$ (η) остается постоянной.

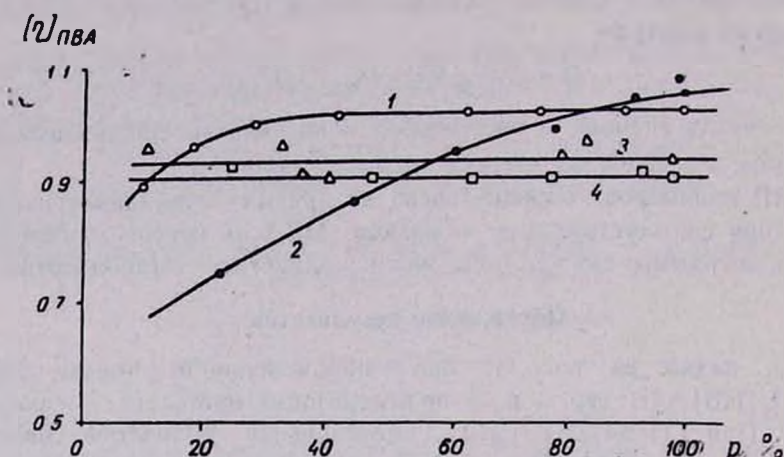


Рис. 2. Зависимость $[\eta]_{\text{ПВА}}$ от глубины конверсии: 1 — $[\text{ПС}]/[\text{ТРЭА}] = 1:0$, 2 — $[\text{ПБ}]/[\text{ТРЭА}] = 1:1$, 3 — $[\text{ПБ}]/[\text{ТРЭА}] = 1:2$, 4 — $[\text{ПБ}]/[\text{ТРЭА}] = 1:3$.

Влияние соотношения компонентов иницирующей системы на средние молекулярные веса полимеров, по-видимому, обусловлено его влиянием на элементарные акты роста, обрыва и передачи цепей. При иницировании полимеризации только ПБ число звеньев в полимерной цепи образцов ПВА, соответствующей одному ветвлению, уменьшается с увеличением глубины конверсии (рис. 3), при наличии в системе ТРЭА по мере увеличения его начальных концентраций оно не только увеличивается, но и не зависит от степени превращения мономера. Независимо от наличия в системе ТРЭА общий вид кривых МВР в координатах $W-\bar{M}_v$ один и тот же (рис. 4). Положение максимума ($\bar{M}_{v_{\text{max}}} = 25000$) также не зависит от глубины конверсии. Однако, сравнивая кривые 1 и 2 (рис. 4), можно заметить, что в отсутствие ТРЭА МВР более узкое, чем в его присутствии. Следовательно, полидисперсность ПВА, полученного при применении иницирующей системы ТРЭА—ПБ, больше, чем в случае иницирования полимеризации одной ПБ. Увеличение полидисперсности полимеров при наличии в иницирующей системе ТРЭА, по-видимому, обусловлено дополнительной реакцией передачи цепи через молекулы триэтаноламина и продуктов реакции ТРЭА+ПБ. Об этом свидетельствуют значения средних молекулярных весов образцов ПВА, полученных при одинаковых глубинах конверсии ($P=100\%$) в одном случае в отсутствие ТРЭА ($\bar{M}_v = 230000$), в другом—при иницирующей системе $[\text{ТРЭА}]/[\text{ПБ}] = = 3:1$ ($\bar{M}_v = 190000$).

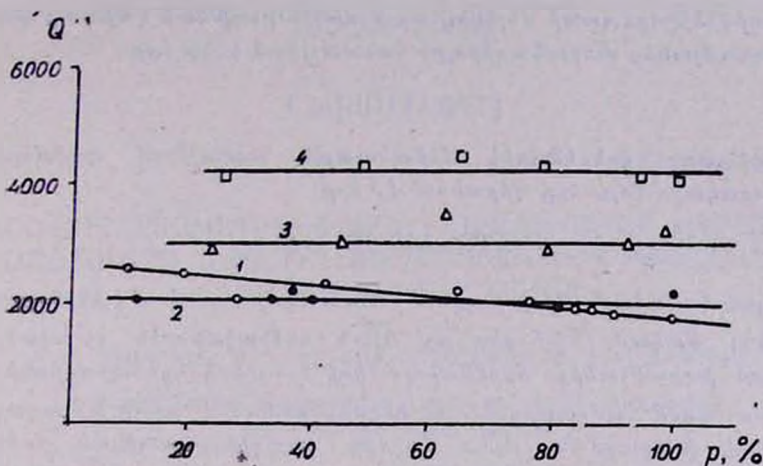


Рис. 3. Зависимость разветвленности (Q) образцов ПВА от глубины конверсии: 1 — $[\text{ПВ}]/[\text{ТРЭА}] = 1:0$, 2 — $[\text{ПВ}]/[\text{ТРЭА}] = 1:1$, 3 — $[\text{ПВ}]/[\text{ТРЭА}] = 1:2$, 4 — $[\text{ПВ}]/[\text{ТРЭА}] = 1:3$.

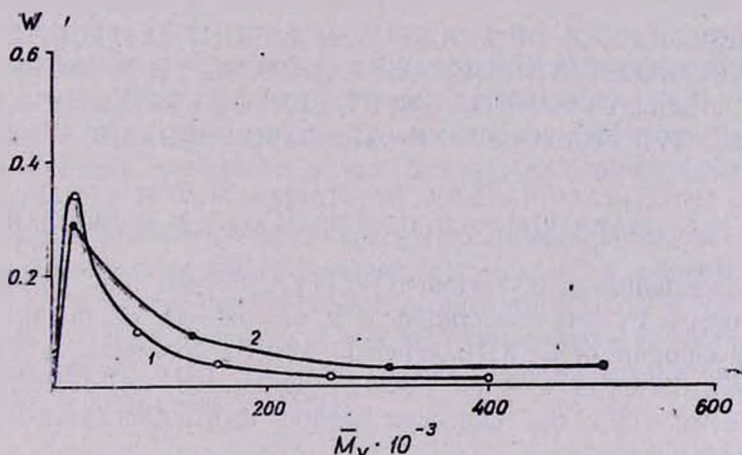


Рис. 4. Кривые молекулярно-весаого распределения для образцов 100% конверсии: 1 — ПВА, полученный иницированием только ПВ, 2 — ПВА, полученный иницированием $[\text{ПВ}]/[\text{ТРЭА}] = 1:3$.

ԲԵՆԶՈՒԼ ՊԵՐՕՔՍԻԴ ԵՎ ՏՐԻԷՔԱՆՈԼԱՄԻՆ-ԲԵՆԶՈՒԼ ՊԵՐՕՔՍԻԴ
ՀԱՄԱԿԱՐԳՈՎ ՀԱՐՈՒՅՎԱԾ ՄԵՔԱՆՈԼԱՅԻՆ ԼՈՒԾՈՒՅԹՈՒՄ
ՎԻՆԻԼԱՑԵՏԱՏԻ ՊՈԼԻՄԵՐՈՒՄԻՑ ՍՏԱՑՎԱԾ ՊՈԼԻՎԻՆԻԼԱՑԵՏԱՏԻ
ՄՈԼԵԿՈՒԼԱՐ-ԿՇՈՒՅՑԻՆ ԲԱՇԽՄԱՆ ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆԸ
ԿԱԽՎԱԾ ՓՈԽԱՐԿՄԱՆ ԽՈՐՈՒԹՅՈՒՆՑԻՆ

Ռ. Գ. ՄԵԼՔՈՆՅԱՆ, Ս. Լ. ՄԽԻԹԱՐՅԱՆ, Ն. Մ. ԲԵՅԼԵՐՅԱՆ,
Գ. Ա. ՄԱՐՄԱՐՅԱՆ, Ջ. Դ. ԴՐԻԳՈՐՅԱՆ և Ժ. Ն. ՋՈՐԱՆՅԱՆ

Բենզոլի պերօքսիդ և տրիէթանոլամին-բենզոլի պերօքսիդ համակարգով
հարուցված մեթանոլային լուծույթում վինիլացետատի պոլիմերումից ստաց-

ված պոլիվինիլացետատի մոլեկուլյար-կշռային բաշխման կախումը փոխարկման խորությունից ուսումնասիրելիս հաստատված է, որ երբ

$$[\text{TPЭА}]/[\text{ПБ}] \leq 1 \quad (1)$$

վինիլացետատը կոնցենտրիկ մեթանոլային լուծույթում պոլիմերվում է ինքնաարագացմամբ, որը վերանում է, երբ

$$[\text{TPЭА}]/[\text{ПБ}] \geq 2 \quad (2)$$

Տեսութայան համաձայն (1)-ի դեպքում $\overline{M}_0$ -ն սիմբատ աճում է ինքնաարագացման հետ: Սակայն (2)-ի դեպքում $\overline{M}_0$ -ն գործնականորեն կախված չէ փոխարկման խորությունից: Տրիէթանոլամինի ելային կոնցենտրացիայի մեծացումը հարուցող համակարգում մի կողմից բերում է $\overline{M}_0$ -ի և ճյուղավորման աստիճանի փոքրացման, մյուս կողմից պոլիդիսպերսության մեծացման, անկախ փոխարկման խորությունից, շնայած այն բանին, որ տրիէթանոլամինը էպպես չի աղդում $\overline{M}_0$ (max)-ի վրա ($\overline{M}_0$ (max) ≈ 25000),

DEPENDENCE OF MOLECULAR WEIGHT DISTRIBUTION ON VINYLACETATE POLYMERIZATION DEPTH IN METHANOL SOLUTION INITIATED BY BENZOYL PEROXIDE AND TRIETHANOLAMINE—BENZOYL PEROXIDE SYSTEM

R. G. MELKONIAN, S. L. MKHITARIAN, N. M. BEYLERIAN,
G. A. MARMARIAN, J. D. GRIGORIAN and J. N. CHOBANIAN

It is established that when $0 \leq [\text{TEA}]/B_p \leq 1$ the polymerization of VA occurs by self acceleration with an increase of in the presence of small amounts of CH_3OH . When $[\text{TEA}]/[B_p] \geq 2$ there is no self acceleration, decreases and the obtained polymer is less branched in the presence of TEA the molecular weight distribution-curve is a little broadened.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Շ. Լ. Մխիտարյան, Օ. Ա. Շալտյկյան, Ն. Մ. Բեյլերյան, Արմ. քիմ. թ., 21, 375 (1968).
2. Շ. Լ. Մխիտարյան, Օ. Ա. Շալտյկյան, Ն. Մ. Բեյլերյան, Արմ. քիմ. թ., 22, 384 (1969).
3. Ն. Մ. Բեյլերյան, Ր. Գ. Մելկոնյան, Օ. Ա. Շալտյկյան, Մոլ. թ. ԵԳՄ (սեր. եստես. նա-յւ), № 2, 25 (1970).
4. Բ. Մ. Տոգոմոնյան, Ն. Մ. Բեյլերյան, Օ. Ա. Շալտյկյան, ԺԱՆ Արմ. ՍՍՐ 34, 201 (1962).