

ОМЫЛЕНИЕ ПОЛИВИНИЛАЦЕТАТА БЕЗ ВЫДЕЛЕНИЯ ПРИ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ВИНИЛАЦЕТАТА В ПРИСУТСТВИИ ВОДЫ

Р. В. ЕГОЯН, Н. М. БЕЙЛЕРЯН, Г. А. МАРМАРЯН и С. К. ГЕВОРКЯН

Ереванский государственный университет

Поступило 4 X 1976

Исследована полимеризация винилацетата при глубоких степенях полимеризации разными иницирующими системами в водно-метанольных средах. С практической точки зрения оптимальным можно считать иницирование системой персульфат калия—триэтаноламин. Проведено омыление поливинилацетата без выделения в водно-метанольной среде.

Табл. 3, библи. ссылок 2.

Ранее нами было установлено, что скорость радикальной полимеризации винилацетата (ВА) в гомогенных условиях увеличивается при переходе от метанольных к водно-метанольным растворам, одновременно растут молекулярные веса поливинилацетата (ПВА) [1]. Наблюдалось также уменьшение разветвленности ПВА при полимеризации ВА в водно-метанольных растворах [1, 2].

Цель настоящей работы—выяснить практическую ценность вышеуказанных систем.

В первой серии опытов проводилась иницированная динитрилом азопомасляной кислоты (ДАК) полимеризация ВА в водно-метанольных средах. От опыта к опыту увеличивалась концентрация воды, вплоть до гетерогенности. Опыты проводились в закрытых ампулах при 60°. Полученные данные приведены в табл. 1, из которой видно, что по мере увеличения концентрации воды молекулярные массы ПВА увеличиваются, а разветвленность образовавшихся макромолекул уменьшается.

Во второй серии опытов полимеризация ВА проводилась с маслянистыми водорастворимыми окислительно-восстановительными иницирующими системами, в колбе, при непрерывном перемешивании и барботаже гелием. Самые эффективные из изученных систем указаны в табл. 2, где приведены также условия полимеризации, средневязкостные молекулярные массы и степени разветвленности (Ф) полученных образцов ПВА.

По совокупности кинетических и молекулярно-массовых данных, приведенных в табл. 2, более выгодным можно считать процесс, ини-

цируемый окислительно-восстановительной системой персульфат калия—триэтаноламин.

Таблица 1

Зависимость средневязкостных молекулярных масс и разветвленности (Φ) ПВА от концентрации воды,
 $[BA] = 6,5$ моль/л, $[ДАК] = 1 \cdot 10^{-2}$ моль/л, $t = 60^\circ$

$[H_2O]$, вес. %	Время полимеризации, час	Выход ПВА, вес. %	$M_{ПВА} \cdot 10^{-5}$	Φ
0	8	94,0	1,17	1210
16,4	6	98,0	1,36	1877
18,0	6	98,0	1,54	2544
23,0*	4	99,8	3,44	1720

* В системе наблюдалась некоторая гетерогенность.

Таблица 2

Данные полимеризации до глубоких степеней превращения ВА в водно-метанольных гомогенных средах

$[BA]$ моль/л	Конц. иниц. системы, моль/л		Конц. раств., моль/л		Темп. пол., $^\circ C$	Выход ПВА, вес. %	$M_{ПВА} \cdot 10^{-5}$	$\Phi \cdot 10^{-3}$
	$[K_2S_2O_8] \cdot 10^3$	$[TЭА] \cdot 10^3$	$[Cu_2OH]$	$[H_2O]$				
6,0	5,0	2	8,2	3,9	40	94	1,54	1,97
4,7	7,5	5	8,1	3,3	50	100	1,60	1,24
5,3	$[ПБ] = 7,5 \cdot 10^{-3}$		9,2	3,0	50	83	1,40	1,18

Была сделана также попытка разработать ускоренный метод получения поливинилового спирта (ПВС) без удаления ПВА из реактора, т. е. без осаждения его и вторичного растворения для щелочного омыления. Для этого полученный ПВА при 60° в том же реакторе разбавляли метанолом и проводили омыление ПВА добавлением из делительной воронки определенного количества метанольного раствора щелочи при непрерывном перемешивании реакционной массы.

Получается белый «хлопкообразный» ПВС. Тот же образец ПВА подвергали омылению обычным способом для сравнения с ПВС, полученным непрерывным способом в водно-метанольной среде.

Таблица 3

Зависимость средневязкостных молекулярных масс ПВС от способа омыления ПВА

Способ омыления	$M_{ПВА} \cdot 10^{-5}$	$[\eta]_{ПВС}$	$M_{ПВС} \cdot 10^{-4}$
Прерывный	1,41	0,69	3,79
Непрерывный без $RNO \cdot$	1,41	0,54	2,69
Прерывный	2,15	0,62	3,22
Непрерывный с $RNO \cdot$	2,15	0,65	3,4

Из данных табл. 3 видно, что молекулярная масса ПВС, полученного непрерывным способом, меньше полученного обычным способом. Предположительное объяснение этого факта деструкцией ПВА или ПВС в процессе омыления оставшимся в системе инициатором подтвердилось.

Деструкцию удалось полностью предотвратить проведением омыления в присутствии эквимольных количеств стабильного радикала. $\text{RNO}^\bullet$ (2,2,6,6-тетраметил-4-оксипиридин-1-оксил).

**ՊՈԼԻՎԻՆԻԼԱՑԵՏԱՏԻ ՍԱՊՈՆԱՑՈՒՄԸ ԱՆԸՆԴՀԱՏ ԵՂԱՆԱԿՈՎ
ՋՐԻ ԱՌԿԱՅՈՒԹՅԱՄԲ ՎԻՆԻԼԱՑԵՏԱՏԸ ՊՈԼԻՄԵՐԵԼԻՍ**

Ռ. Վ. ԵՂՈՅԱՆ, Ն. Մ. ԲԵՅԼԵՐԻԱՆ, Գ. Ա. ՄԱՐՄԱՐԻԱՆ և Ս. Կ. ԳԵՎՈՐԳՅԱՆ

Տարբեր հարուցող սխտեմներով ջուր-մեթանոլային միջավայրում ուսումնասիրվել է վինիլացետատի պոլիմերումը խորը փոխարկումների տակ: Գործնական տեսակետից ամենաարդյունավետը պետք է համարել կալիումի պերսուլֆատ-տրիէթանոլամին սխտեմով հարուցված վինիլացետատի պոլիմերումը: Կատարված է պոլիվինիլացետատի սապոնացումը անընդհատ եղանակով ջուր-մեթանոլային միջավայրում:

**A CONTINUOUS METHOD OF HYDROLYSIS OF
POLYVINYLACETATE OBTAINED IN AN AQUEOUS
METHANOL MEDIUM**

R. V. EGHONYAN, N. M. BEYLERIAN, G. A. MARMARIAN
and S. K. GUEVORKIAN

The polymerization of vinylacetate in aqueous methanol mixtures with different initiating agents has been investigated. The potassium persulphate—triethanolamine initiating system was proved to be the most efficient one.

The hydrolysis of the polyvinylacetate thus obtained has been studied in the same medium.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Н. М. Бейлерян, Р. В. Егоян, Г. А. Мармарян, Арм. хим. ж., 26, 442 (1973).
2. Р. В. Егоян, Н. М. Бейлерян, С. С. Постолякян, Г. А. Мармарян, Арм. хим. ж., 27, 368 (1974).