

3. Л. В. Гюльбудагян, Ван Нгок Хыонг, Р. С. Асричян, Арм. хим. ж., 30, 493 (1977).  
4. Г. Э. Фирц-Давид, Л. Бланже, Основные процессы синтеза красителей, ИЛ, М., 1957, стр. 130.  
5. G. E. Koslov, W. M. Louer, Org. Synth., 3, 580 (1955).  
6. Г. Т. Татевосян, А. Г. Терзян, М. О. Меликян, Изв. АН Арм.ССР, ХН, 18, 282 (1965).

Армянский химический журнал, т. 36, № 8, стр. 543—546 (1983 г.)

УДК 547.361.2.+661.731.9+66.095.262.3

## ВЛИЯНИЕ РЕГУЛЯТОРА НА СКОРОСТЬ ЭМУЛЬСИОННОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ И МОЛЕКУЛЯРНУЮ МАССУ ПОЛИВИНИЛАЦЕТАТА

А. Г. САЯДЯН, М. Г. БОЯХЧЯН, Э. Б. САФАРЯН, Э. А. АКОПЯН,  
Л. Э. АГАЯН, В. Е. БАДАЛЯН и Д. Е. МАРКОСЯН

Ереванский политехнический институт им. К. Маркса  
Ереванское отделение ОНПО «Пластполимер»

Потсушило 25 V 1982

Установлено, что применение в качестве регулятора четыреххлористого углерода (ЧХУ) при эмульсионной полимеризации приводит к уменьшению скорости процесса и степени полимеризации поливинилацетата.

Показано, что регулирующая способность ЧХУ значительно выше, чем ацетальдегида или *n*-додецилмеркаптана. Применение ЧХУ в качестве регулятора позволяет варьировать молекулярную массу поливинилацетата в широких пределах и получать полимер менее разветвленной структуры.

Рис. 2, табл. 2, библиографические ссылки 15.

Благодаря комплексу ценных свойств—непожарности, высокой адгезии, совместимости с компонентами в композициях—водные дисперсии поливинилацетата находят все более широкое применение. Одновременно возрастают требования к свойствам полимера, в частности, к молекулярной массе. Варьирование молекулярной массы достигается применением регуляторов при синтезе поливинилацетата (ПВА).

В литературе имеются многочисленные данные о влиянии различных классов органических соединений на кинетику полимеризации винилацетата (ВА) в массе и растворе [1—9].

Данные же о применении регуляторов при эмульсионной полимеризации ВА весьма ограничены [10—13].

Настоящее исследование посвящено изучению возможности применения различных регуляторов для получения ПВА заданной молекулярной массы в эмульсионной системе.

### Экспериментальная часть

Эмульсионная полимеризация ВА проводилась в атмосфере воздуха при 336 К при соотношении (масс. ч.): винилацетат—45, эмульгатор ПВС 20/1—3,5, инициатор  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ —0,5,  $\text{NaHCO}_3$ —0,5,  $\text{NaOH}$ —0,07,  $\text{H}_2\text{O}$ —50, регулятор 0—1,2% от массы винилацетата.

В качестве регулятора применены ацетальдегид,  $\text{CCl}_4$  и *n*-додецилмеркаптан. Регулятор вводился в систему вместе с винилацетатом. Молекулярная масса ПВА определена методами вискозиметрии и светорассеяния; при этом получены идентичные результаты. Характеристическая вязкость ПВА определялась вискозиметром типа Уббелоде в бензоле при 303 К. Средневязкостная молекулярная масса рассчитывалась по формуле:

$$[\eta] = 2,2 \cdot 10^{-4} \cdot M^{0,65} \quad [14]$$

Исследованы влияние типа регулятора на характеристическую вязкость и кинетику полимеризации, а также изменение характеристической вязкости по ходу процесса (табл. 1, рис. 1, 2).

Таблица 1

Влияние типа регулятора на молекулярную массу ПВА  
(содержание регулятора 1% от массы винилацетата)

Показатели свойств	Без регулятора	Регулятор		
		ацетальдегид	<i>n</i> -додецилмеркаптан	$\text{CCl}_4$
Нерастворимая часть полимера, %	2,5	1,8	3,0	0,81
Характеристическая вязкость, <i>дл/г</i>	1,065	0,91	0,74	0,164
Молекулярная масса	475000	365000	266000	25500

Результаты исследований показывают, что присутствие регуляторов оказывает существенное влияние как на характеристическую вязкость полимера, так и на скорость полимеризации. В присутствии ацетальдегида, *n*-додецилмеркаптана по ходу процесса наблюдается увеличение характеристической вязкости полимера, а также его нерастворимой части, последняя при высоких конверсиях достигает значительной величины—2—3%. Применение  $\text{CCl}_4$  (рис. 1, кр. 4) приводит к равномерному регулированию характеристической вязкости, т. е. по ходу полимеризации характеристическая вязкость ПВА практически не изменяется. Однако при этом скорость полимеризации уменьшается почти в 2 раза по сравнению со скоростью полимеризации в присутствии ацетальдегида и *n*-додецилмеркаптана (рис. 2).

Анализ приведенных данных (рис. 1) показывает, что регулирующая способность  $\text{CCl}_4$  почти в 4 раза больше чем ацетальдегида и в 3 раза *n*-додецилмеркаптана.

Методом реакцирования определена степень разветвленности ПВА. Среднее число ответвлений на макромолекулу рассчитано по формуле:

$$g_n = \frac{P_{\text{исх}}}{P_{\text{реп}}} - 1 \quad [15]$$

где  $P_{\text{реп}}$ ,  $P_{\text{исх}}$  — степень полимеризации реакцированного и исходного полимера.

Полученные данные говорят о том, что ПВА, полученный в присутствии  $\text{CCl}_4$  (1,2%), менее разветвлен по сравнению с ПВА, полученным без регулятора; числа ответвлений на макромолекулу соответственно равны 0,3 и 1,07.

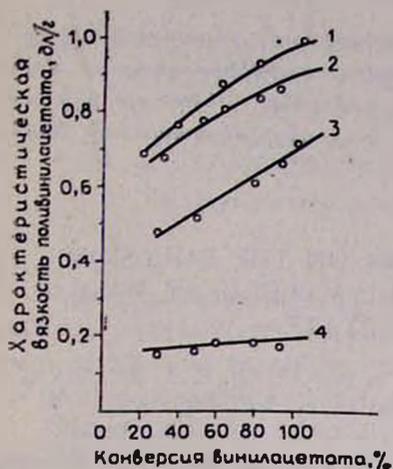


Рис. 1. Зависимость характеристической вязкости поливинилацетата от конверсии винилацетата в присутствии регулятора: 1 — без регулятора, 2 — ацетальдегид, 3 — *n*-додecilмеркаптан, 4 — ЧХУ.

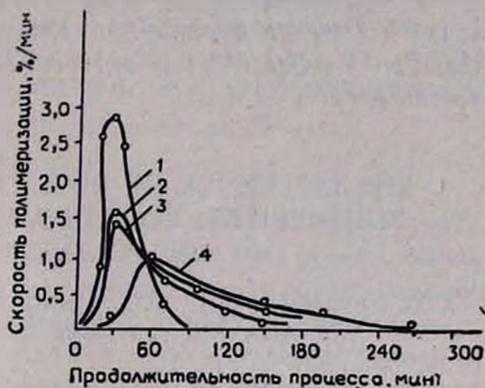


Рис. 2. Зависимость скорости полимеризации от продолжительности процесса и типа регулятора: 1 — без регулятора, 2 — ацетальдегид, 3 — *n*-додecilмеркаптан, 4 — ЧХУ.

Изучено влияние изменения концентрации  $\text{CCl}_4$  на молекулярную массу ПВА.

Таблица 2  
Влияние концентрации  $\text{CCl}_4$  на молекулярную массу ПВА

Концентрация $\text{CCl}_4$ , % (на массу ВА)	Характеристическая вязкость, дл/г	Гель-фракция, %	Молекулярная масса
0,0	1,065	2,5	475000
0,1	0,600	2,3	193000
0,2	0,440	1,9	120000
0,4	0,268	1,8	55700
0,8	0,182	1,2	30800
1,0	0,164	0,8	25500
1,2	0,124	0,8	21600

Данные табл. 2 показывают, что присутствие даже небольших количеств  $\text{CCl}_4$  в системе приводит к резкому уменьшению молекулярной массы поливинилацетата, т. е. изменением содержания  $\text{CCl}_4$  возможно варьирование молекулярной массы в широких пределах от 475000 до 21000.

ԿԱՐԳԱՎՈՐԻՉԻ ԱԶԴԵՑՈՒԹՅՈՒՆԸ ՎԻՆԻԼԱՑԵՏԱՏԻ ԷՄՈՒԼՍԻՈՆ  
ՊՈԼԻՄԵՐԱՑՄԱՆ ԱՐԱԳՈՒԹՅԱՆ Ե ՊՈԼԻՎԻՆԻԼԱՑԵՏԱՏԻ  
ՄՈԼԵԿՈՒԼԱՑԻՆ ՄԱՍՍԱՑԻ ՎՐԱ

Հ. Գ. ՍԱՅԱԴՅԱՆ, Մ. Գ. ԲՈՑԱԽԶՅԱՆ, Է. Բ. ՍԱՖԱՐՅԱՆ, Է. Հ. ՀԱԿՈՐՅԱՆ, Հ. Է. ԱՂԱՅԱՆ,  
Վ. Ե. ԲԱԴԱԼՅԱՆ Ե Գ. Ե ՄԱՐԿՈՍՅԱՆ

Ցույց է տրված, որ կարգավորիչների օգտագործումը բերում է վինիլացետատի պոլիմերացման արագության և ստացվող պոլիվինիլացետատի մոլեկուլային մասսայի փոքրացմանը, ընդ որում ածխածնի տետրաքլորիդի ազդեցությունն ավելի մեծ է քաղախալոբհիդրի և Ե--դոդեցիլմերկապտանի համեմատությամբ:

THE INFLUENCE OF REGULATORS ON THE EMULSION  
POLYMERIZATION RATE AND THE MOLECULAR MASS  
OF POLYVINYL ACETATE

A. G. SAYADIAN, M. G. BOYAKHCHIAN, E. B. SAFARIAN, E. A. AKOPIAN,  
A. E. AGAYAN, V. Ye. BADALIAN and D. Ye. MARKOSSIAN

The possibility of using various regulators in the emulsion polymerization of vinyl acetate has been studied.

It has been established that the use of regulators brings to a decrease in the polymerization rate and the molecular mass of polyvinyl acetate, the regulating ability of carbon tetrachloride being higher than that of acetaldehyde and H-dodecylmercaptan.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. *Капитани*, Импернале, РЖХ, 61747 (1956).
2. *Сираси Макото*, РЖХ, 14С133 (1964).
3. *Օձ Նի Նիլ. Քակ Տանգ Յաе*, РЖХ, 8С160 (1972).
4. С. Ն. Միտարյան, Н. М. Бейлерյан, Арм. хим. ж., 31, 388 (1978).
5. Р. Г. Меликян, Н. М. Бейлерյан, Сб. «Карбоцепные полимеры», Изд. «Наука», М., 1977, стр. 20.
6. *Бузелли, Линдемман, Блейде*, J. Polymer Sci, 28, 485 (1958).
7. *Мацумото, Укидо, Такаяма, Эгути, Мукумото, Имаи, Кадзуса, Маэда*, Макром. Chem., 32, 13 (1959).
8. А. А. Ванжейдт, Хардя До, РЖХ, 55649 (1960).
9. А. С. Шостаковский, Изв. АН СССР, ОХН, 1958 64.
10. Швейц пат. 315329, 29.09.56, РЖХ, 1761011 (1959).
11. М. А. Эфиаджян, А. Е. Аюпян, С. Г. Григорян, Арм. хим. ж., 23, 263 (1969).
12. А. Е. Аюпян, М. Б. Ордян, Г. М. Беляева, М. А. Маркосян, Арм. хим. ж., 19, 378 (1966).
13. D. Donescu, C. Hagiopoi, M. Munteanu, B. Dimonie, J. Gavai, РЖХ, 15С200 (1975).
14. M. Rao, Ramakrishna V. Kalpagam, J. Pol. Sci., 49, 14 (1961),
15. И. М. Домарева, В. П. Будров, ВМС, 13, 7, 505 (1971).