

ВЛИЯНИЕ НАПОЛНИТЕЛЯ—ВСПУЧЕННОГО ПЕРЛИТОВОГО ПЕСКА—НА МОЛЕКУЛЯРНО-МАССОВЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПОЛИВИНИЛАЦЕТАТА ПРИ ПОЛИМЕРИЗАЦИОННОМ НАПОЛНЕНИИ

Э. В. ПОКРИКЯН, Г. Э. САФАРЯН, С. М. АЙРАПЕТАН, С. Б. ГЕВОРКЯН,
Л. А. АКОПЯН и С. Г. МАЦОЯН

Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван

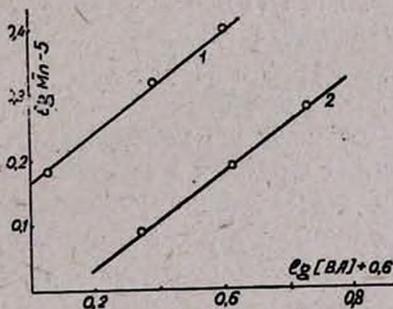
Поступило 30 V 1984

Исследовано влияние перлитового песка на молекулярно-массовые характеристики поливинилацетата, получаемого при полимеризационном наполнении. Показано, что при осуществлении полимеризации в присутствии наполнителя имеет место снижение молекулярной массы, обусловленное увеличением скорости обрыва.

Рис. 5, табл. 1, библиографические ссылки 7.

Ранее было показано, что поливинилацетат (ПВА), полученный в присутствии аппретированного хлорсиланами вспученного перлитового песка (ПП) в водно-эмульсионной системе в присутствии защитного коллоида—поливинилового спирта (ПВС), имеет более низкие молекулярную массу и степень разветвленности, чем полимер, полученный в отсутствие ПП [1]. Настоящая статья посвящена более детальному изучению влияния ПП на молекулярно-массовые характеристики ПВА при полимеризационном наполнении.

Рис. 1. Логарифмическая зависимость среднечисловой молекулярной массы от концентрации мономера: 1 — в отсутствие ПП, 2 — в присутствии ПП.



Определение зависимости молекулярной массы от концентрации мономера (рис. 1) показало, что порядки зависимости в отсутствие и в присутствии ПП близки и составляют 0,38 и 0,37, соответственно. Ранее для порядка скорости по мономеру для обоих случаев было получено значение 0,37 [2], что естественно, поскольку и скорость полимеризации, и молекулярная масса полученного полимера имеют одинаковую зависимость от концентрации мономера. Это дополнительно подтверждает, что механизм полимеризации в присутствии ПП существенно не меняется.

Скорость распада персульфата калия, как показано нами ранее [3], в присутствии ПП уменьшается, что должно было привести к увеличению молекулярной массы ПВА, полученного в условиях полимериза-

ционного наполнения. Между тем наблюдается обратная картина—в присутствии ПП во всех случаях имеет место уменьшение молекулярной массы (табл.), что возможно в случае, если ПП в еще большей степени влияет на скорость обрыва, увеличивая ее.

Порядок зависимости молекулярной массы от концентрации инициатора—персульфата калия (рис. 2)—составляет 0,54, что хорошо согласуется с порядком скорости полимеризации по инициатору, равным 0,48 [2], и говорит о квадратичном обрыве.

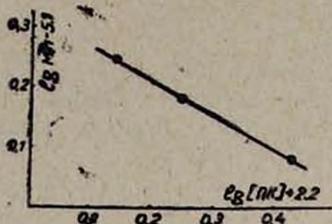


Рис. 2. Логарифмическая зависимость среднечисловой молекулярной массы от концентрации инициатора для полимеров, полученных в присутствии ПП.

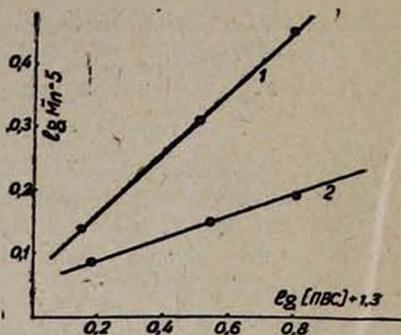


Рис. 3. Логарифмическая зависимость среднечисловой молекулярной массы от концентрации эмульгатора: 1 — в отсутствие ПП, 2 — в присутствии ПП.

Порядок по эмульгатору в присутствии ПП составляет 0,17, в его же отсутствие равен 0,38 (рис. 3). Уменьшение порядка по ПВС в присутствии ПП может быть следствием адсорбции мономерных частиц на наполнителе [2], приводящей к относительному уменьшению концентрации ПВС в районе локализации мономера.

Как уже отмечалось, ПВА, полученный в присутствии ПП, всегда имеет меньшую молекулярную массу, чем ПВА, полученный в аналогичных условиях в отсутствие ПП. Однако увеличение количества ПП, вопреки ожиданиям, приводит не к дальнейшему понижению молекулярной массы, а к некоторому ее увеличению (рис. 4). Выше было сказано, что ПП приводит к увеличению скорости обрыва, сопровождающемуся уменьшением молекулярной массы. Однако, с другой стороны, ПП уменьшает скорость распада персульфата калия и увеличивает вязкость среды, способствуя повышению молекулярной массы. По-видимому, в исследуемом интервале влияние последних двух факторов в сумме преобладает над влиянием первого.

Во всех случаях, как в отсутствие, так и в присутствии ПП, молекулярно-массовые распределения (ММР) полимеров унимодальны, при этом для полимеров, полученных в присутствии ПП, кривые ММР естественно сдвинуты в сторону меньших молекулярных масс и, как правило, для них ММР более узко (рис. 5). На рис. 5 приведены кривые ММР двух образцов ПВА, полученных в присутствии и в отсутствие ПП при прочих равных условиях. Соотношение \bar{M}_w/\bar{M}_n , характеризующее полидисперсность для образцов ПВА, полученных в отсутствие ПП в

разных условиях (табл.), ближе к 3, полученных в присутствии ПП—к 2. Таким образом, в условиях полимеризационного наполнения в присутствии ПП получается менее полидисперсный ПВА, что обусловлено в основном уменьшением степени разветвленности под влиянием ПП [1, 4, 5].

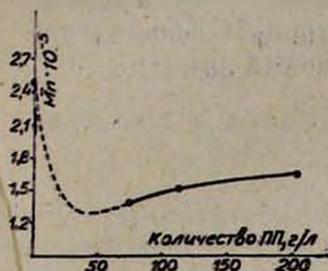


Рис. 4. Зависимость среднечисловой молекулярной массы от количества ПП.

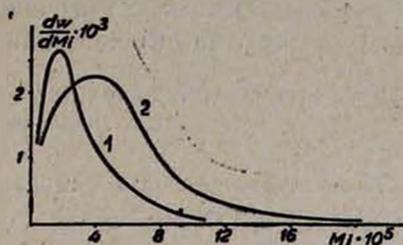


Рис. 5. ММР образцов ПВА, полученных в присутствии ПП (1) и в его отсутствие (2).

Экспериментальная часть

Условия полимеризации ВА подробно приведены в предыдущей работе [2]. Полученный полимер выделяли удалением воды, экстракцией остатка хлороформом, отгонкой растворителя, очищали 2-кратным осаждением из раствора в уксусной кислоте водой и сушили до постоянного веса при 40° и 12 тор.

Таблица

Молекулярно-массовые характеристики (\bar{M}_n , \bar{M}_w , \bar{M}_w/\bar{M}_n , при варьируемых концентрациях (С) мономера, инициатора и эмульгатора в отсутствие и в присутствии ПП при полимеризации ВА при 60°

Варьируемое вещество	С, моль/л	$\bar{M}_n \cdot 10^3$	$\bar{M}_w \cdot 10^3$	\bar{M}_w/\bar{M}_n	n
ВА в присутствии ПП	2,34	1,88	4,00	2,13	0,37
	1,37*	1,52	3,61	2,37	
	0,70	1,22	2,78	2,27	
ВА в отсутствие ПП	1,32*	2,49	8,19	3,30	0,38
	0,75	2,07	6,68	2,90	
	0,32	1,50	4,20	2,80	
ПК в присутствии ПП	0,0168*	1,52	3,61	2,37	—0,54
	0,011	1,91	4,85	2,54	
	0,0086	2,21	6,03	2,70	
ПВС в присутствии ПП	0,259*	1,52	3,61	2,37	0,17
	0,177	1,42	3,23	2,26	
	0,060	1,23	2,57	2,08	
ПВС в отсутствие ПП	0,259*	2,49	8,19	3,3	0,38
	0,130	1,88	5,66	3,01	
	0,057	1,38	3,86	2,80	

* Концентрации компонентов, оставляемых постоянными при варьировании концентрацией третьего компонента.

Кривые ММР и молекулярные массы образцов определяли на приборе ТОП-1 по уравнению Флори-Гюгенса $1/T=1,0(1+B/M^{0,5})$ [6, 7], с использованием значений констант θ и B , равных 335 К и 19,5, соответственно [5].

**ԼՅՈՒԻՒ ՓՔՆՑՎԱԾ ՊԵՐԼԻՏԱՑԻՆ ԱՎԱԶԻ, ԱԶԴԵՑՈՒՔՅՈՒՆԸ
ՊՈԼԻՎԻՆԻԼԱՅՆՏԱՏԻ ՄՈԼԵԿՈՒԼԱՑԻՆ-ՄԱՍՍԱՑԻՆ ԲՆՈՒԹԱԳՐԵՐԻ
ՎՐԱ ՊՈԼԻՄԵՐԻԶԱՑԻՈՆ ԼՅՈՆԱՎՈՐՄԱՆ ԺԱՄԱՆԱԿ**

Է. Վ. ՓՈՔՐԻԿՅԱՆ, Գ. Է. ՍԱՖԱՐԻԱՆ, Ս. Մ. ՀԱՅՐԱՊԵՏԻԱՆ, Ս. Բ. ԳՅՎՈՐԳՅԱՆ,
Լ. Ա. ՀԱԿՈՒՅԱՆ և Ս. Գ. ՄԱՏՈՅԱՆ

Ուսումնասիրված է լցոն հանդիսացող փքեցված պերլիտային ավազի ազդեցությունը պոլիվինիլացետատի մոլեկուլային-մասսային բնութագրերի վրա պոլիմերիզացիոն լցոնավորման ժամանակ: Ցույց է տրված, որ պոլիմերիզացիան լցոնի ներկայությամբ իրականացնելիս տեղի ունի մոլեկուլային մասսայի փոքրացում, որը պայմանավորված է շղթայի խզման արագության հաստատունի մեծացմամբ:

**THE INFLUENCE OF DISTENDED PERLITE SAND FILLERS UPON
MOLECULAR-WEIGHT CHARACTERISTICS OF POLYVINYLACTATE
DURING THE POLYMERIZATION FILLING**

E. V. POKRIKIAN, G. E. SAFARIAN, S. M. HAYRAPETIAN, S. B. GUEVORKIAN,
L. A. HAKOPIAN and S. G. MATSOYAN

The influence of distended perlite sand fillers upon molecular weight characteristics of polyvinylacetate during the polymerization filling has been studied. It has been demonstrated that when polymerization is conducted in the presence of the filler a lowering in the molecular weight occurs which is conditioned by an increase in the chain termination rate-constant.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Акопян Л. А., Покрикан Э. В., Сардарян А. Е., Цатурян И. С., Айрапетян С. М., Мацоян С. Г. — Арм. хим. ж., 1983, т. 36, № 4, с. 262.
2. Покрикан Э. В., Айрапетян С. М., Геворкян С. Б., Аюпян Л. А., Мацоян С. Г. — Арм. хим. ж., 1984, т. 37, № 10, с. 649.
3. Покрикан Э. В., Цатурян И. С., Айрапетян С. М., Аюпян Л. А., Мацоян С. Г. — Арм. хим. ж., 1984, т. 37, № 8, с. 525.
4. Оудиан Дж. — Основы химии полимеров. М., «Мир», 1974, с. 240.
5. Чалтыкян Р. О., Бейлерян Н. М., Симонян Л. Х., Сафарян Г. Э. — Химия и химическая технология. Межвузовский сборник научных трудов. Ереван, ЕГУ, 1983, вып. 2, с. 35.
6. Липатов Ю. С. и др., Справочник по химии полимеров. Киев, Наукова думка, 1971, с. 305, 385.
7. Цветков В. Н., Эскин В. Е., Френкель С. Я. — Структура макромолекул в растворе. М., Наука, 1964, с. 719.