

О ВОЗМОЖНОСТИ РЕГУЛИРОВАНИЯ МОЛЕКУЛЯРНЫХ СВОЙСТВ ПОЛИВИНИЛАЦЕТАТА ИЗМЕНЕНИЕМ ФИЗИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ СТИМУЛИРУЮЩЕГО ЛАЗЕРНОГО ИЗЛУЧЕНИЯ ПРИ ИНИЦИИРОВАННОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ВИНИЛАЦЕТАТА В МАССЕ

Г. Э. САФАРЯН, Л. Х. СИМОНЯН, Р. О. ЧАЛТЫКЯН,
Н. М. БЕЙЛЕРЯН и Г. А. КАЗАРЯН

Ереванский государственный университет

Поступило 14 II 1986

Изучена возможность регулирования молекулярных свойств поливинилацетата изменением физических параметров стимулирующего лазерного излучения при иницированной полимеризации в массе. Показано, что изменением частоты повторения импульсов лазерного излучения можно регулировать молекулярно-массовые распределения и разветвленность.

Рис. 3, библиографические ссылки 9.

В процессах полимеризации для полного понимания механизма обрыва и передачи цепей необходимо изучение разветвленности макромолекул, молекулярных масс и молекулярно-массовых распределений (ММР) полимеров.

В работе [1] при обработке кривых ММР показано, что для радикально-цепных процессов при $\bar{M}_w/\bar{M}_n > 2,0$ получают разветвленные полимеры. В работах [2—4] дается теоретическая связь между шириной ММР, разветвленностью и степенью конверсии полимеров.

В последние годы ведутся работы по стимулированию процессов полимеризации и регулированию молекулярных масс лазерным излучением [5—7]. Анализ данных работы [7], в которой стимулирование процесса иницированной полимеризации винилацетата (ВА) осуществлялось рубиновым лазером, показал, что ширина кривых ММР продуктов и их разветвленность довольно большие, но они зависят от мощности и дозы облучения. Так как вариации физических параметров излучения для рубинового лазера ограничены, в настоящей работе подробно изучены возможности регулирования ММР и разветвленности образцов ПВА при стимулировании иницированной полимеризации ВА азотным лазером, имеющим большие пределы изменения частоты повторения импульсов ($1 \div 65$ Гц) и интенсивности излучения, при длительности импульса 5 нс и $\lambda = 337,1$ нм. Мощность единичного импульса оставалась равной 140 кВт. Используемый ВА очищался форполимеризацией и дальнейшей ректификационной перегонкой [8]. Скорость полимеризации изучалась dilatометрически. Степень конверсии по номеру доводилась до 3,5%. Используемый инициатор азоксибутиронитрил (АИБН) очищался 4-кратной перекристаллизацией из абсолютного метанола и осушался до постоянного веса при 20°. Во всех экспериментах концентрация АИБН сохранялась равной 0,042 моль/л, тем-

пература $T=30^\circ$. Кривые ММР образцов ПВА снимались на приборе ТОП-1 [7].

На кривых спектров ММР (рис. 1) видно, что при малых частотах повторения импульсов имеются два горба, один из которых слабо выражен, кроме того, кривые имеют длинный высокомолекулярный хвост. Анализ результатов говорит о том, что второй горб в области высоких молекулярных масс связан с термическим инициированием процесса, скорость которого при малых частотах повторения импульсов сравнима с общей скоростью процесса; при больших частотах общая скорость процесса намного больше скорости термического инициирования, и горб на кривых ММР исчезает.

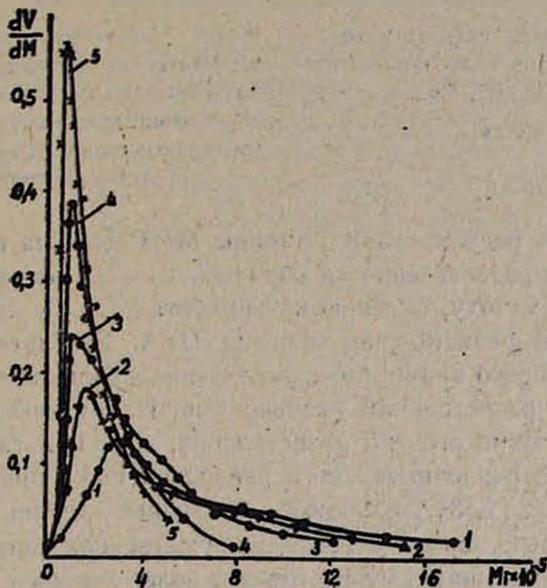


Рис. 1. Зависимость дифференциальных кривых ММР ПВА от периода повторения импульсов: 1—1,2 Гц ($W_{\text{пол}} = 1,7 \cdot 10^{-1}$ моль/л·с), 2—5,0 Гц ($W_{\text{пол}} = 2,9 \cdot 10^{-4}$ моль/л·с), 3—15 Гц, ($W_{\text{пол}} = 6,3 \cdot 10^{-4}$ моль/л·с), 4—40 Гц ($W_{\text{пол}} = 9,96 \cdot 10^{-4}$ моль/л·с), 5—60 Гц ($W_{\text{пол}} = 11,2 \cdot 10^{-4}$ моль/л·с).

Скорость термической полимеризации $W_{\text{терм}} = 0,4 \cdot 10^{-4}$ моль/л·с.

Согласно [9], из кривых ММР были вычислены значения \bar{M}_w и \bar{M}_n . \bar{M}_w было также определено измерением светорассеяния на фотогониодиффузомере „Fica-43000“ в ацетоне при комнатных температурах ($dn/dc = 0,104$). Различие значений \bar{M}_w , определенных двумя способами, составляет $5 + 10\%$, что вполне допустимо.

На рис. 2 показаны зависимости средних молекулярных масс образцов ПВА от межимпульсного времени ($T=1/\nu$), где ν —частота следования импульсов.

Как видно из рис. 2, с увеличением частоты повторения импульсов распределение сужается (параметр \bar{M}_w/\bar{M}_n изменяется от 2,6 до 1,3), и в пределе получается полимер с достаточно узким ММР. Таким образом, изменением частоты повторения импульса можно добиться получе-

ния образцов полимеров с довольно узким распределением без применения вещественных добавок.

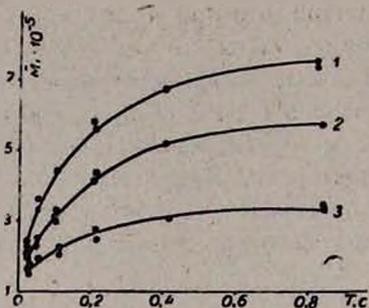


Рис. 2. Зависимость средних молекулярных масс от периода повторения импульсов: 1 — для M_w , 2 — для M , 3 — для M_n .

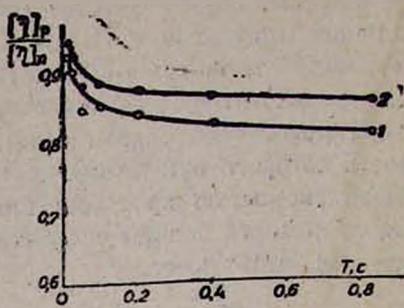


Рис. 3. Зависимость отношения характеристических вязкостей разветвленных образцов к линейным от периода повторения импульсов: 1 — для хорошего растворителя, 2 — для идеального (тета) растворителя.

Возможность регулирования ширины ММР должна приводить также к изменению разветвленности образцов. Исходя из экспериментальных данных, по методу, описанному в работах [2, 3], нами были вычислены степени разветвления образца ПВА. Результаты приведены на рис. 3, из которого видно, что с увеличением частоты повторения импульсов степень разветвления уменьшается. На рисунке не приведены абсолютные значения степени разветвления, т. к. при таких же значениях $[\eta]_p/[\eta]_n$ по различным видам распределений, приведенным в цитируемых работах [2, 3], получаются различные степени разветвления.

Окончательный вопрос строгой количественной оценки числа узлов разветвления, на наш взгляд, требует более корректной оценки констант передачи цепи для каждого механизма передачи, поскольку только в этом случае можно говорить о надежности определения количественного значения степени разветвления. Тем не менее, качественная оценка зависимости степени разветвления от частоты повторения импульсов излучения свидетельствует в пользу того, что можно варьированием частоты и средней мощности излучения регулировать как ММР, так и степень разветвленности образцов ПВА.

ՋԱՆԳՎԱԾՈՒՄ ՎԻՆԻԼԱՑԵՏԱՏԻ ՀԱՐՈՒՑՎԱԾ ՊՈԼԻՄԵՐԱՑՄԱՆ ԺԱՄԱՆԱԿ ԽՔԱՆՈՂ ԼԱԶԵՐԱՑԻՆ ՃԱՌԱԳԱՅՔՄԱՆ ՖԻԶԻԿԱԿԱՆ ՊԱՐԱՄԵՏՐԵՐԻ ՓՈՓՈԽՄԱՄԲ ՊՈԼԻՎԻՆԻԼԱՑԵՏԱՏԻ ՄՈԼԵԿՈՒԼԱՑԻՆ ՀԱՅՎՈՒՔՅԱԲԵՆՆԵՐԻ ԿԱՐԳԱՎՈՐՄԱՆ ՀՆԱՐԱՎՈՐՈՒՔՅԱՆ ՄԱՍԻՆ

Գ. Է. ՍԱՅԱՐՅԱՆ, Լ. Խ. ՍԻՄՈՆՅԱՆ, Ռ. Հ. ԶԱԹԻԿՅԱՆ, Ն. Մ. ԲԵՅԼԵՐՅԱՆ և Գ. Ա. ՂԱԶԱՐՅԱՆ

Ուսումնասիրված է լազերային ճառագայթման ֆիզիկական պարամետրերի (իմպուլսների կրկնման հաճախության և ճառագայթման հզորության) ազդեցությունը ստացված պոլիվինիլացետատի մոլեկուլային զանգվածներին:

մոլեկուլային-մասսային բաշխման և մակրոմոլեկուլների ճուշավորման աստիճանի վրա: Ցույց է տրված, որ այդ պարամետրերի փոփոխմամբ կարելի է փոփոխել ինչպես մոլեկուլային-մասսային բաշխումը, այնպես էլ ճուշավորման աստիճանը:

ON THE POSSIBILITY OF THE REGULATION OF THE MOLECULAR-PROPERTIES OF POLYVINYLACETATE OBTAINED DURING THE INITIATED BULK POLYMERIZATION BY CHANGING THE PHYSICAL PARAMETERS OF THE LASER USED AS INITIATOR

G. E. SAFARIAN, L. Kh. SIMONIAN, R. H. CHALTIKIAN,
N. M. BEYLERIAN and H. A. KAZARIAN

The effect of physical parameters (frequency of impulse repetition and power of radiation) of laser radiation on the molecular masses of polyvinylacetate obtained in the bulk polymerization, molecular mass-distribution and on the degree of branching has been investigated. It has been shown that it is possible to change the molecular mass distribution, as well as the degree of branching by altering these parameters.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Френкель С. Я. — Введение в стат. теорию полимеризации. М., Наука, 1965, с. 28.
2. Graessly W. W., Hartung R. D., Uy W. C. — J. Polym. Sci., 1969, A-2, vol. 27, № 11, p. 1919.
3. Graessly W. W., Mittauser H. M. — J. Polym. Sci., 1967, A-2, vol. 5, № 3, p. 431.
4. Таганов Н. Г. — ВМС, 1985, А 27, № 4, с. 732.
5. Пат. № 3 405045 (1969), США/Н. Hoskins — С. А. 1969, vol. 70, № 2, 4798j.
6. Александров А. П., Генкин В. Н., Китай М. С., Смирнова И. М., Соколов В. В. — Квант. электроника, 1977, т. 4, № 5, с. 976.
7. Чалтыкян Р. О., Бейлерян Н. М., Симолян Л. Х., Сафарян Г. Э. — Межвуз. сб. науч. трудов, хим. и хим. технология, Ереван, 1983, вып. 2, с. 35.
8. Мелкомян Р. Г. — Изучение влияния аминов и аминокспиртов на кинетику фотополимеризации винилацетата. Автореферат на соиск. уч. ст. канд. хим. наук. Ереван, Изд. ЕГУ, 1972.
9. Липатов Ю. С., Нестеров А. Е., Гриценко Т. М., Веселовский Р. А. — Справочник по химии полимеров, Киев, Наукова Думка, 1971, с. 343, 349.

