

фильтровывают, высушивают, VIII и IX перекристаллизовывают из растворителей, указанных в таблице.

Аналогично из 0,02 моля VIIa или VIIб и 3,04 г (0,04 моля) тиомочевины получают X и XI (табл.). ИК спектры, см^{-1} : 1630, 1650 ($\text{C}=\text{C}$), 2350—2800 (H_2N^+).

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Айрапетян А. К. — Синтез и пути применения смешанных аллилизодануратов. Автореферат дисс. на соиск. уч. ст. канд. хим. наук. Ереван, 1982.
2. Бабалян А. А., Есаян I. Т., Мушгьян А. В. — Арм. хим. ж., 1966. т. 19, № 1, с. 56

Армянский химический журнал, т. 40, № 3, стр. 203—205 (1987 г.)

УДК 542.952.6+547.361+547.292

ИЗУЧЕНИЕ ЗАВИСИМОСТИ НЕКОТОРЫХ СВОЙСТВ ПОЛИВИНИЛАЦЕТАТА, ПОЛУЧЕННОГО ПОЛИМЕРИЗАЦИЕЙ ВИНИЛАЦЕТАТА В ПРИСУТСТВИИ РАЗЛИЧНЫХ РАЗБАВИТЕЛЕЙ, ОТ КОНВЕРСИИ

Р. Г. МЕЛКОНЯН, С. Л. МХИТАРЯН и Г. С. АБРАМЯН

Ереванский государственный университет

Поступило 4 XI 1985

Кинетика и механизм инициирования полимеризации и самой полимеризации, а также свойства полученного полимера во многом зависят от природы растворителя (разбавителя). Кроме того, по ходу полимеризации значительно изменяется вязкость среды, что существенно влияет на константы элементарных актов роста и обрыва цепей. Исходя из этого нами изучены полимеризация винилацетата и свойства полученных образцов ПВА в зависимости от конверсии в присутствии метанола, метилацетата (МА) и этилацетата ЭА. Выбор последних двух разбавителей обоснован тем, что они, во-первых, менее токсичны, во-вторых, обладают меньшим коэффициентом передачи цепи, чем метанол.

Экспериментальная часть

Очистка винилацетата (ВА), пероксида бензоила (ПБ), фенилдиэтианоламина (ФДЭА) и метанола, а также методика проведения опытов и обработка полученных результатов описаны в работах [1—4]. Использовались свежеперегнанные МА и ЭА. Глубина полимеризации доводилась до 60—70%.

Полученные результаты и их обсуждение

Из рис. 1 следует, что в указанных разбавителях скорость полимеризации в зависимости от исходных концентраций компонентов иници-

врующей системы ПБ-ФДЭА в эквимолярном соотношении согласуется с теорией идеальной полимеризации.

$$W_p \sim \{[\text{ПБ}]_0 [\text{ФДЭА}]_0\}^{1/2} \quad (1)$$

Из этого рисунка также следует, что скорость полимеризации больше в метаноле и МА, чем в ЭА. Это обусловлено, по-видимому, либо разной эффективностью инициатора в указанных разбавителях вследствие усиления клеточного эффекта при переходе от метанола к этилацетату, в зависимости от вязкости этих разбавителей, либо уменьшением реакционной способности полимерных радикалов вследствие их специфической сольватации молекулами разбавителей.

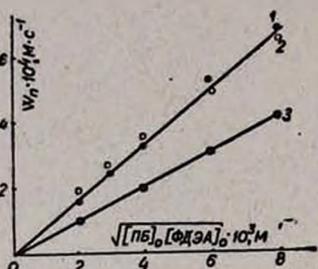


Рис. 1. Зависимость скорости полимеризации винилацетата от исходных концентраций бинарного инициатора ПБ-ФДЭА в эквимолярном соотношении при $t = 30 \pm 0,5^\circ\text{C}$. 1 — в CH_3OH , 2 — в МА, 3 — в ЭА.

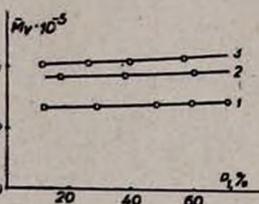


Рис. 2. Зависимость \bar{M}_v образцов ПВА от конверсии при $t = 30 \pm 0,5^\circ\text{C}$. 1 — в CH_3OH , 2 — в МА, 3 — в ЭА.

Из рис. 2 следует, что средневязкостная молекулярная масса \bar{M}_v ПВА слабо увеличивается в зависимости от глубины полимеризации. Вопреки ожиданию, эффекта Тромсдорфа не наблюдается. Численность значения \bar{M}_v образцов ПВА больше в ЭА, чем в метаноле и МА. Это различие обусловлено разностью коэффициентов передачи цепи через молекулы указанных разбавителей при $t = 60^\circ$.

$$C_{\text{пер}}(\text{CH}_3\text{OH}) \cdot 10^4 = 3,2 [6], \quad C_{\text{пер}}(\text{ЭА}) \cdot 10^4 = 2,6 [6].$$

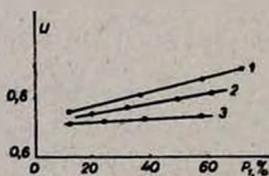


Рис. 3. Зависимость полидисперсности (U) ПВА от конверсии при $t = 30 \pm 0,5^\circ\text{C}$. 1 — в CH_3OH , 2 — в МА, 3 — в ЭА.

Из рис. 3 видно, что в зависимости от конверсии полидисперсность ПВА также увеличивается, что объясняется данными работ [5, 6]. Однако она в этилацетате меньше, чем в метаноле и МА. Данные о зави-

симости разветвленности ПВА от природы растворителя приведены в таблице.

Из таблицы следует, что разветвленность ПВА слабо уменьшается в ряду: $\text{CH}_3\text{OH} > \text{MA} > \text{ЭА}$ в зависимости от природы разбавителя. По-видимому, влияние разбавителей на разветвленность ПВА обусловлено их влиянием на конформацию макромолекул.

Таблица

$$[\text{PB}]_0 = [\text{ФДЭА}]_0 = 2 \cdot 10^{-3} \text{ M} = \text{const}, t = 30^\circ \text{C}$$

(S)-0,98 M	$P_{\text{max}}, \%$	$\bar{M}_v \cdot 10^{-5}$	U	η
Метанол	70	2,90	0,74	0,26
Метилацетат	60	3,66	0,69	0,22
Этилацетат	63	4,15	0,63	0,20

Обобщая полученные результаты, можно заключить, что варьированием концентрациями компонентов иницирующей системы и температурой, а также выбором подходящего разбавителя можно регулировать \bar{M}_v , полидисперсность и разветвленность ПВА.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Бейлерян Н. М., Мелконян Р. Г., Чалтыкян О. А. — Уч. зап. ЕГУ, 1970, № 2, с. 25.
2. Согомонян Б. М., Бейлерян Н. М., Чалтыкян О. А. — ДАН Арм. ССР, 1962, т. 34, с. 201.
3. Мелконян Р. Г., Мхитарян С. Л., Мармарян Г. А., Григорян Д. Д. — Арм. хим. ж., 1977, т. 30, № 2, с. 128.
4. Мелконян Р. Г., Мхитарян С. Л., Абрамян Г. С. — Уч. зап., ЕГУ, 1986, № 2, с. 104.
5. Morimoto G. — Unpublished results, as reported in J. Reil., 1971, vol. 59, p. 480.
6. Matsumoto M., Maeda M. — Kubunishi Kagaku., 1957, vol. 14, d. 532.