

have been discussed. It has been shown that oxidation is accompanied by accumulation of hydroperoxides, peroxides and hydroxyl groups in structure of the adhesive compositions, disappearance of the maximum at $\lambda = 240 \text{ nm}$ characteristic for the products containing rosin. It has been shown that for stabilization of hot-melt adhesives the introduction of antioxidants and of rosin derivatives with minimal content of unsaturated bonds as additives, are effective as well as the improvement of the compatibility of the compounds of hot-melt adhesives.

ЛИТЕРАТУРА

1. Nitzl K. u. a. — Sonderdokumentation der Adhaston, 1977, № 11, p. 16.
2. Dipl. Chem. Jurgen Arnold — Holztechnologie, 1986, v. 27, № 2, p. 74.
3. Hinsken H. — Angewandte Makromol. Chem., 1985, v. 137, S. 135.
4. Потиевская С. А., Кондратьев А. Н. — Пластмассы, 1983, № 7, с. 29.
5. Анализ полимеризационных пластмасс. Практическое пособие. Л., Химия, 1967.
6. Сейна С., Ханна Дж. Г. — Количественный органический анализ по функциональным группам, М., Химия, 1983.
7. Вышинский А. Н., Спиридонова Г. Н. — Сб. трудов ЦНИЛХИ (Теоретические и практические вопросы производства и переработки канифоли и скипидара), Горький, 1982, с. 110.
8. Комшилов Н. Ф. — Канифоль, М., Лесная промышленность, 1965.
9. Jordan R. — Sonderdocumentat on, 1983, № 16, p. 143.

Армянский химический журнал, т. 44, № 9—10, стр. 570—576 (1991 г.)

УДК 678.56+678.744

ПОЛИМЕРАНАЛОГИЧНЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ ПОЛИВИНИЛАЦЕТАТА, ПОЛУЧЕННОГО В ВОДНО- МЕТАНОЛЬНЫХ СМЕСЯХ ПРИ ГЛУБОКИХ СТЕПЕНЯХ КОНВЕРСИИ

А. Г. ХОРОЗЯН, Р. В. ЕГОЯН, Г. Э. САФАРЯН,
В. А. ДАНИЕЛЯН и Н. М. БЕЙЛЕРЯН

Ереванский государственный университет
Ереванский политехнический институт им. К. Маркса

Поступило 10 XII 1990

Исследованы влияние воды на процесс радикальной полимеризации винилацетата в метаноле до глубоких степеней конверсии, макромолекулярные параметры полученного поливинилацетата и продуктов его полимераналогичных превращений — поливинилового спирта и поливинилбутираля. Установлено, что введение воды в реакционную среду приводит к увеличению как скорости полимеризации, так и молекулярных масс поливинилацетата и соответствующих полимераналогов. Показано, что степень разветвленности поливинилацетата почти не меняется при введении воды в реакционную систему.

Рис. 3, табл. 3, библиографический список 5.

Ранее было установлено, что при радикальной полимеризации винилацетата (ВА) в метанольном растворе до небольших глубин превращения мономера в полимер введение воды в реакционную

среду приводит к увеличению как скорости процесса, так и молекулярной массы полученного полимера [1]. На основе подробного изучения кинетики полимеризации и определения констант скоростей элементарных актов реакции было установлено, что указанные эффекты являются следствием конформационных факторов, заключающихся в компактизации растущих макрорадикалов под воздействием воды, и, как следствие этого, уменьшения константы скорости их обрыва при почти неизменном значении константы скорости роста цепей [2, 3].

Полученные результаты могли бы иметь важное значение для производственных процессов синтеза поливинилацетата (ПВА) и для дальнейших полимераналогичных превращений ПВА в поливиниловый спирт (ПВС) и поливинилацетали, т. к. макромолекулярные параметры последних определяются структурными параметрами ПВА. Однако, кроме интенсификации указанных процессов и модификации макромолекулярных параметров полученных продуктов, не менее важными являются ожидаемые эффекты технологического и экономического характера, такие, как улучшение теплообмена в реакторах синтеза ПВА, облегчение перемешивания реакционной среды, уменьшение энергозатрат и экономический эффект от замены части метанола на воду.

Однако указанные исследования проводились при небольших глубинах конверсии, часто на стационарных стадиях процесса полимеризации. Доведение этих исследований до технологической завершенности и возможности практического применения в промышленных масштабах требует их продолжения в условиях, близких к промышленным, т. е. в первую очередь при глубоких конверсиях.

Исходя из вышесказанного мы поставили перед собой цель—исследование кинетики полимеризации ВА вплоть до практически полной глубины конверсии мономера в полимер, а также определение динамики изменения макромолекулярных параметров и ММР по ходу полимеризации и соответствующих характеристик продуктов метанолиза ПВА в ПВС и полученных из ПВС поливинилбутиралей (ПВБ). Полученные результаты обобщены в настоящей работе.

Мы стремились к максимальной приближенности рецептурных, концентрационных и температурных условий полимеризации ВА и полимераналогичных превращений ПВА к соответствующим промышленным параметрам. Лабораторные процессы полимеризации ВА велись при $[VA]=6,4$ моль/л. концентрации инициатора—динитрила азонизомасляной кислоты $[ДАК]=1,5 \cdot 10^{-2}$ моль/л, при температуре 55° . Опыты проводились в колбе, в атмосфере воздуха, при содержании воды в водно-метанольных смесях 0, 10, 15 и 20 масс.%. Надо отметить, что гомогенность среды сохраняется до порога осаждения ПВА водой (15%), а при 20% процесс полимеризации ВА протекает гетерогенно. Полученные в указанных условиях образцы ПВА были превращены в ПВС основным метанолизом в соответствующей метанольной или водно-метанольной среде после разбавления до $[PVA]=1,27$ моль/л и при концентрации $NaOH$ $5 \div 9$ масс.% от ПВА. В табл. 1 приве-

дены макромолекулярные параметры ПВА и ПВС—характеристические вязкости, соответствующие значения \bar{M}_η , рассчитанные по формуле $[\eta] = 1,88 \cdot 10^{-4} \bar{M}_\eta^{0,63}$ (ацетон, 25°) для ПВА [4], и $[\eta] = 6,66 \cdot 10^{-4} \bar{M}_\eta^{0,64}$ (вода, 37°) для ПВС [5], а также среднечисловые значения молекулярных масс \bar{M}_n , определенные осмометрическим методом, и среднемассовые значения \bar{M}_w , определенные методом светорассеяния.

Далее образцы ПВС ацеталировались масляным альдегидом в воде в присутствии H_2SO_4 в качестве катализатора, при $[ПВС] = 2,3$ моль/л, $[C_3H_7CHO] = 1,22$ моль/л, при концентрации $[H_2SO_4] = 20$ масс. % от ПВС. Содержание ацетальных групп (масс. %) и значение $[\eta]$ (дл/г) соответственно составляли: при 0% H_2O —43,3 и 1,20; при 10% H_2O —43,3 и 1,56; при 15% H_2O —45,3 и 1,79; при 20% H_2O —41,1 и 1,8. Для сравнения ПВБ японского производства, использованный для производства пленки «Бутвель», содержал 43,6 бутиральных групп при $[\eta] = 1,6$.

Таким образом, показана возможность использования полученных поливинилбутиралей взамен указанного продукта японского производства при полимеризации ВА в водно-метанольных средах.

Таблица 1

Макромолекулярные характеристики ПВА и ПВС

[H ₂ O]		ПВА				ПВС		Содерж. ацетатных групп масс. %
о/о	о/о кон-версии	$[\eta]$, дл/г	$M_\eta \cdot 10^{-5}$	$M_n \cdot 10^{-5}$	$M_w \cdot 10^{-5}$	$[\eta]$, дл/г	$M_\eta \cdot 10^{-4}$	
0	65,9	0,61	1,23	1,83	3,30	0,53	3,41	3,9
10	65,5	1,1*	3,07	2,80	4,15	0,78	6,20	3,7
15	90,0	1,12	2,96	2,88	3,61	0,85	7,13	3,7
20	73,5	1,08	2,80	2,46	4,96	0,90	7,79	2,3

Анализ данных табл. 1 показывает, что введение воды в реакционную среду значительно увеличивает молекулярные массы ПВА и соответственно также полученного из него ПВС. При этом следует отметить, что эти данные не сильно отличаются друг от друга при разных содержаниях воды в системе, особенно в гомогенной области реакционной среды. Кроме того, переход к гетерогенной области несколько снижает как средневязкостную, так и среднечисловую молекулярную массу ПВА, что согласуется с нижеприведенными кривыми ММР ПВА, где наблюдается значительное обогащение ПВА низкомолекулярными фракциями при содержании воды 20%. Об этом говорят также коэффициенты полидисперсности \bar{M}_w/\bar{M}_n ПВА, которые при содержаниях воды 0, 10, 15 и 20% составляют соответственно 1,75; 1,48; 1,24 и 2,01. Такое влияние содержания воды в системе, по-видимому, объясняется следующим. Вода как осадитель ПВА приводит к свертыванию растущих макрорадикалов с преобладанием уменьшения константы скорости их обрыва [2]. Однако при

максимальной компактизации макрорадикалов, по-видимому, возникают большие затруднения диффузии молекул мономера к центрам роста, что в итоге приводит к уменьшению молекулярной массы полимера.

Кинетические кривые полимеризации ВА до исчерпывающих степеней конверсии в метанольной и водно-метанольной (15% H₂O) средах приведены на рис. 1. Эти кривые построены на основе опытов, проведенных в ампулах. Они указывают на значительное сокращение времени, необходимого для достижения степеней конверсии 98—99%, представляющих интерес в промышленных условиях, в случае проведения процессов в водно-метанольной среде.

Таблица 2
Средневязкостные молекулярные массы ПВА при разных степенях конверсии
а) Среда полимеризации ВА—метанол

Конверсия, %	2,2	18	24	33,5	47	55	63	67
$[\eta]$, дл/г	0,74	0,69	0,73	0,76	0,74	0,67	0,73	0,67
$\bar{M}_\eta \cdot 10^{-5}$	1,65	1,46	1,59	1,68	1,62	1,40	1,59	1,40

б) Среда полимеризации ВА—метанол + вода (15% H₂O)

Конверсия, %	5,9	13	20	27	37	45	81	99
$[\eta]$, дл/г	1,01	1,07	1,07	0,97	1,06	1,03	0,93	1,01
$\bar{M}_\eta \cdot 10^{-5}$	2,55	2,77	2,77	2,29	2,70	2,62	2,22	2,55

В табл. 2 приведены интегральные значения $[\eta]$ и \bar{M}_η для ПВА, полученного при разных конверсиях по ходу полимеризации ВА как в метанольной, так и в водно-метанольной (15% H₂O) средах. Как видно из приведенных данных, значения $[\eta]$ ПВА, полученного в смеси метанола с водой, значительно выше аналогичных данных в метаноле, однако эти значения почти не меняются по ходу полимеризации в обоих случаях. Это обстоятельство, а также вид кинетических кривых на рис. 1 позволяют предположить отсутствие заметного гель-эффекта в ходе процесса и его влияние на макромолекулярные параметры полученного полимера. Это позволяет прийти к заключению, что в данном случае размеры макромолекул и среднестатистические молекулярные массы ПВА в процессе их формирования определяются в основном качеством растворителя и конформационными параметрами макрорадикалов, а не макровязкостью полимеризационной системы.

Интересно было также определить и сравнить степени разветвленности ПВА при проведении полимеризации ВА в метаноле и водно-метанольной смеси, а также значения этих параметров при разных степенях конверсий в обоих случаях. Степени разветвления оценивались по двум параметрам:

$$Q = \frac{\bar{P}_{\text{исх}}^{\text{ПВА}} \cdot \bar{P}_{\text{ПВС}}}{\bar{P}_{\text{исх}}^{\text{ПВА}} - \bar{P}_{\text{ПВС}}}$$

который определяет количество мономерных звеньев ВА в макромолекулах ПВА между двумя узлами ветвления ($\bar{P}_{\text{исх}}^{\text{ПВА}}$ и $\bar{P}_{\text{ПВС}}$ — средние степени полимеризации, соответственно ПВА и полученного его омылением ПВС) и

$$\varphi = \frac{\bar{P}_{\text{исх}}^{\text{ПВА}} - \bar{P}_{\text{реаци}}^{\text{ПВА}}}{\bar{P}_{\text{исх}}^{\text{ПВА}}}$$

показывающий среднее количество ветвлений на одну макромолекулу ПВА ($\bar{P}_{\text{исх}}^{\text{ПВА}}$ и $\bar{P}_{\text{реаци}}^{\text{ПВА}}$ — средние степени полимеризации исходного ПВА, и ПВА — полученного реакетилированием ПВС, полученного из исходного ПВА). В табл. 3 приведены указанные данные. Поскольку $\bar{P}_{\text{реаци}} = \bar{P}_{\text{ПВС}}$, эти величины определялись как из данных \bar{M}_n для ПВС, так и реакетилированием последнего.

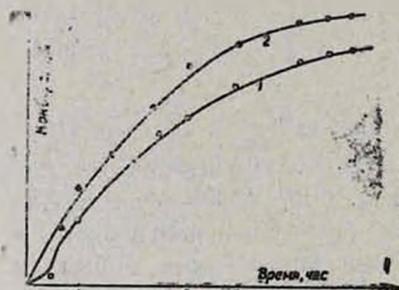


Рис. 1. Кинетика полимеризации винилацетата при глубокой степени конверсии мономеров в отсутствие (1) и в присутствии (2) воды: $[VA] = 6.4$; $[ДАК] = 1.5 \cdot 10^{-2}$ моль/л; H_2O 15 масс. %.

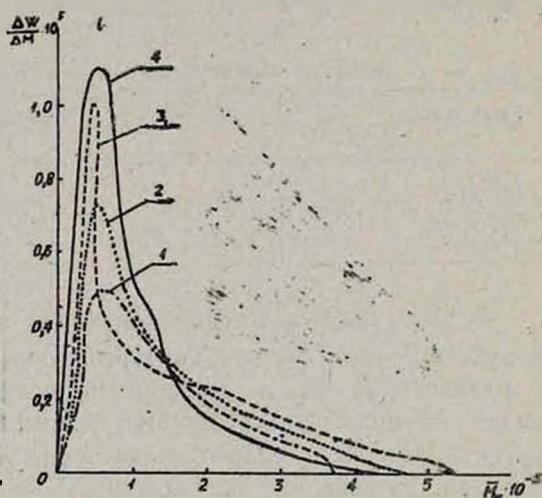


Рис. 2. Кривые ММР ПВА, полученного в метаноле и водно-метанольных смесях при содержаниях воды, %: 1—0, 2—10, 3—15, 4—20.

Анализ данных, приведенных в табл. 3, показывает, что степень разветвленности (φ) ПВА по ходу полимеризации примерно на постоянном уровне как в метаноле, так и в водно-метанольной смеси. Разветвленность ощутимо меньше лишь в смешанной среде при малой степени конверсии. Что касается значительно больших значений межузловых отрезков Q в случае ПВА, полученного в водно-метанольной среде, это лишь следствие больших значений молекулярных масс ПВА, полученного в этой среде.

На рис. 2 приведены определенные методом температурного осаждения кривые ММР ПВА, полученного в метаноле и водно-метанольных смесях, с применением *n*-бутанола в качестве θ -растворителя, а на рис. 3—кривые ММР ПВС, полученных из соответствующих образцов ПВА (θ —растворитель—этиленгликоль). Как для ПВА, так и для ПВС, характерна растянутость этих кривых в сторону высокомолекулярной области с увеличением содержания воды в системе. Кроме того, заметно уширение кривой ММР ПВА в сторону низких молекулярных масс при переходе к гетерогенной области полимеризации (20% H_2O), что согласуется с вышеприведенным фактом увеличения значения $\overline{M}_w/\overline{M}_n$ до 2,01 в случае указанного содержания воды в системе.

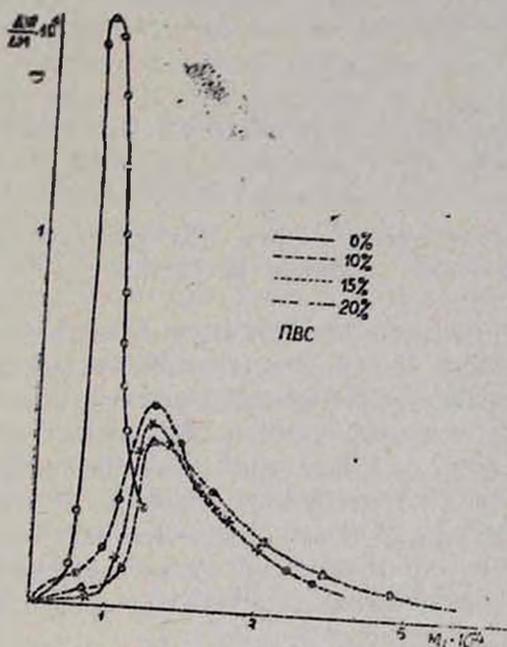


Рис. 3. Кривые ММР ПВС, полученного из соответствующих образцов ПВА при содержаниях воды, %: 1—0, 2—10, 3—15, 4—20.

Таблица 3

Параметры разветвленности ПВА, полученного в метаноле и смеси метанол + вода (15% H_2O)

Среда полимеризации	CH_2OH				$CH_2OH + H_2O$		
	38,5	47	63	87	20	46	99
Конверсия, %							
$\overline{P}_{вск}$ ПВА	1960	1895	1850	1450	3220	3050	2960
$\overline{P}_{реак}$ ПВА	1135*	1130*	1140	886	2330	1840*	1770*
Q	2700	2840	2970	2250	3390	4650	4400
φ	0,42	0,40	0,38	0,39	0,27	0,39	0,40

* Данные получены из значений $\overline{M}_w/\overline{M}_n$.

ՀՈՒՐ-ՄԵԹԱՆՈՒԱՅԻՆ ՄԻՋԱՎԱՅՐՈՒՄ ՄԻՆՋԵՎ ԽՈՐԸ ՓՈԽԱՐԿՈՒՄ
ՍՏԱՑՎԱԾ ՊՈԼԻՎԻՆԻԼԱՑԵՏԱՏԻ ՊՈԼԻՄԵՐԱՆԱԼՈՐ ՓՈԽԱՐԿՈՒՄԸ

Ա. Գ. ԽՈՐՈՋՅԱՆ, Ռ. Վ. ԵՂՈՅԱՆ, Գ. Է. ՍՍՅԱՐՅԱՆ, Վ. Հ. ԴԱՆԻԵԼՅԱՆ և Ե. Մ. ԲԵՅԼԵՐՅԱՆ

Ուսումնասիրված է ջրի ազդեցութունը վինիլացետատի ռադիկալային պոլիմերման պրոցեսի վրա մինչև խորը փոխարկում, ստացված պոլիվինիլացետատի մակրոմոլեկուլային պարամետրերը և նրա պոլիմերաանալոգ փոխարկման արգասիքները՝ պոլիվինիլսպիրտը և պոլիվինիլբուտիրալը: Հաստատված է, որ ջրի ներմուծումը ռեկացիոն միջավայրում բերում է ինչպես պոլիմերման արագության, այնպես էլ պոլիվինիլացետատի և համապատասխան պոլիմերանալոգների մոլեկուլային մասսաների մեծացմանը: Ցույց է տրված, որ պոլիվինիլացետատի ճյուղավորման աստիճանը համարյա թե չի փոխվում ռեակցիոն միջավայրում ջուր ներմուծելիս:

POLYMERANALOGOUS CONVERSIONS OF POLYVINYLACETATE
OBTAINED IN WATER-METHANOL SYSTEMS IN HIGH DEGREES
OF CONVERSION

A. G. KHOROZIAN, R. V. EGHOYAN, G. E. SAFARIAN, V. H. DANIELIAN
and N. M. BEYLERIAN

The influence of water on radical polymerization of vinyl acetate in methanol solutions up to high degrees of conversion as well as on macromolecular parameters of the obtained polymer and the products of its polymeranalogous conversion—poly-(vinyl alcohol) and poly-(vinyl butyral) has been studied. It has been shown that introduction by waters into the reaction mixture leads to the increase both the polymerization rate and molecular weight of polyvinylacetate and the corresponding polymeranalogues as well. It has been shown that degree of branching of polyvinylacetate on introduction of water does not change significantly.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Бейлерян Н. М., Егоян Р. В., Мармарян Г. А. — Арм. хим. ж., 1973, т. 26, № 6, с. 442.
2. Егоян Р. В., Бейлерян Н. М., Арамян П. В., Фарадян С. А., Даниелян В. А. — Арм. хим. ж., 1975, т. 28, № 2, с. 88.
3. Егоян Р. В., Григорян В. В., Симосян Л. Х. — ВМС, Б., 1988, т. 30, № 1, с. 8.
4. Chimal S. N., Scherer P. C., Levi D.W. — J. Polymer Sci., 1955, v. 17, p. 117.
5. Накадзима Акио-Кобунси Кагаку, 1948, т. 6, с. 460.