

МОЛЕКУЛЯРНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПРОМЫШЛЕННЫХ ПОЛИВИНИЛБУТИРАЛЕЙ

П. Г. Багдасарян

Изучены молекулярные характеристики промышленно производимых марок поливинилбутиралей. Показано, что различные марки полимера имеют различный дисперсионный состав и степень дисперсности частиц влияет на содержание бутиральных групп. Определено, что молекулярные характеристики поливинилбутиралей, полученных методом гетерогенного ацеталирования зависят от размера частиц.

Благодаря содержанию бутиральных, ацетатных и гидроксильных групп поливинилбутираль (ПВБ) обладает комплексом уникальных свойств и находит широкое применение в различных отраслях народного хозяйства [1]. Непрерывное расширение областей применения ПВБ обуславливает необходимость обеспечения определенных молекулярных характеристик, постоянных, для каждой производимой марки полимера.

Основное количество ПВБ производится наиболее экономичным методом ацеталирования поливинилового спирта (ПВС) в водной среде, сопровождающегося осажением образующегося ацеталя. После высаживания полимера реакция ацеталирования продолжается в гетерогенных условиях и переходит в диффузионно контролируруемую область. Гранулометрический состав ПВБ определяется технологическими условиями проведения процесса, особенно скоростью перемешивания и конфигурацией мешалки. Мелкодисперсный полимер имеет более высокую степень химической однородности и глубину ацеталирования [1, 3, 4].

Известно, что реакция ацеталирования может протекать как по внутримолекулярному, так и по межмолекулярному механизму [1,4,5]. Реакция межмолекулярного ацеталирования приводит к получению разветвленных макромолекул, что очень сильно влияет на молекулярные и, соответственно, эксплуатационные характеристики ПВБ [1-5]. Учитывая, что доля реакции межмолекулярного ацеталирования увеличивается именно в условиях гетерогенного метода получения полимера, представляло интерес исследовать влияние дисперсности промышленных марок ПВБ на его молекулярные характеристики.

Экспериментальная часть. При исследовании были использованы следующие промышленные марки ПВБ: ПП [6] Resin B-70/1, Movital B-60НН, и S-1ec ВН -3. Гранулометрический состав фракций полимера определяли методом просеивания на ситах, содержание бутиральных групп – методом оксимирования (ГОСТ 9439-73) [7]. Дисперсионный анализ фракций производили методом оптической микроскопии на микроскопе МБИ -9 (СССР) [8]. Среднечисловую молекулярную массу (M_n), средневесовую молекулярную массу (M_w) и молекулярно-массовое распределение (ММР) определяли методом скоростной седиментации на ультрацентрифуге MOM 3180 (Венгрия) при частоте вращения ротора 45000 об/мин и температуре 20° С. В качестве растворителя использовали тетрагидрофуран, очищенный по известной методике [9]. Расчет седиментограмм производили методом фиксированной ординаты [10] по известной зависимости $S=f(M)$.

Результаты и обсуждение. Ситовой анализ ПВБ показал (таблица), что содержание фракций с различным размером частиц в исследованных марках полимера неодинаково. При микроскопическом анализе определено, что каждая фракция характеризуется унимодальным распределением частиц по размеру (рис.). При этом, как и следовало ожидать, ширина распределения увеличивается с увеличением среднего размера частиц. Кроме условий синтеза

на гранулометрический состав существенное влияние оказывает режим сушки и просеивания полимера, так как при этом происходит разрушение частиц ПВБ.

Легко заметить, что содержание бутиральных групп в исследованных фракциях различно в пределах каждой марки ПВБ. Это, по-видимому, указывает на то, что при гетерогенном ацеталировании именно диффузия масляного альдегида к месту реакции определяет глубину ацеталирования. Следовательно гетерогенное ацеталирование ПВБ приводит к получению ПВБ с различной степенью химической неоднородности по составу макроцепи. При этом наименьшее различие наблюдается для импортных марок.

Изучение молекулярных характеристик ПВБ показало, что молекулярная масса и ММР полимера сильно зависит от размера частиц (таблица).

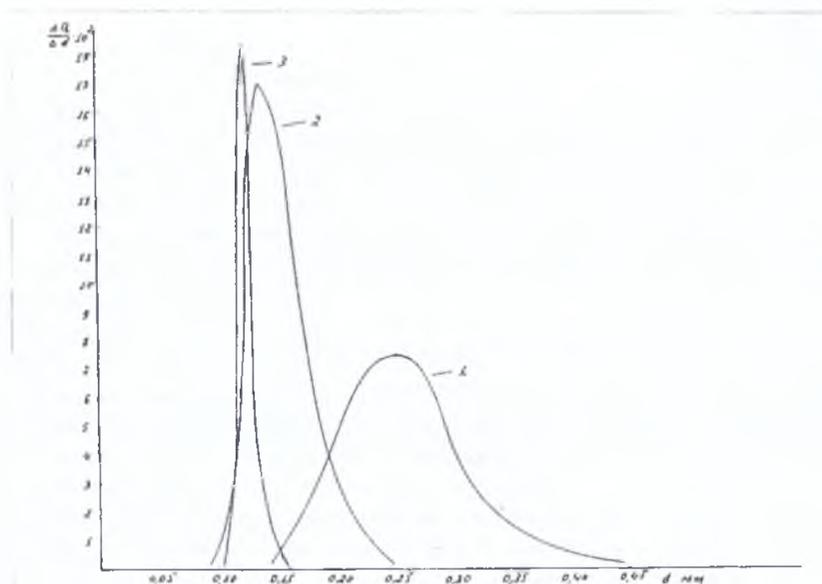


Рис. Дифференциальные кривые распределения частиц по диаметру для фракций ПВБ марки ПП: 1- на сите 0,25мм., 2- на сите 0,14мм., 3- на сите 0,125мм.

Таблица. Влияние размера частиц ПВБ на его молекулярные характеристики и содержание бутиральных групп.

Марка ПВБ	№ фракции	Размер ячейки сита, мм	$M_n \cdot 10^{-3}$	$M_w \cdot 10^{-3}$	$\frac{M_w}{M_n}$	Содержание бутиральных групп, масс %	Содержание фракции масс %
ПП	1	0.5	23	240	10.4	43.4	2.5
	2	0.25	17	225	13.2	45.7	4.5
	3	0.14	18	200	11.1	52.9	43.0
	4	0.125	20	190	9.5	60.1	20.5
	5	0.10	17	180	10.6	47.5	23.4
	6	0.045	18	170	9.4	50.0	6.1
	Нсфракционированный образец		20	205	10.2	48.1	-

Resin B 70/1	1.	0.5	-	-	-	-	-
	2.	0.25	78	307	3.93	46.6	3.0
	3	0.14	57	233	4.09	44.8	48
	4	0.125	65	237	3.65	46.8	40
	5	0.10	52	198	3.81	46.2	5
	6	0.045	49	206	4.20	44.0	3.7
	Нефракционированный образец		56	211	3.77	46.6	-
Movital B-60HH	1	0.5	31.5	145	4.6	53.8	0.2
	2	0.25	43	239	5.56	48.4	0.5
	3	0.14	28	165	5.89	47.3	42.5
	4	0.125	31	119	3.84	50.0	37.4
	5	0.10	32	113	3.53	46.2	9.4
	6	0.045	54	303	5.61	48.4	10.0
	Нефракционированный образец		44	158	3.59	48.2	-
S-1ec BH-3	1	0.5	-	-	-	-	-
	2.	0.25	-	-	-	47.7	0.8
	3	0.14	48	154	3.21	46.9	23.2
	4	0.125	56	195	3.48	48.1	31.3
	5	0.10	55	166	3.02	48.3	25.8
	6	0.045	55	185	3.36	48.6	18.9
	Нефракционированный образец		57	197	3.46	48.3	-

Данная зависимость не имеет определенного вида, что, по видимому, обусловлено сложным влиянием технологических параметров на размер частиц полимера. Различные молекулярные массы ПВБ, синтезированного из ПВС с одинаковыми молекулярными характеристиками однозначно указывает на то, что в процессе гетерогенного ацеталирования кроме внутримолекулярного протекает и межмолекулярное ацеталирование. Поскольку молекулярные характеристики ПВБ рассчитывали по зависимости, определенной для линейных полимеров, то приведенные в таблице значения M_p и M_w являются кажущимися величинами и степень их отклонения от истинных значений будет увеличиваться с возрастанием доли реакции межмолекулярного ацеталирования. Это определяется тем, что с увеличением ветвленности полимера коэффициент седиментации увеличивается [10].

При проведении ацеталирования ПВС в водной среде реакция в начальной стадии протекает в гомогенных условиях, так как сополимеры ПВС-ПВБ с низкой степенью замещения растворимы в воде при относительно низких температурах. При определенной степени ацеталирования полимер выпадает из раствора в виде тонкой дисперсии и дальнейшая реакция протекает в гетерогенных условиях. Реакция ацеталирования, протекающая в гомогенной среде приводит к получению сополимера ПВС-ПВБ с одинаковым содержанием и характером распределения бутиральных групп в макроцепи. Основная технологическая проблема гетерогенного способа ацеталирования заключается в выборе условий проведения процесса, которые позволяют по возможности дольше вести реакцию в гомогенной среде и обеспечивают выпадение ПВБ в виде тонкой, не коагулирующей дисперсии с большой поверхностью раздела между твердой и жидкой фазами. Вследствие увеличения поверхности раздела на границе частица – водная фаза диффузия масляного альдегида к полимерной частице не будет являться лимитирующей стадией процесса ацеталирования. Это позволит получать ПВБ с высоким содержанием бутиральных групп и с низкой степенью композиционной неоднородности [4,5,11].

Необходимо отметить, что отсутствие зависимости определенного вида между размером частиц, составом и молекулярными характеристиками полимера может указывать на то, что частицы крупного размера представляют собой конгломераты, состоящие из частиц разных размеров и разрушающихся при различных технологических операциях.

Очевидно, что молекулярная и химическая неоднородность ПВБ, имеющая место даже в пределах одной партии, будет существенно отражаться на эксплуатационных свойствах полимера. Для обеспечения постоянства эксплуатационных показателей ПВБ необходимо кроме соблюдения технологического регламента получения полимера в качестве дополнительной производственной операции проводить смешение различных партий.

Выводы. 1. Молекулярные характеристики ПВБ, полученного методом гетерогенного ацеталирования, зависят от размера частиц.

2. Степень дисперсности частиц ПВБ влияет на его химическую однородность по составу.

3. Уменьшение интервала размеров, в котором сосредоточено основное содержание фракций частиц и смешение различных партий полимера позволит обеспечить постоянство основных показателей качества для каждой марки ПВБ.

Ամփոփում

Ուսումնասիրվել է պոլիվինիլբրոտիրիլների արդյունաբերական արտադրանքների նմուշների մոլեկուլյար հատկությունները: Յույց է տրված, որ պոլիմերի տարբեր նմուշները ունեն տարբեր մանրացվածության աստիճաններ ազդում է բուտիրալ խմբերի պարունակության վրա: Պարզված է, որ հետերոգեն ագլոմերացման մեթոդով ստացված պոլիվինիլբրոտիրալների մոլեկուլյար հատկությունները կախված են մասնիկների չափերից:

Литература

1. М. Э. Розенберг, Полимеры на основе винилацетата. Л., "Химия", 1983.
2. С. Н. Ушаков, Поливиниловый спирт и его производные. Т. 1, 2. М.-Л., Изд. АН СССР, 1960.
3. П. Г. Багдасарян, В. Е. Бадалян, Пласт. массы, 1988, №3, с. 16-17.
4. П. Г. Багдасарян, Ученые записки Арцахского Университета, 2005, 2(11), с. 33-38.
5. П. Г. Багдасарян, Св. Тезисов International Conference "Enikolopov's Readings", 2006, р. 61-62.
6. Поливинилацетатные пластики. Каталог. Под ред. Д. Е. Маркосяна, Черкассы. НИИТЭХИМ, 1985.
7. Анализ полимеризационных пластмасс. В. А. Баландина, Д. Б. Гурвич, М. С. Клешева, В. А. Никитина, А. П. Николаева, Е. М. Новикова, Л., "Химия", 1967.
8. Лабораторные работы и задачи по коллоидной химии. /Под ред. Ю. Г. Фролова и А. С. Гродского. М., "Химия", 1986.
9. А. Гордон, Р. Форд, Спутник химика. М., "Мир", 1976.
10. С. Р. Рафиков, В. П. Будтов, Ю. Б. Монаков, Введение в физико-химию полимеров. М., "Наука", 1978.
11. Н. А. Платэ, А. Д. Литманович, О. В. Ноа, Макромолекулярные реакции. М., "Химия", 1977.