

УДК 541.127+678.744.422

Р. О. ЧАЛТЫКЯН, Г. Э. САФАРЯН, Н. М. БЕЙЛЕРЯН

О ВЛИЯНИИ НЕКОТОРЫХ ДОБАВОК НА МОЛЕКУЛЯРНЫЕ МАССЫ ПОЛИВИНИЛАЦЕТАТА, ПОЛУЧАЕМОГО ЛАЗЕРНЫМ ИНИЦИИРОВАНИЕМ В МАССЕ

Изучено влияние добавок уксусной кислоты, уксусного, пропионового и кротонового альдегидов на молекулярную массу поливинилацетата, получаемого полимеризацией в массе под воздействием лазерного излучения с длиной волны 3472 Å. Лучшим регулятором является кротоновый альдегид.

Добавки воды также приводят к уменьшению молекулярных масс в условиях гомогенности системы; при условии гетерогенности молекулярные массы поливинилацетата увеличиваются и остаются неизменными при неизменном диаметре реактора.

Известно [1], что при полимеризации в растворе винилацетата большое влияние на молекулярные массы оказывают добавки таких регуляторов, как альдегиды. Являясь хорошими передатчиками цепи, они довольно сильно уменьшают молекулярную массу поливинилацетата. Известно также [2—4], что при полимеризации винилацетата в растворе, иницированной водо- и маслорастворимыми перекисями и системами амин—перекись, в водно-метанольных средах или в протоноакцепторных растворителях и их смесях с водой, добавки воды увеличивают скорость полимеризации и молекулярную массу поливинилацетата. Увеличение молекулярных масс в присутствии воды объясняется уменьшением соотношения K_{06}/K и конформационными факторами.

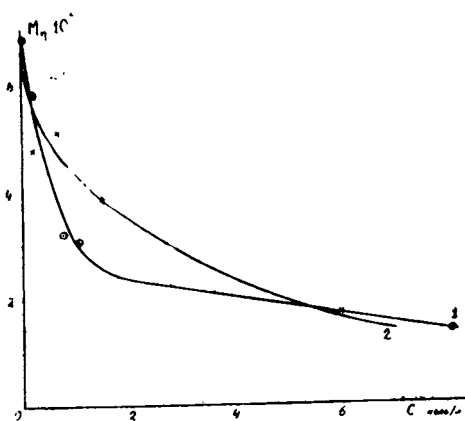


Рис. 1. Зависимость молекулярных масс от концентрации добавок:
1—уксусная кислота, 2—уксусный альдегид.

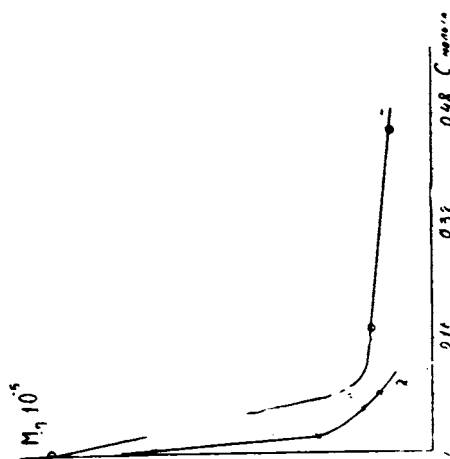


Рис. 2. Зависимость молекулярных масс поливинилацетата от добавок:
1—пропионовый альдегид, 2—кротоновый альдегид.

Нами преследовалась цель получения поливинилацетата с малой молекулярной массой в присутствии инициатора-динитрила азоизомасляной кислоты. Разложение инициатора осуществлялось излучением второй гармоники рубинового лазера (3472 \AA) мощностью 15 МВт в импульсе, т. к. динитрил азоизомасляной кислоты имеет поглощение именно в этой области. Полимеризация проводилась в массе (объем винилацетата во всех экспериментах сохраняется равным 15 мл) при длительном барботаже в систему аргона и температуре 30°C . Минимальное количество импульсов, необходимое для начала полимеризации 15 мл винилацетата, равно 30. Для гарантии полного разложения инициатора система обстреливалась 300 импульсами. В этом случае молекулярная масса поливинилацетата равна $6,85 \cdot 10^5$.

Нами изучена зависимость молекулярных масс поливинилацетата (ПВА) от концентрации добавок следующих регуляторов. Уксусная кислота (УК), уксусный альдегид (УкА), пропионовый альдегид (ПрА) и кротоновый альдегид (КрА). Как видно из рис. 1 и 2, наилучшим регулирующим действием обладает кротоновый альдегид. Так, при концентрации $0,08 \text{ моль/л}$ молекулярная масса поливинилацетата, полученного лазерным иницированием в массе в присутствии кротонового альдегида, равна $5,2 \cdot 10^4$. Все получаемые образцы поливинилацетата при конверсии по мономеру равной 100% хорошо растворяются в ацетоне и спиртах, что, по-видимому, объясняется спецификой лазерного иницирования. Известно, что при полимеризации винилацетата в массе обычными способами, начиная со степени конверсии 30% , наблюдается гель-эффект, приводящий к затруднению отвода тепла от полимеризующейся системы. Поэтому обычно полимеризация в массе в промышленности не применяется. Однако с точки зрения производства поливинилового спирта пищевого и медицинского назначения гораздо эффективнее на первой стадии получения поливинилацетата с малыми молекулярными массами (молекулярная масса такого поливинилового спирта не должна превышать $4 \cdot 10^4$) проводить процесс в массе, конечно, при получении растворимых образцов, т. е. этим исключается расход на абсолютный этанол, применяемый при получении поливинилацетата с малой молекулярной массой «лаковым» способом.

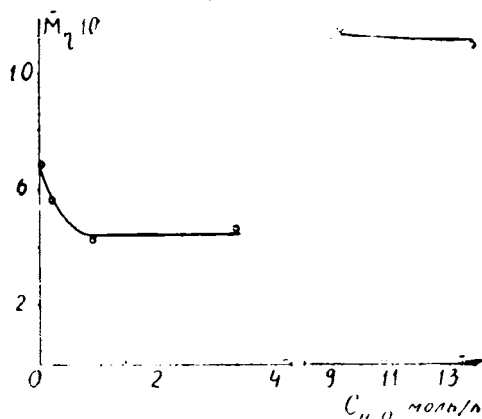


Рис. 3. Зависимость молекулярных масс поливинилацетата от концентрации воды в системе.

Изучена также зависимость молекулярных масс поливинилацетата от концентрации добавок воды. На рис. 3 видно, что увеличение кон-

центрации воды в условиях гомогенности системы винилацетат—вода приводит к понижению молекулярных масс поливинилацетата. В отличие от работ [2—4], где показано, что вода наоборот увеличивает молекулярную массу поливинилацетата, в нашем случае, т. е. при инициировании полимеризации УФ лазерным облучением, в воде могут образовываться поляроны [5], это может привести к тому, что вода станет передатчиком цепи. Этот эффект также связан со спецификой лазерного инициирования. При концентрациях воды (см. рис. 3), обеспечивающих гетерогенность системы, молекулярные массы поливинилацетата резко увеличиваются и остаются неизменными (порядка $1 \cdot 10^6$) при условии неизменности диаметра реактора. Это приводит к заключению о том, что в условиях гетерогенности среды вода играет роль поверхности, ориентирующей мономер, и если эта поверхность не изменяется, то молекулярные массы также не изменятся. То есть в условиях гетерогенности системы винилацетат—вода можно получить поливинилацетат с большой молекулярной массой, полимеризацией в массе под действием лазерного излучения. Этот факт интересен с точки зрения промышленного применения в производстве ПВА волокон.

Кафедра физической химии

Поступило 20.05.1981

ЛИТЕРАТУРА

1. Энциклопедия полимеров, М.: Сов. энцик., 1972, т. 1, с. 387.
2. Бейлерян Н. М., Егоян Р. В., Мармарян Г. А. Полимеризация винилацетата в метанольных и водно-метанольных гомогенных растворах.—Арм. хим. жур., 1973, т. 26, с. 442.
3. Бейлерян Н. М., Егоян Р. В., Князьян Л. Б. Кинетика полимеризации винилацетата в метанольных и водно-метанольных растворах в присутствии триэтаноламина.—Арм. хим. жур., 1973, т. 26, с. 985.
4. Егоян Р. В., Бейлерян Н. М., Геворкян Л. С. Влияние вязкости среды на радикальную полимеризацию винилацетата.—Арм. хим. жур., 1977, т. 30, с. 555.
5. Никогосян Д. Н., Ангелов Д. А. Образование свободных радикалов в воде под действием мощного лазерного УФ излучения.—ДАН СССР, 1980, т. 253, с. 733.

Ռ. Հ. ԶԱԼԹԻԿՅԱՆ, Գ. Է. ՍԱՆԱՐՅԱՆ, Ն. Մ. ԲԵՅԼԵՐՅԱՆ

**ՈՐՈՇ ԶԱՎԵԼՈՒՅԹՆԵՐԻ ԱԶԴԵՑՈՒԹՅՈՒՆԸ ԶԱՆԳՎԱՏՈՒՄ ԼԱԶԵՐԱՑԻՆ
 ՀԱՐՈՒՑՄԱՄԲ ՍՏԱՑՎԱՏ ՊՈՒԼՎԻՆԻԼԱՑԵՏԱՏԻ ՄՈՒԵԿՈՒԼԱՑԻՆ
 ԶԱՆԳՎԱՏԻ ՎՐԱ**

Ա մ փ ո փ ու մ

Ուսումնասիրվել են բացախաթթվի, բացախալոգեհիդրի, պրոպիոնալոգեհիդրի և կրոտոնալոգեհիդրի ազդեցությունները պոլիվինիլացետատի զանգվածի վրա, որ ստացվում է 3472 Ա ալիքի լազերային ճառագայթումով զանգվածում: Լավագույն կարգավորիչ է հանդիսանում կրոտոնալոգեհիդրը:

Հոմոգենության պայմանի դեպքում ջրի հավելույթների կոնցենտրացիայի մեծացման հետ մոլեկուլային զանգվածները փոքրանում են: Հետերոգենության և ռեակտորի տրամագծի անփոփոխելիության պայմաններում մոլեկուլային զանգվածները մեծանում են և մնում են անփոփոխ: