

ИССЛЕДОВАНИЕ РАЗВЕТВЛЕННОСТИ ПОЛИВИНИЛАЦЕТАТА

*B. M. Островская, B. L. Тризно, C. C. Мнацаканов,
M. Э. Розенберг*

Наиболее распространенным (и основным промышленным) методом синтеза поливинилового спирта (ПВС) является щелочной метанолиз поливинилацетата (ПВА), получаемого радикальной полимеризацией винилацетата в растворителях в присутствии инициаторов.

В ряде случаев, например при исследовании для волокнообразования, к ПВС предъявляются определенные требования по молекулярной полидисперсности.

Как было показано ранее в наших работах [1, 2], на ширине молекулярновесового распределения (МВР) ПВС существенно оказывается разветвленность исходного ПВА, возникающая в результате переноса цепи через ацетатную группу. При омылении полимера разветвленные молекулы генерируют за счет отщепляемых ветвей низкомолекулярные фракции ПВС.

В связи с этим совершенно очевидна важность оценки степени разветвленности полимера по ацетатным группам, которая определяется средним числом ветвлений на макромолекулу (φ) и вычисляется по формуле:

$$\varphi = \frac{P_1}{P_2} - 1,$$

где P_1 — коэффициент полимеризации исходного ПВА; P_2 — коэффициент полимеризации продукта реацетилирования ПВС.

Цель наших исследований состояла в сравнении двух общепринятых методов реацетилирования ПВС для установления возможности их применения с точки зрения возможной деструкции полимера и сходимости получаемых результатов. Одновременно нами исследована степень разветвления полимеров, полученных полимеризацией винилацетата, инициированной динитрилом азоизомасляной кислоты, в среде метилового спирта и метилацетата и применяемых для волокнообразования, переработки в ацетали и т. п.

Методика экспериментов. Полимеризацию проводили в среде метилового спирта и метилацетата при 65°. Инициатор (динитрил азоизомасляной кислоты) вводили в количестве 0,15 вес. ч. от веса мономера.

Омыление ПВА осуществляли методом щелочного метанолиза из расчета 20 молей едкого натра на 100 молей ПВА до полного превращения в ПВС. Едкий натр вводили в реакционную среду в виде 20%-ного воднometального (вода и метanol в отношении 3 : 5) раствора; температура реакции 45°.

Реацетилирование ПВС [3, 4]. Реацетилирование в присутствии пиридина и уксусного ангидрида. Отжатый от маточного раствора ПВС отмывали от ацетата натрия и помещали в колбу, куда вводили реацетилирующую смесь — пиридин и уксусный ангидрид в объемном отношении 1 : 1, модуль ванны 1 : 20. Смесь при вращающейся мешалке нагревали на водяной бане до 95—99° и при этой температуре выдерживали до момента полного перехода полимера в раствор. Раствор охлаждали и полимер осаждали в холодную (0°) воду. После подсушки в течение 4—5 час. на воздухе, полимер дважды переосаждали из ацетонового раствора холодной водой, отжимали на воронке Бюхнера и сушили до постоянного веса в вакууме (~ 100 мк) при 60°.

б) Реацетилирование в присутствии ацетата натрия и уксусного ангидрида. Отжатый от маточного раствора ПВС помещали в колбу с мешалкой, куда затем вводили десятикратное от веса ПВС количество ацетата натрия и понемногу добавляли уксусный ангидрид при постоянном охлаждении колбы. Общее количество добавленного уксусного ангидрида в 10 раз превышало навеску ПВС. По прекращении экзотермической реакции смесь нагревали до 95—99° и при этой температуре выдерживали до полного растворения полимера.

Охлажденный раствор ПВА осаждали медленным прикашиванием в холодную (0°) воду. Осажденный полимер отмывали до нейтральной реакции промывной воды. Дальнейшую очистку первоосаждением и сушку вели по описанной выше методике.

Характеристические вязкости были получены графически с использованием ацетоновых растворов для ПВА (20°) и водных растворов для ПВС (20°); молекулярные веса ПВА рассчитаны по формуле $[\eta] = 5,6 \cdot 10^{-4} M^{0,62}$ [1].

Обсуждение результатов

Для установления наличия или отсутствия деструкции полимеров при реацетилировании были проведены опыты с образцами ПВА, полученными при сравнительно низких конверсиях мономера. Результаты опытов приведены в табл. 1 и свидетельствуют как о практическом отсутствии

Таблица 1

Влияние реацетилирования на ПВА, полученный при низких степенях конверсии винилацетата

Исходный ПВА		[η] ПВС, дл/г	[η] ПВА, по- лученного реа- цетилирова- нием ПВС, дл/г	[η] ПВС из вторичного ПВА, дл/г	[η] ПВА из вторичного ПВС, дл/г	Характеристика образца исходного ПВА
конверсия мономера, %	дл/г [η], дл/г					
15,0	1,00	0,95	0,98	0,97	1,05	Получен полимеризацией в метаноле
28,6	1,10	0,97	1,00	0,93	0,98	То же
15,9	0,98	1,03	0,995	1,07	0,93	Получен полимеризацией в метилацетате
21,8	0,95	1,00	0,91	0,99	0,91	То же

Таблица 2

Изменение характеристических вязкостей ПВА и ПВС в зависимости от степени конверсии мономера и метода реацетилирования

Образец, №	Исходный ПВА		[η] ПВС, дл/г	[η] ПВА, полученного реацетилированием ПВС в присутствии		[η] ПВС из вторичного ПВА, дл/г	Разве- твленность φ
	конверсия, %	[η], дл/г		пиридина, дл/г	ацетата натрия, дл/г		
1	97,0	1,16	0,82	0,79	0,8	0,81	0,76
2	97,5	1,14	0,82	0,80	0,80	0,84	0,64
3	98,5	1,18	0,80	0,85	0,85	0,82	0,78
4	97,3	1,03	0,83	0,75	0,74	0,83	0,40
5	48,5	1,01	0,91	0,96	0,95	0,92	0,12
6	58,0	0,94	0,83	0,80	0,80	0,81	0,22
7	60,0	0,97	0,84	0,86	0,85	0,84	0,26
8	61,3	0,97	0,82	0,84	0,84	0,80	0,36

Примечание. Образцы ПВА № 1, 2, 5, 6 получены полимеризацией винилацетата в среде метилового спирта, остальные образцы — в среде метилацетата.

деструкции, так и о неразветвленности полимеров различного происхождения при малых степенях превращения мономера.

Значения характеристических вязкостей полимеров, полученных реацетилированием обеими методами, совпадали (разница не превышала $\pm 0,01$ дл/г.). В табл. 2 сведены данные сравнительного изучения степени разветвленности ПВА, получаемых в среде метанола и метилацетата, при высоких конверсиях винилацетата.

Таким образом, разветвленность полимеров, получаемых радикальной полимеризацией винилацетата в среде метанола и метилацетата, находится на одном уровне. Оба рассмотренных метода реацетилирования ПВС дают полностью сходимые результаты.

Выводы

1. Установлено практическое отсутствие разветвленности поливинил-ацетата по ацетатным группам при низкой конверсии мономера.

2. Применением двух независимых методов реацетилирования поливинилового спирта показано отсутствие деструкции полимера в этом процессе. Установлена хорошая сходимость результатов, полученных при реацетилировании поливинилового спирта в присутствии пиридина и ацетата натрия.

Научно-исследовательский институт
полимеризационных пластмасс

Поступила в редакцию
25 IX 1967

ЛИТЕРАТУРА

1. Л. Н. Веселовская, С. С. Мнацаканов, И. И. Николаева, А. Н. Свердлова, В. М. Островская, С. Я. Френкель, Хим. волокна, 1966, № 5, 8.
2. С. С. Мнацаканов, В. Л. Тризно, В. Д. Пиастро, С. С. Никитина, С. Я. Френкель, Тезисы докладов конференции молодых ученых, Научно-исследовательский институт полимеризационных пластмасс, изд-во «Химия», 1966, стр. 9.
3. Ч. Тенфорд, Физическая химия полимеров, изд-во «Химия», 1965.
4. С. Н. Ушаков, Поливиниловый спирт и его производные, т. 1. Изд-во АН СССР, 1961, стр. 247—251.

УДК 66.095.26:678.746

КИНЕТИКА ПОЛИМЕРИЗАЦИИ Н-ВИНИЛФТАЛИМИДА В ПРИСУТСТВИИ ЧЕТЫРЕХХЛОРИСТОГО УГЛЕРОДА

А. Ф. Николаев, С. Я. Желобаева, А. А. Егорова

Ранее [1] нами было показано, что константы скорости передачи цепи при полимеризации N-винилфталимида (ВФИ) возрастают в ряду дихлорэтан < метиленхлорид < хлороформ. Они зависят в основном от двух факторов: энергии связи атома хлора, участвующего в реакции передачи цепи, и активности радикала, выполняющего передачу цепи. Исследование же передачи цепи через четыреххлористый углерод позволяет получить дополнительные сведения не только о реакционной способности радикала, но и о степени поляризации активированного комплекса. Известно, что симбатный ряд полимерных радикалов при переходе от одного передатчика цепи к другому нарушается в случае CCl_4 [2].

В настоящей работе мы ставили задачей получение новых сведений о реакционной способности полимерного винилфталимидного радикала из значений констант передачи цепи и сравнение их с данными, поставляемыми константами сополимеризации.

Экспериментальная часть

ВФИ был получен по методике [3]. Очистку его производили сначала перекристаллизацией из этилового спирта, затем форполимеризацией в ацетоне при 70° в присутствии 0,05% перекиси бензоила (ПБ) до 5%-ной конверсии и последующей перекристаллизацией из этилового спирта. Очищенный мономер имел т. пл. 86° .

Динитрил азоизомасляной кислоты (ДАК) после трехкратной перекристаллизации из метилового спирта плавился при 103° (с разложением).

Четыреххлористый углерод, очищенный по методике [4], имел т. кип. $76,8\text{--}77,2^\circ$ и n_{D}^{20} 1,4605.

Дихлорэтан, метиловый и этиловый спирты после очистки, сушки и ректификации имели показатели, соответствующие литературным данным.

Полимеризацию ВФИ проводили в растворе в дихлорэтане в стеклянных ампулах емкостью 15 мл, предварительно обработанных хромовой смесью, пропаренных и высушенных. Исходные компоненты (ВФИ, ДАК и CCl_4) загружали в ампулу в виде растворов в ДХЭ определенной концентрации по объему из микробюretки с точностью до 0,005 мл.