

УДК 678.01:54+678.744

**К ВОПРОСУ О ВЗАИМОДЕЙСТВИИ ПОЛИМЕТАКРИЛОВОЙ
КИСЛОТЫ С ПОЛИВИНИЛОВЫМ СПИРТОМ В ВОДНЫХ
КОНЦЕНТРИРОВАННЫХ РАСТВОРАХ**

И. С. Охрименко, Э. Б. Дьяконова

В работе [1] показано, что водные растворы полиметакриловой кислоты (ПМАК) и поливинилового спирта (ПВС) уже при комнатной температуре и в отсутствие катализаторов взаимодействуют с количественным образованием нерастворимого в воде полиэфира. В то же время для не менее активной полиакриловой кислоты (ПАК) и ПВС подобного взаимодействия в этих же условиях не обнаружено [2, 3].

Это кажущееся несоответствие, а также стремление получить пленкообразующие вещества, способные в условиях комнатных температур образовывать нерастворимые защитные покрытия, и побудили проведение излагаемой ниже части работы.

Экспериментальная часть

Исходную ПМАК получали полимеризацией перегнанной метакриловой кислоты в метанольном растворе при 65—70° в присутствии 0,5 вес. % перекиси бензоила. Полимер трехкратно переосаждали диэтиловым эфиром и высушивали в вакууме при

Таблица 1
Зависимость количества нерастворимого в воде продукта от продолжительности взаимодействия ПМАК с ПВС и их концентрации в исходных растворах

Концентрация исходных растворов, вес. %	количество нерастворимого продукта, вес. %					
	5	7			10	
Продолжительность взаимодействия, часы	24	1	24	336	24	
Весовое соотношение ПМАК : ПВС	90 : 10	21,3	20,8	23,2	22,8	35,3
	70 : 30	52,8	55,7	58,4	59,6	82,2
	50 : 50	51,8	49,4	52,9	53,8	78,5

30°. Вискозиметрическое определение молекулярного веса (в водном растворе HCl) дало значение 83 400.

В работе использовали ПВС щелочного способа омыления. Он содержал 0,9% ацетатных групп, 0,5% ацетата натрия и имел молекулярный вес 87 000 (определен вискозиметрически в воде).

Весовое соотношение компонентов ПМАК : ПВС в смесях концентрированных водных растворов варьировали от 90 : 10 до 10 : 90. Обнаружено, что при 16—48° лишь в смесях, содержащих 50% ПМАК и выше, происходит образование гелеобраз-

ного осадка; выход последнего повышается с увеличением концентрации исходных растворов и продолжительности их взаимодействия (табл. 1). Из этой таблицы видно, что процесс взаимодействия ПМАК с ПВС в водной среде в основном завершается в первые сутки.

Таблица 2

Зависимость количества и состава осадка от соотношений ПМАК и ПВС в смеси их водных 7%-ных растворов

Весовое соотношение ПМАК : ПВС	Количество полимеров, перешедших в осадок, вес. %	Содержание ПМАК, вес. %	
		в осадке	в остаточном растворе
100 : 0	0	0	100
90 : 10	22,5	71,0	95,5
80 : 20	35,0	69,5	84,1
70 : 30	58,0	66,2	75,4
60 : 40	54,4	65,6	53,3
50 : 50	51,9	65,8	32,6

Для определения состава геля, выпавшего в осадок, и остаточной смеси растворов использовали метод кондуктометрического титрования. В осадке и в растворе после их обработки 0,1 н. раствором КОН определяли содержание ПМАК обратным титрованием 0,1 н. раствором HCl. Результаты приведены в табл. 2.

Полученные данные свидетельствуют о том, что независимо от исходных соотношений компонентов образующиеся нерастворимые продукты по своему составу близки к эквимолекулярному соотношению ПМАК и ПВС. Этому же соотношению соответствует и максимальный выход геля; остаточные растворы вследствие их истощения теряют способность к гелеобразованию.

Продолжительность взаимодействия и концентрация исходных растворов также не оказывают существенного влияния на состав нерастворимого продукта (табл. 3).

Все данные, приведенные выше, относились к взаимодействию растворов ПМАК и ПВС при комнатной температуре; материалы табл. 4 характеризуют влияние температуры на этот процесс.

Таблица 3

Влияние продолжительности взаимодействия и концентрации исходных растворов на содержание ПМАК в продуктах ее взаимодействия с ПВС

Концентрация исходных растворов, вес. %	5		7		10	
	Продолжительность взаимодействия, часы					
	24	1	24	336	24	
Весовое соотношение ПМАК : ПВС	Содержание ПМАК в продуктах взаимодействия с ПВС, вес. %					
	90 : 10	70,5	71,0	70,8	70,2	72,2
	70 : 30	66,8	66,3	65,4	64,4	66,3
	50 : 50	64,7	65,9	66,2	66,2	66,9

Таблица 4

Зависимость количества и состава нерастворимого продукта взаимодействия ПМАК с ПВС от температуры

Весовое соотношение ПМАК : ПВС	Количество полимеров (%), перешедших в осадок при температуре (°C)			Содержание ПМАК (%) в осадке, полученном при температуре (°C)	
	0—2	16—18	80	16—18	80
	90 : 10	0	22,5	33,8	71,0
70 : 30	0	58,0	74,0	66,2	65,7
50 : 50	0	51,9	62,9	65,8	66,8

Таким образом, температура оказывает решающее влияние на процесс гелеобразования, хотя состав продуктов взаимодействия остается почти постоянным во всем интервале температур.

При температурах, близких к нулю, осадок не образуется. Наоборот, при 80°, даже в смесях, содержащих ПМАК меньше 50%, выпадает осадок, исчезающий затем при комнатной температуре. Полученные гели не растворимы в воде, даже при кипячении, но полностью растворяются в разбавленных растворах щелочей.

Обсуждение результатов

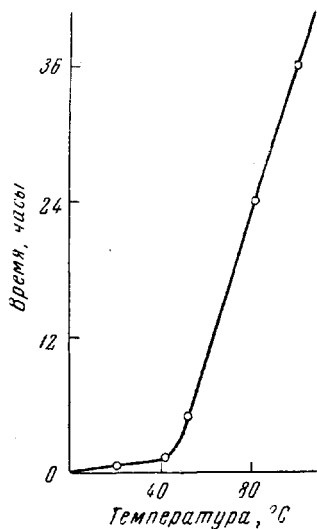
Наибольшого внимания заслуживает впервые обнаруженное явление растворимости продуктов взаимодействия ПМАК с ПВС при понижении температуры. Существующий при комнатной температуре в виде геля осадок полностью разрушается охлаждением, а из полученного раствора удаётся экстракцией (метанолом) и осаждением (ацетоном) целиком извлечь исходные ПМАК и ПВС. Добавление к системе гель — раствор некоторых полярных растворителей (ацетон, диоксан и др.) также приводит к растворению геля. Наконец, и нарушение эквимолекулярности компонентов (в сторону любого компонента) понижает выход нерастворимого в воде осадка вплоть до его исчезновения.

Полное выделение исходных ПМАК и ПВС без привлечения реакции омыления, разрушение системы под действием вводимых в нее акцепторов водородной связи или с изменением соотношения компонентов указывают на отсутствие, а не на существование [1] в образующихся гелеобразных продуктах химических, сложноэфирных связей.

По-видимому, между ПМАК и ПВС возникает малопрочная межмолекулярная водородная связь, приводящая к образованию обратимого геля. Подобные взгляды на природу связи в гелях, полученных при взаимодействии водных растворов полиакриловой кислоты с полиоксиэтиленом, развиты в работе [4]. Однако образование водородных, а не валентных поперечных связей не решает еще вопроса золь — гель обратимости продуктов при изменении внешних температурных условий. Нам представляется, что данные, приведенные на рисунке, и известные факты о появлении растворимости некоторых полимеров при понижении температуры [5] дают основание утверждать, что основное значение в этом процессе принадлежит разрушению поперечных сшивок полимеров путем гидратации. Так, гели, полученные при 100° и ниже, в результате охлаждения смеси до 2° и связанной с этим гидратации вновь приобретали способность растворяться; чем выше была температура взаимодействия ПМАК с ПВС, тем больше требовалось времени для их растворения. Гель же, полученный при 150°, превратить в растворимое состояние гидратацией не удалось. Очевидно, при 150° дегидратация проходит настолько полно, что не исключено появление устойчивых эфирных связей между функциональными группами полимеров.

Исходя из этого, образование нерастворимого в воде продукта взаимодействия ПМАК и ПВС можно представить происходящим в две стадии. На первой стадии возникают промежуточные структуры, характеризующиеся наличием поперечной водородной связи и золь — гель обратимостью (гель I). При нагревании развивается процесс дегидратации, заканчивающийся образованием необратимого геля (гель II) с преобладанием поперечных ковалентных связей. Следовательно, за образование нерастворимых в воде продуктов взаимодействия ПМАК с ПВС ответственны прежде всего водородные связи между разноименными функциональными группами и степень их гидратации.

Возможность сохранения гомогенности смесей концентрированных водных растворов ПМАК и ПВС и образования нерастворимых продуктов при



Влияние температуры реакции ПМАК с ПВС на продолжительность растворения геля при его охлаждении до 2°

комнатной температуре представляет определенный практический интерес с точки зрения использования безвредных и невоспламеняющихся водных составов для получения пленок, защитных покрытий и волокон.

Выводы

1. Изучено влияние на процесс взаимодействия полиметакриловой кислоты (ПМАК) с поливиниловым спиртом (ПВС) концентрации водных растворов, соотношения реагентов, продолжительности и температуры реакции. Показано, что образующиеся при этом гели близки к эквимолекулярным соотношениям компонентов и обладают способностью переходить в золи при понижении температуры до 0—2°; выявлена зависимость золь — гель обратимости таких продуктов от степени их гидратации.

2. Установлено, что образование нерастворимых в воде продуктов взаимодействия ПМАК с ПВС протекает в две стадии; на первой стадии за образование обратимых и необратимых продуктов ответственны водородные связи (между разноименными функциональными группами), а на второй — валентные сложноэфирные.

Ленинградский технологический институт
им. Ленсовета

Поступила в редакцию
25 XII 1963

ЛИТЕРАТУРА

1. М. Ф. Шостаковский, А. М. Хомутов, И. М. Хомутова, Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1961, 1890.
2. Н. Kawakami, К. Kawaima, Chem. High Polymers, 17, 273, 1960.
3. Н. Kawakami, К. Kawaima, Chem. High Polymers, 17, 325, 1960.
4. K. L. Smith, A. E. Winslow, D. E. Petersen, Industr. and Engng Chem., 51, 1961, 1959.
5. Н. И. Някигин. Химия древесины и целлюлозы, Изд. АН СССР, 1962, стр. 324; I. Eliasat, A. Silberberg, A. Katchalsky, Nature, 176, 1119, 1955.

REACTION OF POLYMETHACRYLIC ACID WITH POLYVINYL ALCOHOL IN CONCENTRATED AQUEOUS SOLUTIONS

I. S. Okhrimenko, E. B. Dyakonova

Summary

The effect of the aqueous solution concentration, reactant ratio, and the time and temperature of reaction between polymethacrylic acid (PMAA) and Polyvinyl alcohol (PVA) has been investigated. It has been shown that the yield of insoluble products increases with increase in concentration of the solutions, rise in temperature and lengthening of reaction time. The composition of the products is close to an equimolar ratio of the components, independent of the condition of formation. It has been found that the products become soluble on lowering the temperature to 0—2° and that the sol — gel reversibility is dependent on the degree of hydration. The conditions for and proof of a two stage reaction of PMMA and PVA have been presented. It has been found that hydrogen bonding between the functional groups of unlike macromolecules) is responsible for the formation of reversible and irreversible reaction products in the first stage and for ester bond formation, in the second stage.