

# ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

том VII

СОЕДИНЕНИЯ

№ 12

1965

УДК 541.64+678.01 : 54+678.744

## ИССЛЕДОВАНИЕ ЭТЕРИФИКАЦИИ ПОЛИВИНИЛОВОГО СПИРТА НА ГРАНИЦЕ РАЗДЕЛА ФАЗ

*И. М. Шермергорн, Ю. Б. Камардин*

В последнее время было сообщено [1—5] о возможности этерификации поливинилового спирта (ПВС) в условиях реакции Шоттен — Баумана, хотя следовало ожидать, что ПВС будет плохо этерифицироваться на границе раздела фаз, так как его  $pK_a$ , подсчитанное из данных [6], приблизительно равно 15,5.

Наиболее полное исследование этерификации ПВС циннамилхлоридом на границе раздела фаз было проведено Тзюда [3, 4].

Основной целью его работы было получение полностью замещенного ПВС, в связи с чем подробно изучались только условия, при которых степень этерификации достигала высоких значений. Между тем представляет интерес изучить влияние условий на степень этерификации ПВС и при сравнительно низких степенях замещения. В настоящей статье приводятся результаты исследования этерификации ПВС бензоилхлоридом (БХ) на границе раздела фаз.

### Экспериментальная часть

В работе применяли ПВС с  $[\eta] = 0,59$  и  $2,14$  мол.% остаточных ацетатных групп. Этерификацию ПВС на поверхности раздела фаз осуществляли следующим образом: к водному раствору ПВС при интенсивном перемешивании прибавляли раствор едкого натра, к этому раствору приливали раствор БХ в органическом растворителе при перемешивании мешалкой с числом оборотов  $1500$  об/мин.

При использовании в качестве органической фазы растворителей, в которых поливинилбензоат не растворяется ( $CCl_4$ , *n*-гептан), сразу же после слиивания растворов выпадает осадок частично этерифицированного ПВС. Осадок отфильтровывали, промывали водой до нейтральной реакции и дважды переосаждали из равномерно набухшей в ацетоне суспензии петролейным эфиром. Когда применяли растворители, в которых поливинилбензоат растворяется (бензол, анизол, хлороформ), часть продукта выпадала в осадок, а часть растворялась в органической фазе. Реакционную смесь нейтрализовали соляной кислотой и после отделения водного слоя выливали в петролейный эфир. Осадок отфильтровывали и промывали водой до удаления ионов хлора. Дальнейшая очистка полимера аналогична описанной выше. В случае применения метилэтилкетона продукт растворялся в органическом слое и после разделения слоев его высаживали из метилэтилкетона петролейным эфиром, промывали водой и снова переосаждали из метилэтилкетона петролейным эфиром.

Порошок частично этерифицированного ПВС сушили в вакууме при комнатной температуре до постоянного веса и анализировали. Степень этерификации определяли по содержанию углерода в полимере с учетом остаточных ацетатных групп исходного ПВС и подтверждали анализом по Верлею.

В опытах, где степень этерификации низка, реакционную смесь нейтрализовали соляной кислотой и слои разделяли. Органический слой с осадком выливали в петролейный эфир. Осадок отфильтровывали и промывали водой. Водные фильтрат и слой дialisировали и водорасторимый продукт высаживали ацетоном. Осадки смешивали, полимер сушили в вакууме и анализировали по Верлею.

## Результаты и их обсуждение

Как указывалось выше, низкая кислотность ПВС должна сильно затруднить этерификацию его на границе раздела фаз, но экспериментальные данные показывают, что степень этерификации довольно высока. Это несоответствие можно объяснить, если предположить следующее: молекулы ПВС, как и любого другого эмульгатора, располагаются непосредственно на поверхности раздела фаз; между алcoxильными группами ПВС и гидроксильными ионами устанавливается равновесие.

Хлорангидрид, диффундируя из органического слоя в водный, в первую очередь встречается и реагирует с алcoxильными ионами. Часть хлорангидрида, проникающая в водную фазу, гидролизуется щелочью. При достижении определенной степени этерификации продукт выпадает в осадок или растворяется в органической фазе и тем самым выбывает из сферы реакции.

Высказанное предположение не противоречит наблюдаемым нами и другими исследователями [3, 4] влияниям условий реакции на степень этерификации ПВС.

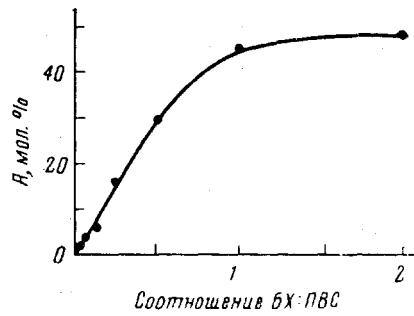
**Соотношение реагирующих компонентов.** Зависимость степени этерификации ПВС от соотношения БХ к ПВС представлена на рисунке, из которого видно, что при соотношении компонентов менее 0,5 наблюдается прямая пропорциональность между степенью этерификации и количеством БХ. При увеличении количества БХ степень этерификации стремится к пределу, равному примерно 50%, характерному для данного растворителя. Этот предел обусловлен потерей растворимости и выпадением в осадок частично этерифицированного ПВС. Следует отметить, что даже при низком соотношении БХ к ПВС всегда образуется часть продукта, нерастворимого в воде. Это объясняется, вероятно, тем, что доступ новых молекул ПВС на границе раздела фаз становится возможным только после выпадения в осадок или растворения в органическом слое предыдущих, сильно этерифицированных молекул ПВС.

В противоположность влиянию щелочи в межфазной поликонденсации хлорангидридов дикарбоновых кислот с дифенолами, где небольшой избыток щелочи приводит к уменьшению молекулярного веса полиэфира и его выхода [7], при этерификации ПВС на границе раздела фаз возрастание концентрации щелочи в водной фазе вызывает увеличение степени этерификации, что видно из данных, приведенных ниже:

Концентрация щелочи, моль/л	1,4	2,8	4,2
Степень этерификации ПВС, мол. %	39	48	52
Условия реакции: $[ПВС] = 0,7$ моль/л $[БХ] = 0,7$ моль/л, ПВС:БХ = 1:2, продолжительность реакции 60 мин., температура реакции 4–5°.			

Такая зависимость объясняется увеличением концентрации алcoxильных ионов ПВС и, следовательно, повышением скорости этерификации в пограничном слое. Скорость гидролиза БХ при увеличении концентрации щелочи не будет возрастать, так как доля молекул БХ, диффундирующих через границу раздела фаз и не вступивших в реакцию с алcoxильными ионами, будет уменьшаться.

Применение едкого кали вместо едкого натра при реакции этерифика-



Зависимость степени этерификации (A) ПВС от соотношения БХ к ПВС

ции ПВС незначительно уменьшает степень этерификации. Если в качестве акцепторов HCl использовали карбонат натрия и пиридин, то этерификация не происходила вследствие низкой концентрации гидроксильных ионов в водной фазе, а соответственно и алcoxильных ионов ПВС.

**Органические растворители.** Природа органического растворителя является наиболее важным фактором. Степень этерификации ПВС зависит от условий, сложившихся на границе раздела органический растворитель — вода.

Таблица 1

Зависимость степени этерификации ПВС от природы органического растворителя

Растворитель	Концентрация БХ, %	Степень этерификации ПВС, мол. %
н-Гептан	5	48
Бензол	5	52
Анисол	5	52
Метилэтилкетон	5	69
CCl <sub>4</sub>	10	41
Бензол	10	48
Хлороформ	10	61

Условия реакции: [ПВС] = 0,7 моль/л, [NaOH] = 2,8 моль/л, ПВС : БХ = 1 : 2, продолжительность реакции 60 мин., температура реакции 4—5°.

При использовании растворителей, в которых поливинилбензоат не растворяется (н-гептан, CCl<sub>4</sub>), частично этерифицированный продукт, потеряв растворимость в воде, выпадает в осадок. Степень этерификации в таких опытах невелика (табл. 1).

Если в качестве органической фазы употребляли растворители, которые растворяют поливинилбензоат и имеют плохую взаимную растворимость с водой (бензол, анисол, хлороформ), растворяющая способность двух фаз для частичного этерифицированного полимера резко различается. По мере этерификации ПВС наступает такой момент, когда полимер уже не растворяется в воде, но еще полностью не растворяется в органическом растворителе, и преобладающая часть продукта выпадает в осадок. Степень этерификации получившихся сополимеров несколько выше, чем при применении н-гептана и CCl<sub>4</sub>.

Таблица 3  
Зависимость степени этерификации от вида ПВС

Характеристическая вязкость ПВС, дЛ/г	Содержание ацетатных групп, мол. %	Степень этерификации, мол. %
0,3	1,01	49
0,54	1,41	51
0,86	1,79	48

Условия реакции: [ПВС] = 0,46 моль/л, [БХ] (в бензole) = 0,35 моль/л, [NaOH] = 1,85 моль/л, ПВС : БХ = 1 : 2 продолжительность реакции 60 мин., температура реакции 4—5°.

римость с водой (метилэтилкетон, растворимость воды в метилэтилкетоне после установления между ними равновесия не сильно отличается). Поэтому полимер на всем протяжении реакции находится в растворе вблизи границы раздела фаз, где происходит этерификация до высоких степеней (69 мол. %).

**Концентрация реагирующих компонентов.** Из данных табл. 2 можно заключить, что при одновременном увеличении концентрации ПВС и щелочи в воде степень этерификации возрастает с 39 до

Таблица 2

Влияние концентрации реагирующих компонентов на степень этерификации ПВС

Концентрация ПВС, моль/л	Концентрация БХ, моль/л	Степень этерификации ПВС, мол. %
0,23	0,70	39
0,45	0,70	42
0,70	0,35	52
0,70	0,70	48
0,70	1,40	46
0,94	0,70	45

Условия реакции: ПВС: едкий натр = 1 : 4, ПВС : БХ = 1 : 2, продолжительность реакции 60 мин., температура реакции 4—5°.

48 мол. %. При повышении концентрации ПВС до 0,94 моль/л наблюдается небольшое высыпание исходного полимера, что и вызывает уменьшение степени замещения. Такая зависимость степени этерификации от концентрации ПВС и щелочи в водной фазе объясняется, по-видимому, увеличением концентрации щелочи, влияние которой было рассмотрено выше.

При возрастании же концентрации БХ в бензоле степень замещения падает (табл. 2). С ростом концентрации БХ увеличивается скорость диффузии его в водный слой и соответственно большая часть его гидролизуется.

Влияние температуры реакции на степень этерификации ПВС в пределах от 4 до 20° мало заметно. Наблюдаются некоторое возрастание степени замещения с повышением температуры (от 48 до 51 мол. %).

Продолжительность реакции от 10 до 60 мин. не оказывает влияния на степень этерификации ПВС при применении в качестве органической фазы бензола, потому что частично этерифицированный ПВС на первых минутах реакции выпадает в осадок, экранируя незамещенные гидроксильные группы.

Использование эмульгатора (натриевой соли дигексилового эфира сульфоантарной кислоты) при этерификации ПВС бензоилхлоридом в *n*-гептане не дает повышения степени этерификации по сравнению с контрольным опытом.

Молекулярный вес исходного ПВС в условиях реакции на границе раздела фаз заметно не влияет на степень этерификации (табл. 3).

### Выводы

Исследовано влияние условий на степень гетерофазной этерификации поливинилового спирта бензоилхлоридом и высказано предположение о характере протекающих процессов.

Институт органической  
химии АН СССР, Казань

Поступила в редакцию  
1 II 1965

### ЛИТЕРАТУРА

1. Tatsuo Fujisaki. Бельг. пат. 621530, 1962; Chem. Abstrs., 59, 10263, 1963.
2. M. Tsuda, J. Polymer Sci., B1, 215, 1963.
3. M. Tsuda, Makromolek. Chem., 72, 174, 1964.
4. M. Tsuda, Makromolek. Chem., 72, 184, 1964.
5. Л. Б. Трухманова, С. Н. Ушаков, Т. М. Маркелова, Высокомолек. соед., 6, 1346, 1964.
6. С. Н. Ушаков, Е. М. Лаврентьев, Ж. прикл. химии, 26, 960, 1953.
7. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, А. С. Лебедева, Высокомолек. соед., 2, 977, 1960.
8. Справочник по растворимости, том 1, кн. 1, Изд. АН СССР, 1961, стр. 398.

### STUDYING OF INTERFACIAL ESTERIFICATION OF POLYVINYLALCOHOL

I. M. Shermerhorn, Yu. B. Kamardin

#### Summary

At interfacial esterification of polyvinylalcohol (PVA) with benzoil chloride the degree of esterification grows with chloride quantity up to a certain limit characteristic to the solvent used as organic phase. In contrast to alkali role at interfacial polycondensation the increase of alkali concentration in aqueous phase brings about the rise of PVA esterification degree. When using solvents with limited mutual solubility with water it is not possible to reach higher degrees of esterification because PVA esterified to the certain extent is precipitated. At using methylethylketone as solvent well mixable with water the polymer remains in the solution during all the reaction time that results in higher degrees of PVA esterification. Temperature and time of the reaction, the nature of emulsifier and the kind of starting PVA do not have any noticeable influence on the esterification degree. The possible mechanism of the processes going at the interphase boundary which explains the observed phenomena is proposed.