

Выражение (22) для состава смеси мономеров, обеспечивающей получение сополимера состава a , может быть получено непосредственно из уравнения (1) при $n = a$.

Таким образом, при выбранных условиях эксперимента состав сополимера всегда лежит в пределах между n_0 и a , и в ходе реакции непрерывно изменяется, асимптотически приближаясь к значению a . Скорость этого приближения dn / dQ носит сложный характер:

$$\frac{dn}{dQ} = - \frac{\omega(1+a)d^2a/dQ^2}{(1+\omega da/dQ)^2} \quad (25)$$

и определяется значениями параметров r_1, r_2, a, ω и c_0 .

Постоянный состав сополимера, равный a , устанавливается только в пределе, когда соотношение концентраций мономеров M_1 и M_2 становится равным $(\beta)_{\text{пред}}$.

Поэтому для того, чтобы провести реакцию с самого начала в стационарном режиме и обеспечить строгое постоянство состава сополимера, необходимо применить для первоначальной загрузки и подпитки реакционного аппарата смеси мономеров различного состава.

Загрузочная смесь должна содержать мономеры в соотношении $(\beta)_{\text{пред}}$ и ее состав может быть заранее вычислен по выражению (22). Состав подпиточной смеси должен быть равен a .

Выводы

1. Рассмотрен нестационарный режим реакции сополимеризации двух мономеров с низкой упругостью пара, проводимый в реакционном аппарате с подпиткой.
2. Предложен метод определения констант сополимеризации, основанный на данных, описывающих нестационарный режим процесса.
3. Предложен метод получения сополимера заданного постоянного состава и дан расчет необходимых условий опыта.

Институт химической физики
АН СССР

Поступила в редакцию
2 XII 1965

ЛИТЕРАТУРА

1. А. М. Маркевич, Высокомолек. соед., А9, 502, 1967.
2. А. С. Кабанкин, А. М. Маркевич, Высокомолек. соед., Б9, 179, 1967.

УДК 541.64:678(01:54+744)

ИССЛЕДОВАНИЕ ЭТЕРИФИКАЦИИ ПОЛИВИНИЛОВОГО СПИРТА НА ГРАНИЦЕ РАЗДЕЛА ФАЗ

Ю. Б. Камардин, И. М. Шермергорт, И. М. Магдеев

В работах по гетерофазной этерификации поливинилового спирта (ПВС) хлорангидридами коричной и бензойной кислот [1, 2] отмечены преимущества этого метода синтеза сложных эфиров ПВС перед обычными приемами ацилирования ПВС. В связи с этим представлялось интересным выяснить широту применения метода путем изучения этерификации ПВС хлорангидридами и ангидридами различных кислот в гетерофазных условиях, чему и посвящено настоящее сообщение.

Результаты и их обсуждение

Результаты этерификации ПВС хлорангидридами монокарбоновых кислот на границе раздела фаз, а также константы скорости гидролиза этих хлорангидридов в водном ацетоне [3] приведены в табл. 1. Одновременно проведено изучение скорости гидролиза хлорангидридов монокарбоновых кислот в гетерофазных условиях (табл. 2). Сравнение значений степени

Таблица 1
Зависимость степени этерификации ПВС от природы хлорангидрида монокарбоновой кислоты

Хлорангидрид кислоты	Степень этерификации ПВС (мол. %) при использовании			Скорость гидролиза хлорангидридов в водном ацетоне [3], $K \cdot 10^4 \text{ сек}^{-1}$
	толуола	<i>n</i> -гептана	метилэтилкетона	
Хлоруксусной	0	0	0	203
Уксусной	5	4	3,5	10,9
Масляной	13	10	10	5,85
Фенилуксусной	54	27,5	48	3,6
Акриловой	33	13	32	— *
Метакриловой	37	9	31	— *
Бензойной	44	14	53	0,04

* Данных нет. Константа скорости гидролиза близкого по структуре хлорангидрида кротоновой кислоты равна $0,37 \cdot 10^{-4} \text{ сек}^{-1}$.

Условия реакции: $[\text{ПВС}] = 0,5 \text{ моль/л}$; $[\text{NaOH}] = 2,0 \text{ моль/л}$; [хлорангидрид] = $0,36 \text{ моль/л}$; ПВС : хлорангидрид — 1 : 1; продолжительность реакции 10 мин.; температура реакции 0° .

Таблица 2
Скорость гидролиза хлорангидридов монокарбоновых кислот в гетерофазных условиях

Опыт *, №	Хлорангидрид кислоты	Органический растворитель	Скорость гидролиза, %/мин
1	Бензойной	<i>n</i> -Гептан	0,8
2	То же	Метилэтилкетон	0,3
3	» »	Толуол	0,2
4	Фенилуксусной	То же	1,3
5	Метакриловой	» »	2,0
6	Масляной	» »	4,0
7	Бензойной	<i>n</i> -Гептан	8,1
8	То же	Толуол	3,5
9	Фенилуксусной	То же	7,3

* Опыты 1 — 6 — гидролиз хлорангидридов водой; опыты 7 — 10 — гидролиз хлорангидридов 0,48 н. NaOH.

этерификации ПВС с данными о скорости гидролиза хлорангидридов в гомогенных и гетерофазных условиях показало, что на характер гетерофазной этерификации ПВС, как и при межфазной поликонденсации, значительное влияние оказывает скорость диффузии хлорангидрида из органической фазы в водную, а его реакционная способность играет меньшую роль.

Этот вывод находит подтверждение и при гетерофазной этерификации ПВСmono- и дихлорангидридами различных кислот фосфора. Так, из большого числа применявшихся хлорангидридов кислот фосфора только хлорангидриды с гидрофобными заместителями, такие как $(C_6H_5)_2PCl$ и $(C_6H_5)_2POCl$, этерифицируют ПВС соответственно на 29 и 44 мол. %.

Гетерофазная этерификация ПВС хлорангидридами дикарбоновых кислот приводит к получению как кислых, так и средних эфиров. При этерификации ПВС хлорангидридом терефталевой кислоты получаются нерастворимые спиртовые эфиры, а хлорангидридом адипиновой кислоты — растворимые в воде кислые эфиры в виде их натриевых солей. Степень этерификации ПВС адипоилхлоридом, когда в качестве органической

фазы применялись толуол и метилэтилкетон, составляет соответственно 12 и 5 мол. %

Были предприняты попытки этерификации щелочного раствора ПВС полиметакроилхлоридом и поливинилхлорфосфиноксидом, растворенными в дихлорэтане. Из реакционной смеси выделены частично гидролизованный полихлорангидрид и исходный ПВС. Эттерификация ПВС не происходит, по-видимому, вследствие того, что полихлорангидрид практически не диффундирует в водную фазу. Этот вывод подтверждается результатами гетерофазной конденсации полиметакроилхлорида с анилином и фенолом. Так, ввиду плохой растворимости фенолята в органическом слое, реакция полихлорангидрида с фенолом не происходит, тогда как в результате реакции с анилином получается полимер, содержащий 5,5 % азота. Из этих фактов можно сделать вывод, что гетерофазная этерификация ПВС протекает на водной стороне границы раздела фаз.

Учитывая то, что реакционная способность ацилирующего агента в определенных пределах не оказывает значительного влияния на характер гетерофазной этерификации ПВС, следовало ожидать, что для этерификации ПВС на границе раздела фаз можно использовать ангидриды кислот. Данные по исследованию этерификации ПВС ангидридами моно- и дикарбоновых кислот на границе раздела фаз приведены в табл. 3. Степень

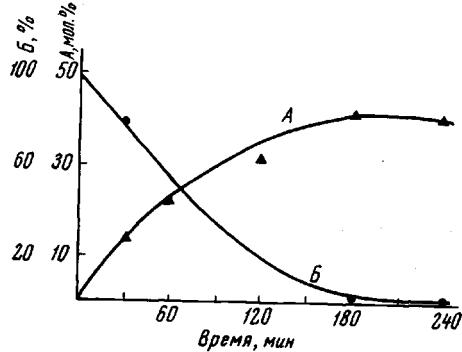
Таблица 3
Зависимость степени этерификации ПВС от природы ангидрида моно- и дикарбоновых кислот

Опыт, №	Ангидрид кислоты	Степень этерификации ПВС (мол. %) при использовании			Скорость гидролиза ангидридов в водном диоксане [4], $K \cdot 10^5$ сек ⁻¹	Количество ангидрида, не прореагировавшего за 30 мин. при использовании толуола, %
		толуола	n-гептана	метилэтилкетона		
1	Уксусной	2	1	0,7	6,6	0,2
2	Масляной	3	2	2,5	—	0,6
3	Метакриловой	18	12	28	—	1,3
4	Бензойной	14	--	47	0,22	78,6
5	Янтарной	--	--	10	11,4	--
6	Малеиновой	--	--	13	165	--
7	Тетрагидрофталевой	--	--	24	15,7	--
8	Фталевой	--	--	34	42,9	--

Условия реакции: опыты 1—4 — [ПВС] = 0,5 моль/л, [NaOH] = 2,0 моль/л; [ангидрид] = 0,36 моль/л, ПВС: ангидрид = 1 : 1, продолжительность реакции 30 мин., температура реакции 0°; опыты 5—8 — [ПВС] = 0,7 моль/л, [NaOH] = 2,8 моль/л, [ангидрид] = 0,71 моль/л, ПВС: ангидрид = 1 : 2.

степени этерификации ПВС ангидридами монокарбоновых кислот в целом ниже, чем при ацилировании ПВС хлорангидридами соответствующих кислот. Влияние природы органического растворителя, применяемого в качестве органической фазы, на степень замещения для обоих видов ацилирующих агентов аналогичное и в общих чертах описано [2].

Увеличение до определенного предела концентрации щелочи в водной фазе, как и при этерификации ПВС хлорангидридами [1, 2], способствует возрастанию степени этерификации.



Зависимость степени этерификации ПВС (A) и количества непрореагированного ангидрида бензойной кислоты (B) от продолжительности реакции

Из-за низкой скорости диффузии бензойного ангидрида из органической фазы в водную за 30 мин. реакции бензоилирования ПВС в гетерофазных условиях успевает прореагировать только 21% ангидрида (табл. 3). Увеличение продолжительности реакции приводит к возрастанию степени бензоилирования ПВС до определенного предела (41 мол. %), характерного для данных условий, что показано на рисунке. На этом же рисунке показано уменьшение количества непрореагировавшего ангидрида бензойной кислоты в зависимости от времени.

При гетерофазной этерификации ПВС циклическими ангидридами дикарбоновых кислот, в отличие от обычных приемов ацилирования ПВС этими ангидридами [5, 6], получаются только кислые эфиры в виде их натриевых солей. Сравнение значений степени этерификации ПВС с константами скорости гидролиза ангидридов дикарбоновых кислот, приведенных в табл. 3, показывает, что и в этом случае реакционная способность этерифицирующего агента не играет решающей роли.

Экспериментальная часть

В работе применяли ПВС с $[\eta] = 0,59$, содержащий 2,14 мол. % ацетатных групп. Хлорангидриды и ангидриды кислот перед употреблением соответствующим образом очищали.

Этерификацию ПВС хлорангидридами и ангидридами на границе раздела фаз проводили по методике [2]. В конце реакции смесь нейтрализовали соляной кислотой по фенолфталеину и выливали в петролейный эфир, в котором все получающиеся полимеры нерастворимы. Осадок полимера вместе с водным слоем очищали диализом через целлофановую мембрану и подвергали лиофильной сушки. Степень этерификации ПВС определяли омылением сложнозифирных групп спиртовым раствором 0,5 н. KOH с последующим титрованием непрореагировавшей щелочи кислотой.

В целях предотвращения структурирования сополимеры винилового спирта с его акриловым или метакриловым эфирами сразу же после получения и промывания водой растворяли в ацетоне, причем в раствор переходят макромолекулы, содержание сложнозифирных групп в которых составляет 50 мол. % и выше.

Методика определения скорости гидролиза хлорангидридов в гетерофазных условиях в первоначально нейтральной и щелочной средах аналогична [7, 8].

Выводы

Изучена гетерофазная этерификация поливинилового спирта хлорангидридами и ангидридами различных кислот и показано, что этерификация происходит по закономерностям, общим для обоих видов ацилирующих агентов, причем на степень этерификации поливинилового спирта большее влияние оказывает скорость диффузии ацилирующего агента из органической фазы в водную, чем его реакционная способность.

Институт органической и физической химии
им. А. Е. Арбузова АН СССР

Поступила в редакцию
25 III 1966

ЛИТЕРАТУРА

1. M. T s u d a, Makromolek. Chem., 72, 174, 184, 1964.
2. И. М. Шермергорт, Ю. Б. Камардин, Высокомолек. соед., 7, 2156, 1965.
3. I. U g i, E. B e c k, Chem. Ber., 94, 1839, 1961.
4. C. A. B unton, N. A. F uller, S. G. P erry, V. J. Shiner, J. Chem. Soc., 1963, 2918.
5. В. В. Коршак, В. А. Замятина, Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1946, 106.
6. С. Н. Ушаков, Р. К. Гавурина, П. А. Медведева, Ж. прикл. химии, 21, 1118, 1948.
7. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, Т. М. Фрунзе, А. С. Лебедева, В. В. Курашев, Высокомолек. соед., 3, 984, 1961.
8. В. В. Коршак, Т. М. Фрунзе, С. В. Виноградова, В. В. Курашев, А. С. Лебедева, Высокомолек. соед., 3, 371, 1961.