

УДК 678.01:54:678.744

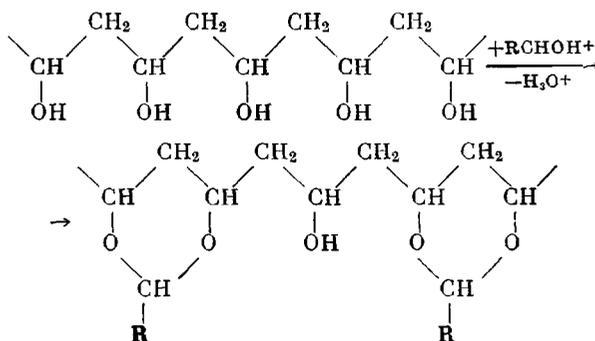
**КИНЕТИКА ГЕТЕРОГЕННОГО АЦЕТАЛИРОВАНИЯ  
КОНДЕНСАЦИОННЫХ СТРУКТУР ПОЛИВИНИЛФОРМАЛЯ**

*Г. М. Синицына, И. Н. Влодавец*

Химическое модифицирование в гетерогенных системах играет заметную роль в технологии природных и синтетических высокомолекулярных материалов. Можно напомнить такие процессы, как получение сложных и простых эфиров целлюлозы обработкой целлюлозных волокон и пленок растворами соответствующих реагентов [1, 2], дубление натуральной кожи [3, 4], модифицирование полиамидных волокон и пленок [5, 6] и т. д.

Гетерогенное химическое модифицирование является весьма употребительным приемом, позволяющим придать нерастворимость в воде пленкам, волокнам и другим материалам из поливинилового спирта [7].

Для этой цели часто используют реакцию ацеталирования поливинилового спирта (ПВС) альдегидами, например, формальдегидом, протекающую по уравнению:



Изучение кинетики и механизма этой реакции в гомогенных условиях [8, 9] показало, что замещение пары смежных гидроксильных групп полимера молекулой протонированного альдегида осуществляется, по-видимому, в одну стадию, и кинетика начального этапа этого процесса с достаточной точностью описывается уравнением:

$$-\frac{dc_p}{dt} = k_a h_0 c_a c_p, \quad (1)$$

где  $c_p$  — концентрация гидроксильных групп полимера, способных вступать в реакцию ацеталирования,  $c_a$  — концентрация альдегида,  $h_0$  — функция кислотности Гамметта (величина, пропорциональная активности ионов водорода),  $k_a$  — константа скорости,  $t$  — время, или:

$$\frac{d\alpha_p}{dt} = k_a h_0 c_p^0 \left( \frac{2c_a^0}{c_p^0} - \alpha_p \right) (1 - \alpha_p), \quad (2)$$

где  $\alpha_p$  — степень замещения гидроксильных групп ацетальными,  $c_p^0$  и  $c_a^0$  — начальные значения соответствующих концентраций.

Следует учитывать некоторые особенности этой реакции, могущие повлиять на ее кинетику в области высоких степеней ацеталирования.

Если концентрация альдегида в системе достаточно мала, может сказываться обратная реакция гидролиза ацетала. Разложение поливинилацеталей водой в присутствии кислоты в качестве катализатора при температуре около  $100^\circ$  используется в известных методах определения ацетальных групп, основанных на отгонке альдегида из реакционной смеси с водяным паром [10, 11]. Обычно ацеталирование проводят в таких условиях, когда обратной реакцией можно пренебречь.

Другим существенным фактором является постепенное образование не способных к дальнейшему замещению уединенных гидроксильных групп при беспорядочном попарном замещении гидроксильных групп ацетальными. Это явление приводит к тому, что, как показал Флори [12], максимальная степень замещения не может превышать  $\alpha_\infty = 1 - \beta_\infty = 1 - e^{-2} = 0,8647$ .

Расчеты [13] показывают, что доля уединенных функциональных групп  $\beta$  при процессах попарного замещения функциональных групп цепных макромолекул является функцией общей степени замещения  $\alpha_p$ , т. е., доли общего числа функциональных групп, замещенной к данному моменту времени:

$$\beta = \frac{1 - \alpha_p}{4} \ln^2(1 - \alpha_p). \quad (3)$$

Поправка на образование уединенных гидроксильных групп, которую необходимо ввести в уравнение кинетики ацеталирования ПВС альдегидами (1) и (2), сводится к замене выражения для действующей концентрации гидроксильных групп:

$$c_p = c_p^0(1 - \alpha_p)$$

выражением

$$c_p = c_p^0(1 - \alpha_p - \beta) = c_p^0(1 - \alpha_p) \left[ 1 - \frac{1}{4} \ln^2(1 - \alpha_p) \right]. \quad (4)$$

Уравнение (2) при этом превращается в более точное уравнение:

$$\frac{d\alpha_p}{dt} = k_a h_0 c_p^0 \left( \frac{2c_a^0}{c_p^0} - \alpha_p \right) (1 - \alpha_p) \left[ 1 - \frac{1}{4} \ln^2(1 - \alpha_p) \right]. \quad (5)$$

Решение дифференциального уравнения (5) целесообразно отыскивать в форме равенств:

$$V(\alpha_p, b) = k_a h_0 c_p^0 t \quad (6)$$

или

$$bV(\alpha_p, b) = 2k_a h_0 c_a^0 t, \quad (7)$$

где  $V(\alpha_p, b)$  — функция от степени замещения гидроксильных групп полимера  $\alpha_p$  и от параметра  $b = 2c_a^0 / c_p^0$ , определяемая интегралом:

$$V(\alpha_p, b) = \int_0^{\alpha_p} \frac{d\alpha_p}{(b - \alpha_p)(1 - \alpha_p) \left[ 1 - \frac{1}{4} \ln^2(1 - \alpha_p) \right]}. \quad (8)$$

Вычисленные нами значения функции  $V(\alpha_p, b)$  представлены в табл. 1. Вытекающая из этих расчетов зависимость степени превращения  $\alpha_p$  от величины, пропорциональной времени взаимодействия  $V(\alpha_p, b) = k_a h_0 c_p^0 t$ , представлена графически на рис. 1. Эти уравнения нуждаются

Значения величины  $bV(\alpha, b)$ 

$\alpha$	$b=1$	$b=1,25$	$b=1,5$	$b=2$	$b=2,5$	$b=3$	$b=6$	$b=11$	$b=\infty$
0,00	0,000000	0,000	0,000	0,000000	0,000	0,000000	0,000000	0,000000	0,000000
0,10	0,111216	0,110	0,109	0,108076	0,107	0,107289	0,106338	0,105941	0,1054581
0,20	0,251099	0,245	0,240	0,236464	0,234	0,231963	0,228024	0,226215	0,2240764
0,30	0,433616	0,416	0,406	0,392910	0,387	0,381237	0,370422	0,365838	0,3605300
0,40	0,683746	0,644	0,620	0,589084	0,573	0,564504	0,542388	0,533060	0,5223898
0,50	1,051014	0,958	0,902	0,828747	0,820	0,800856	0,759444	0,742368	0,7230886
0,60	1,650129	1,434	1,330	1,217400	1,157	1,128003	1,053378	1,023319	0,9899228
0,70	2,822273	2,277	2,040	1,815444	1,710	1,642845	1,505244	1,451373	1,3925134
0,75	3,979351	3,031	2,650	2,287936	2,140	2,050395	1,861332	1,787841	1,7079760
0,78	5,136556	3,730	3,18	2,750064	2,54	2,422638	2,174406	2,080023	1,9786008
0,80	6,307341	4,406	3,71	3,155374	2,91	2,755455	2,456718	2,344199	2,2237204
0,81	7,102457	4,840	4,06	3,414680	3,12	2,967186	2,635620	2,511267	2,3786254
0,82	3,121347	5,382	4,55	3,732460	3,40	3,225684	2,853474	2,714602	2,5668834
0,83	9,488814	6,088	5,02	4,139230	3,72	3,555246	3,130512	2,972915	2,8058141
0,84	11,462385	7,065	5,80	4,697306	4,23	4,005663	3,507990	3,324530	3,1307969
0,85	14,722147	8,635	6,90	5,569718	5,01	4,706934	4,094304	3,870163	3,6344295
0,86	22,555568	12,226	9,65	7,541586	6,75	6,285315	5,409978	5,093330	4,7625056
$-e^{-2}$	$\infty$	$\infty$	$\infty$	$\infty$	$\infty$	$\infty$	$\infty$	$\infty$	$\infty$

в экспериментальной проверке, так как обычно гомогенная реакция ацеталирования ПВС в водных растворах завершается разделением системы на две фазы при сравнительно невысоких степенях превращения, при кото-

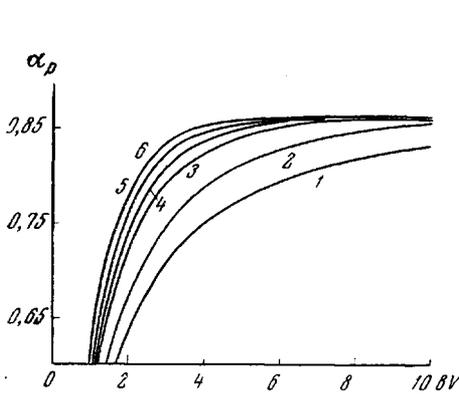


Рис. 1

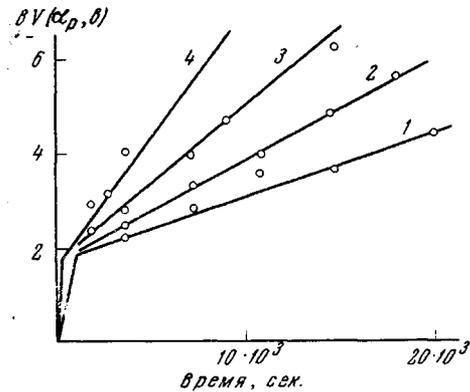


Рис. 2

Рис. 1. Зависимость степени замещения функциональных групп полимера  $\alpha_p$  от величины  $bV(\alpha_p, b) = 2k_a h_0 c_a^0 t$  при различных значениях  $b$ :

1 — 1,00; 2 — 1,25; 3 — 2,00; 4 — 3,00; 5 — 6,00;

6 —  $\infty$ . Кривые рассчитаны по уравнению (8)

Рис. 2. Зависимость величины  $bV(\alpha_p, b)$  от продолжительности взаимодействия ПВС с формальдегидом при различных температурах:

1 — 40; 2 — 45; 3 — 50; 4 — 55°;  $c_p^0 = 1,83$  г-экв. $\cdot$ л $^{-1}$ ;  $c_a^0 = 2,82$  моль. $\cdot$ л $^{-1}$ ;

$\text{CH}_2\text{SO}_4 = 2,52$  моль. $\cdot$ л $^{-1}$ . Точками обозначены экспериментальные данные

рых введение поправок на образование уединенных OH-групп не приводит к существенному изменению хода процесса по сравнению с описываемым уравнениями (1) и (2), а данных о кинетике ацеталирования ПВС в гомогенных (неводных) средах [14, 15] пока еще недостаточно для количественных сопоставлений.

Непосредственное применение уравнения (5) к описанию кинетики гетерогенного ацеталирования ПВС, естественно, неуместно; однако, как будет показано ниже, это уравнение может быть использовано в несколь-

ко измененном виде при введении некоторых упрощающих предположений относительно механизма этого процесса.

Нами была экспериментально изучена кинетика гетерогенного ацеталирования конденсационных структур поливинилформалия, т. е. микрогетерогенных пространственных сеток, возникающих при срастании частиц новой полимерной фазы, выделяющихся из метастабильных (пересыщенных) растворов полимера. Такие метастабильные растворы могут быть получены при гомогенном ацеталировании ПВС формальдегидом в водных растворах в присутствии кислоты в качестве катализатора [16, 17].

Исходные растворы ПВС, формальдегида и серной кислоты (применяемой в качестве катализатора) смешивали и выдерживали при заданной температуре в чашках Коха в течение различных промежутков времени при тщательном термостатировании. Условия выбирали таким образом, что начальная скорость ацеталирования в гомогенных условиях была достаточно высока и превращение гомогенных растворов в микрогетерогенные конденсационные структуры, состоящие из частично ацеталированного ПВС, осуществлялось в течение 10—15 мин. Полученные пористые материалы выдерживали при тех же условиях в реакционной среде в течение различных промежутков времени (до 5—6 час.), затем вынимали из раствора и быстро промывали проточной водой от избытка кислоты и формальдегида.

После тщательной промывки для удаления следов растворимых загрязнений и высушивания в вакууме над хлористым кальцием в образцах, представлявших собой пластинки толщиной в несколько миллиметров, определяли содержание ацетальных групп. Взвешенный образец помещали в колбу с 24%-ным раствором серной кислоты и, пропуская водяной пар, в течение 2—3 час. полностью отгоняли выделяющийся при разложении поливинилформалия формальдегид [10, 11]. Содержание формальдегида в дистилляте определяли сульфитным методом; конечную точку титрования устанавливали потенциметрически. Из полученных данных вычисляли степень ацеталирования  $\alpha_p$ .

Результаты проведенных опытов представлены в табл. 2—5. Анализ этих результатов позволяет установить следующие особенности протекания изучаемого процесса.

Начиная с момента смешения растворов и до момента разделения системы на две фазы ацеталирование в гомогенном водном растворе протекает довольно быстро. Кинетика этой стадии была изучена ранее [8, 9]. Она подчиняется уравнению (2) или (5) — в данной области расчеты по обоим уравнениям дают практически совпадающие результаты. Ход процесса ацеталирования в данной области может быть рассчитан по формулам (6) и (7). Как уже отмечалось ранее [9], в момент разделения системы на две фазы скорость ацеталирования резко замедляется (кажущиеся константы скорости резко уменьшаются). Строго говоря, процесс образования новой фазы из метастабильного раствора полимера происходит далеко не мгновенно [18]; однако резкое изменение хода кинетических кривых позволяет упростить его описание и считать, что в некоторый момент времени  $t_1$ , соответствующий достижению критической степени

Таблица 2

Зависимость степени ацеталирования ПВС от продолжительности взаимодействия с формальдегидом при различных температурах  
( $c_p^0 = 1,83$  г-экв. $\cdot$ л $^{-1}$ ,  $c_a^0 = 2,52$  моль $\cdot$ л $^{-1}$ ,  $c_{H_2SO_4} = 2,52$  моль $\cdot$ л $^{-1}$ )

40°		45°		50°		55°	
$t \cdot 10^{-3}$ , сек	$\alpha_p$						
3,6	0,763	3,6	0,780	1,8	0,775	1,8	0,808
7,2	0,803	7,2	0,820	3,6	0,798	2,7	0,816
10,8	0,828	10,8	0,838	7,2	0,838	3,6	0,840
14,7	0,830	14,4	0,850	9,0	0,848	7,2	0,867
19,9	0,845	18,0	0,855	14,7	0,858	9,0	0,866
26,4	0,865			16,2	0,859	10,8	0,864
				18,0	0,860		

Таблица 3

Зависимость степени ацеталирования ПВС от продолжительности взаимодействия с формальдегидом при различных начальных концентрациях альдегида

$$(c_p^0 = 1,83 \text{ г-экв} \cdot \text{л}^{-1}, c_{\text{H}_2\text{SO}_4}^0 = 2,52 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}, 45^\circ)$$

$c_a^0 = 1 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$		$c_a^0 = 2 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$		$c_a^0 = 2,62 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$		$c_a^0 = 3,3 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$	
$t \cdot 10^{-3}$ , сек.	$\alpha_p$	$t \cdot 10^{-3}$ , сек.	$\alpha_p$	$t \cdot 10^{-3}$ , сек.	$\alpha_p$	$t \cdot 10^{-3}$ , сек.	$\alpha_p$
1,8	0,587	2,7	0,665	3,6	0,780	2,4	0,760
3,6	0,618	5,4	0,705	7,2	0,820	3,6	0,810
7,2	0,660	10,8	0,755	10,8	0,838	7,2	0,855
14,4	0,705	18,0	0,760	14,4	0,850	10,8	0,865
29,4	0,725	21,6	0,795	18,0	0,855	14,4	0,865

Таблица 4

Зависимость степени ацеталирования ПВС от продолжительности взаимодействия с формальдегидом при различных концентрациях серной кислоты (моль/л)

$$(c_p^0 = 1,83 \text{ г-экв} \cdot \text{л}^{-1}, c_a^0 = 2,62 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}, 45^\circ)$$

$c_{\text{H}_2\text{SO}_4}^0 = 2$		$c_{\text{H}_2\text{SO}_4}^0 = 2,52$		$c_{\text{H}_2\text{SO}_4}^0 = 2,8$		$c_{\text{H}_2\text{SO}_4}^0 = 3,5$	
$t \cdot 10^{-3}$ , сек.	$\alpha_p$	$t \cdot 10^{-3}$ , сек.	$\alpha_p$	$t \cdot 10^{-3}$ , сек.	$\alpha_p$	$t \cdot 10^{-3}$ , сек.	$\alpha_p$
3,6	0,665	3,6	0,780	1,2	0,626	1,2	0,753
7,2	0,776	7,2	0,820	3,6	0,800	3,6	0,850
10,8	0,800	10,8	0,838	6,1	0,834	4,8	0,866
14,4	0,810	14,4	0,850	8,4	0,845	7,2	0,860
18,0	0,824	18,0	0,855	10,8	0,845	9,6	0,865
25,2	0,831			15,3	0,860	10,8	0,867
32,4	0,840						

Таблица 5

Зависимость степени ацеталирования ПВС от продолжительности взаимодействия с формальдегидом при различных начальных концентрациях ПВС (г-экв/л)

$$(c_a^0 = 2,62 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}, c_{\text{H}_2\text{SO}_4}^0 = 2,52 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}, 40^\circ)$$

$c_p^0 = 0,98$		$c_p^0 = 1,42$		$c_p^0 = 1,77$		$c_p^0 = 1,97$		$c_p^0 = 2,41$	
$t \cdot 10^{-3}$ , сек.	$\alpha_p$								
1,8	0,736	1,8	0,740	1,8	0,730	1,8	0,738	7,2	0,800
2,7	0,752	3,6	0,786	3,6	0,760	3,6	0,774	10,8	0,820
3,6	0,775	5,4	0,804	7,2	0,800	7,2	0,805	14,4	0,830
10,8	0,820	12,6	0,836	10,8	0,820	10,8	0,813	18,0	0,850
14,4	0,830			14,4	0,828	14,4	0,830	21,6	0,860
18,0	0,845			18,0	0,840				
				22,5	0,860				

ацеталирования  $\alpha_p$ , гомогенная реакция прекращается, и дальнейшее ацеталирование протекает в гетерогенной системе.

Практически весь полимер оказывается сконцентрированным в одной из возникших фаз, представляющей собой глобулы размером порядка  $10^{-4}$ — $10^{-5}$  см, сросшиеся в пространственную сетку, простирающуюся во всем объеме, ранее занятом жидким раствором.

Несмотря на довольно развитую поверхность раздела (порядка  $10^5 \text{ см}^{-1}$ ), новая полимерная фаза, в которой протекает дальнейший процесс ацеталирования, сама по себе является гомогенной средой; можно предположить, что скорость реакции, т. е. скорость исчезновения формальдегида в единице объема этой фазы, описывается уравнением:

$$w_1 = k_a h_0 c_{a1} c_{p1}, \quad (9)$$

тождественным уравнению (1), в котором, однако, фигурируют новые значения концентраций альдегида  $c_{a1}$  и реакционноспособных гидроксильных групп полимера  $c_{p1}$ , относящиеся к полимерной фазе.

Если объем полимерной фазы составляет некоторую долю  $\nu$  первоначального общего объема раствора и если допустить, что эта доля не изменяется при дальнейшем протекании реакции ацеталирования, то концентрацию реакционноспособных гидроксильных групп в полимерной фазе можно представить равенством:

$$c_{p1} = \frac{c_p}{\nu} = \frac{c_p^0}{\nu} (1 - \alpha_p) \left[ 1 - \frac{1}{4} \ln^2(1 - \alpha_p) \right]. \quad (10)$$

Общая концентрация альдегида в гетерогенной системе  $c_a = c_a^0 \left( 1 - \frac{\alpha_p}{b} \right)$  может быть выражена следующим образом через концентрации альдегида в полимерной ( $c_{a1}$ ) и водной ( $c_{a2}$ ) фазах:

$$c_a = \nu c_{a1} + (1 - \nu) c_{a2}. \quad (11)$$

Убыль формальдегида в полимерной фазе, исчезающего в результате взаимодействия с полимером, восполняется диффузией из водной фазы. Оценка возможного диффузионного торможения процесса перераспределения формальдегида показывает, что в условиях проведенных опытов этим торможением можно пренебречь, если полимерная сетка конденсационной структуры равномерно заполняет весь первоначальный объем раствора и если водная фаза содержится только в порах этой сетки, размер которых примерно одинаков с размером самих структурных элементов. В этом случае можно с достаточной точностью считать, что концентрация альдегида в полимерной фазе равна:

$$c_{a1} = \lambda c_{a2}, \quad (12)$$

где  $\lambda$  — коэффициент распределения, не изменяющийся в ходе реакции ацеталирования. Из соотношений (11) и (12) вытекает, что

$$c_{a1} = \frac{c_a \lambda}{1 - \nu(1 - \lambda)}, \quad (13)$$

а скорость ацеталирования в полимерной фазе равна:

$$w_1 = \frac{k_a h_0 \lambda c_a c_p}{\nu [1 - \nu(1 - \lambda)]}. \quad (14)$$

Так как полимерная фаза занимает долю общего объема, равную  $\nu$ , то скорость изменения общей концентрации формальдегида, рассчитанной на весь объем гетерогенной системы, составляет такую же долю скорости  $w_1$ :

$$-\frac{dc_a}{dt} = \nu w_1. \quad (15)$$

Из выражений (14) и (15) вытекает следующее уравнение для скорости возрастания степени ацеталирования полимера:

$$\frac{d\alpha_p}{dt} = k_a h_0 \lambda (b - \alpha_p) (1 - \alpha_p) \left[ 1 - \frac{1}{4} \ln^2(1 - \alpha_p) \right]. \quad (16)$$

Это уравнение отличается от соответствующего уравнения (5) для реакции в гомогенной среде лишь множителем  $\kappa = \frac{\lambda}{1 - \nu(1 - \lambda)}$ .

Таким образом, если до момента времени  $t_1$ , соответствующего достижению критической степени ацеталирования  $\alpha_{p1}$  и образованию новой полимерной фазы, зависимость между временем и степенью ацеталирования описывается формулами (6) или (7), то, начиная с этого момента, она должна описываться формулами:

$$V(\alpha_p, b) = V(\alpha_{p1}, b) + k_a h_0 \kappa c_p^0 (t - t_1) \quad (17)$$

или

$$bV(\alpha_p, b) = bV(\alpha_{p1}, b) + 2k_a h_0 \kappa c_a^0 (t - t_1). \quad (18)$$

В координатах  $(V, t)$  или  $(bV, t)$  зависимости (17) и (18) представляют собой прямые линии. Этим обстоятельством удобно воспользоваться для проверки применимости изложенных результатов к экспериментальным данным и для отыскания дополнительных кинетических параметров  $\alpha_{p1}$  и  $\kappa = \frac{\lambda}{1 - \nu(1 - \lambda)}$ , характеризующих процесс гетерогенного ацеталирования.

На рис. 2 представлена зависимость  $bV(\alpha_p, b)$  от  $t$  для опытов, результаты которых приведены в табл. 2 (варьирование температуры при неизменной начальной концентрации реагирующих компонентов); она действительно является линейной. Угловые коэффициенты прямых должны быть равны  $2k_a h_0 \kappa c_a^0$ . Так как значения  $c_a^0$ ,  $h_0$ ,  $k_a$ , входящие в это выражение, известны ( $c_a^0$  — из условий эксперимента,  $h_0$  — из работы Гельбштейна, Щегловой, Темкина [19],  $k_a$  — из данных о кинетике гомогенного ацеталирования [9]), то из наклона прямых можно оценить значение коэффициента  $\kappa$ , показывающего, какую долю от скорости гомогенной реакции составляет скорость ацеталирования в гетерогенной системе.

Значение критической степени ацеталирования  $\alpha_{p1}$ , при котором происходит переход от гомогенного процесса к гетерогенному, можно определить, проводя на том же графике в координатах  $(bV, t)$  прямую  $bV = 2k_a h_0 \kappa c_a^0 t$ , отображающую протекание гомогенного процесса, до пересечения с прямой  $bV = bV(\alpha_{p1}, b) + 2k_a h_0 \kappa c_a^0 t$ , соответствующей гетерогенному процессу. Ордината точки пересечения  $V(\alpha_{p1}, b)$  дает возможность найти величину  $\alpha_{p1}$ , абсцисса — момент разделения системы на две фазы.

Аналогичные построения позволили проанализировать все остальные экспериментальные данные. Найденные значения кинетических параметров приведены в табл. 6—9. Пользуясь усредненными значениями экспериментально найденных величин  $\alpha_{p1}$  и  $\kappa$ , а также константами скорости, найденными при изучении кинетики гомогенного ацеталирования [9], оказалось возможным рассчитать по уравнению (18) зависимость степени ацеталирования  $\alpha_p$  от времени для всех проведенных опытов.

Расчитанные кривые сопоставлены с непосредственно найденными экспериментальными данными на рис. 3, а—г; такое сопоставление позволяет убедиться в приемлемости предложенной трактовки кинетики гетерогенного ацеталирования конденсационных структур поливинилформала.

Существенная роль эффекта образования уединенных гидроксильных групп в процессе ацеталирования заметна вполне отчетливо. Не только конечное значение степени ацеталирования соответствует значению  $\alpha_p = 1 - e^{-2} = 0,8647$ , найденному Флори [12], но и сам ход приближения степени ацеталирования к этому значению во времени удовлетворительно согласуется с представлениями о влиянии образования уединенных групп на кинетику попарного замещения функциональных групп линейных полимеров [13].

Таблица 6

Значения кинетических констант, характеризующих процесс гетерогенного ацеталирования при различных температурах  
( $c_{\text{H}_2\text{SO}_4} = 2,52 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$ ,  $c_a^0 = 2,62 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$ ,  $c_p^0 = 1,83 \text{ г-экв} \cdot \text{л}^{-1}$ )

$t, ^\circ\text{C}$	$k_a h_0 \cdot 10^4$ , $\text{л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{сек}^{-1}$ (по [9])	$2k_a h_0 c_a^0 \cdot 10^4$ , $\text{сек}^{-1}$ (вычислено)	$2k_a h_0 c_a^0 \cdot 10^4$ , $\text{сек}^{-1}$ (найдено)	$\kappa$	$t_1, \text{сек.}$	$\alpha_{p1}$
40	4,17	21,9	1,37	0,0625	827	0,719
45	6,61	34,6	2,15	0,0621	524	0,719
50	10,2	53,4	2,85	0,0619	340	0,719
55	15,5	81,1	5,20	0,0640	223	0,719

Таблица 7

Значения кинетических констант, характеризующих процесс гетерогенного ацеталирования при различных начальных концентрациях формальдегида  
( $c_p^0 = 1,83 \text{ г-экв} \cdot \text{л}^{-1}$ ,  $c_{\text{H}_2\text{SO}_4} = 2,52 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$ ,  $45^\circ$ )

$c_a^0$ , $\text{моль} \cdot \text{л}^{-1}$	$k_a h_0 \cdot 10^4$ , $\text{л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{сек}^{-1}$ (по [9])	$2k_a h_0 c_a^0 \cdot 10^4$ , $\text{сек}^{-1}$ (вычислено)	$2k_a h_0 c_a^0 \cdot 10^4$ , $\text{сек}^{-1}$ (найдено)	$\kappa$	$t_1, \text{сек.}$	$\alpha_{p1}$
1,00	6,61	13,22	0,85	0,0644	1130	0,592
2,00	6,61	26,44	(0,90)	(0,0340)	495	0,620
2,62	6,61	34,60	2,15	0,0621	524	0,719
3,30	6,61	43,60	3,10	0,0711	440	0,744

Таблица 8

Значения кинетических констант, характеризующих процесс гетерогенного ацеталирования при различных концентрациях серной кислоты  
( $c_p^0 = 1,83 \text{ г-экв} \cdot \text{л}^{-1}$ ,  $c_a^0 = 2,62 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$ ,  $45^\circ$ )

$c_{\text{H}_2\text{SO}_4}$ , $\text{моль} \cdot \text{л}^{-1}$	$k_a h_0 \cdot 10^4$ , $\text{л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{сек}^{-1}$ (по [9])	$2k_a h_0 c_a^0 \cdot 10^4$ , $\text{сек}^{-1}$ (вычислено)	$2k_a h_0 c_a^0 \cdot 10^4$ , $\text{сек}^{-1}$ (найдено)	$\kappa$	$t_1, \text{сек.}$	$\alpha_{p1}$
2,00	3,72	19,5	1,20	0,0615	750	0,677
2,52	6,61	34,6	2,15	0,0621	524	0,719
2,80	8,91	46,7	3,00	0,0641	400	0,732
3,50	19,1	100,0	6,35	0,0635	260	0,784

Таблица 9

Значения кинетических констант, характеризующих процесс гетерогенного ацеталирования при различных начальных концентрациях поливинилового спирта  
( $c_a^0 = 2,62 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$ ,  $c_{\text{H}_2\text{SO}_4} = 2,52 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$ ,  $40^\circ$ )

$c_p^0$ , $\text{г-экв} \cdot \text{л}^{-1}$	$k_a h_0 \cdot 10^4$ , $\text{л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{сек}^{-1}$ (по [9])	$2k_a h_0 c_a^0 \cdot 10^4$ , $\text{сек}^{-1}$ (вычислено)	$2k_a h_0 c_a^0 \cdot 10^4$ , $\text{сек}^{-1}$ (найдено)	$\kappa$	$t_1, \text{сек.}$	$\alpha_{p1}$
0,98	4,17	21,9	1,27	0,0580	762	0,724
1,42	4,17	21,9	(1,28)	0,0585	(800)	(0,723)
1,77	4,17	21,9	1,34	0,0612	826	0,723
1,97	4,17	21,9	1,35	0,0616	900	0,734
2,41	4,17	21,9	1,40	0,0639	972	0,744

Критическое значение степени ацеталирования  $\alpha_{p1}$ , при котором происходит разделение на две фазы, как оказалось, сравнительно мало зависит от температуры (табл. 6), а также от начальной концентрации ПВС (табл. 9); оно заметно возрастает при повышении концентрации формальдегида (табл. 7) и при повышении концентрации серной кислоты (табл. 8),

что, вероятно, связано с повышением растворимости поливинилформалей в этих средах.

Коэффициент замедления скорости реакции при переходе гомогенной системы в гетерогенную  $\kappa$  мало изменяется при изменении температуры (табл. 6), концентрации формальдегида (табл. 7) и концентрации кислоты

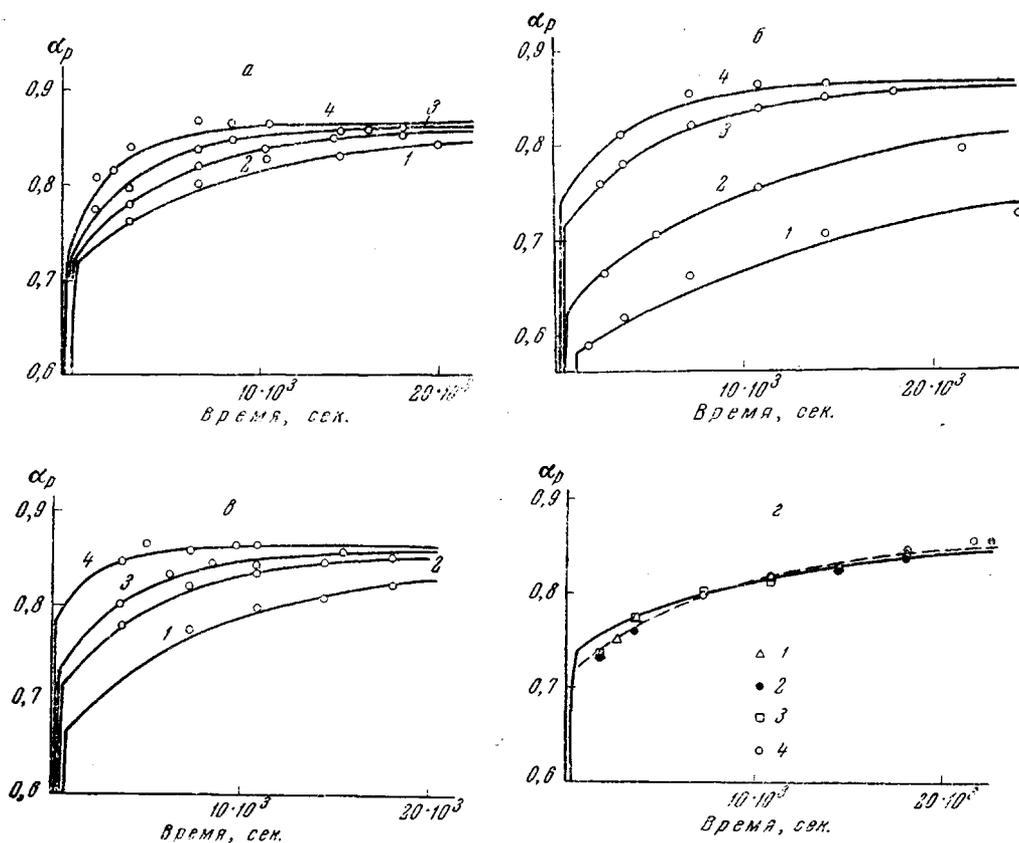


Рис. 3. Зависимость степени ацеталирования  $\alpha_p$  от продолжительности взаимодействия ПВС с формальдегидом: а — при различных температурах:

1 — 40; 2 — 45; 3 — 50; 4 — 55°;  $c_p^0 = 1,83$  г-экв. $\cdot$ л $^{-1}$ ,  $c_a^0 = 2,62$  моль. $\cdot$ л $^{-1}$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4 = 2,52$  моль. $\cdot$ л $^{-1}$ ;

б — при различных начальных концентрациях формальдегида  $c_a^0$  (моль. $\cdot$ л $^{-1}$ ):

1 — 1,00; 2 — 2,00; 3 — 2,62; 4 — 3,30;  $c_p^0 = 1,83$  г-экв. $\cdot$ л $^{-1}$ ;  $\text{H}_2\text{SO}_4 = 2,52$  моль. $\cdot$ л $^{-1}$ , 45°

в — при различных концентрациях серной кислоты  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (моль. $\cdot$ л $^{-1}$ ):

1 — 2,00; 2 — 2,52; 3 — 2,80; 4 — 3,50;  $c_p^0 = 1,83$  г-экв. $\cdot$ л $^{-1}$ ;  $c_a^0 = 2,62$  моль. $\cdot$ л $^{-1}$ ; 45°

г — при различных начальных концентрациях ПВС  $c_p^0$  (г-экв. $\cdot$ л $^{-1}$ ):

1 — 0,98; 2 — 1,77; 3 — 1,97; 4 — 2,41;  $c_a^0 = 2,62$  моль. $\cdot$ л $^{-1}$ ;  $\text{H}_2\text{SO}_4 = 2,52$  моль. $\cdot$ л $^{-1}$ ; 40°

Пунктир соответствует  $c_p^0 = 0,98$  г-экв. $\cdot$ л $^{-1}$ ; сплошная линия  $c_p^0 = 2,41$  г-экв. $\cdot$ л $^{-1}$ .

Экспериментальные данные обозначены точками. Кривые рассчитаны по уравнениям (7) и (18) при значениях кинетических констант, приведенных в табл. 6 (а), 7 (б), 8 (в) и 9 (г)

(табл. 8). Небольшое, но вполне ощутимое изменение коэффициента  $\kappa$  в зависимости от начальной концентрации ПВС (табл. 9) позволяет оценить отдельно величину коэффициента распределения  $\lambda$  между полимерной и жидкой фазами и концентрацию полимера в полимерной фазе

$$c_{p1}^0 = c_p^0 / \nu.$$

Содержание полимера в концентрированной фазе оказалось равно  $15,7 \text{ г-экв} \cdot \text{л}^{-1}$  или примерно 58%. Эта величина приблизительно согласуется с полученными нами данными о равновесном набухании поливинилформалей в водных средах.

Коэффициент распределения в данном случае равен  $\lambda = 0,055$ ; в некоторых опытах были получены меньшие значения. Если бы формальдегид распределялся между водной и полимерной фазой в том же отношении, что и вода, то этот коэффициент был бы равен 0,31, т. е., в несколько раз больше.

Полное истолкование полученных результатов потребовало бы более прецизионных экспериментов. Существенные поправки должен внести, например, учет синерезиса конденсационных структур в процессе гетерогенного ацеталирования. В тех случаях, когда исходная концентрация полимера в растворе настолько мала, что образование новой фазы ведет к возникновению не сплошной сетчатой структуры, а лишь отдельных ее фрагментов — флокул, также неизбежно значительное диффузионное торможение.

Нам представляется, что найденные зависимости, даже если входящие в них константы рассматривать как чисто эмпирические, могут оказаться полезными при описании многих процессов, аналогичных исследованному.

### Выводы

1. Изменение во времени степени ацеталирования поливинилового спирта в условиях изотермического гетерогенного процесса, начинающегося с момента образования новой полимерной фазы в водных растворах поливинилового спирта, содержащих формальдегид и серную кислоту, может быть удовлетворительно описано кинетическими уравнениями, отличающимися от уравнений гомогенной реакции лишь значениями констант скорости, составляющими несколько процентов от соответствующих констант гомогенного процесса.

2. Гетерогенное ацеталирование по существу сводится к гомогенному процессу, развивающемуся лишь в одной (полимерной) фазе; уменьшение константы скорости ацеталирования в гетерогенной системе по сравнению с гомогенной связано, главным образом, с низким значением коэффициента распределения формальдегида между полимерной и водной фазами.

3. Изучение кинетики гетерогенного ацеталирования конденсационных структур поливинилформала полностью подтверждает развитые ранее представления о влиянии образования уединенных групп на кинетику попарного замещения функциональных групп линейных полимеров.

Институт физической химии  
АН СССР

Поступила в редакцию  
11 I 1967

### ЛИТЕРАТУРА

1. Г. О. Радченко, В. А. Ландышева, Сб. Химия и технология производных целлюлозы, Верхне-Волжское книжное изд-во, 1964, стр. 86.
2. В. Я. Бытенский, Е. П. Кузнецова, Н. И. Кленкова, Ж. прикл. химии, 39, 185, 1966.
3. А. Н. Михайлов, Химия дубящих веществ и процессов дубления, Гизлегпром, 1959.
4. Н. В. Чернов, Ю. Н. Аронина, Л. П. Гайдаров, А. А. Головтеева, И. П. Страхов, И. С. Шестакова, Технология кожи и меха, Гизлегпром, 1959.
5. И. П. Страхов, Научные труды МТИЛП, вып. 8, 1957, стр. 3.
6. Н. Н. Павлов, Г. А. Арбузов, Научные труды МТИЛП, вып. 14, 1959, стр. 259.
7. С. Н. Ушаков, Поливиниловый спирт и его производные, Изд-во АН СССР, 1960, стр. 723, 746, 765.

8. J. Ogata, M. Okano, T. Ganke, J. Amer. Chem. Soc., 78, 2962, 1956.
9. Г. Н. Кормановская, И. Н. Влодавец, Изв. АН СССР, серия химич. 1964, 1748; 1965, 737.
10. Л. С. Соловейчик, Е. М. Новикова, Заводск. лаб., 15, 419, 1949.
11. К. Е. Перепелкин, Л. Е. Утевский, Хим. волокна, 1962, № 6, 7.
12. P. J. Flory, J. Amer. Chem. Soc., 61, 1518, 1939.
13. И. Н. Влодавец, Высокомолек. соед., А9, 2687, 1967.
14. С. Н. Ушаков, О. Б. Ив, Ж. прикл. химии, 19, 853, 1946.
15. С. Н. Ушаков, Р. К. Гавурина, Поливиниловый спирт и его производные, Изд-во АН СССР, 1960, стр. 356.
16. И. Я. Канторович-Шеломкова, И. Н. Влодавец, П. А. Ребиндер, Коллоидн. ж., 25, 441, 1963.
17. Г. М. Синицына, И. Н. Влодавец, П. А. Ребиндер, Докл. АН СССР, 150, 1087, 1963.
18. Г. Н. Кормановская. Сб. Проблемы физико-химической механики волокнистых и пористых дисперсных структур и материалов, изд-во «Знание», 1967.
19. А. И. Гельбштейн, Г. Г. Щеглова, М. И. Темкин, Ж. неорган. химии, 1, 506, 1956.

---

## KINETICS OF HETEROGENEOUS ACETYLATION OF CONDENSED STRUCTURES IN POLYVINYLFORMAL

*G. M. Sinitsyna, I. N. Vlodayets*

### Summary

Kinetics of heterogeneous acetylation of condensed structures risen in polyvinylformal at reaction of polyvinylalcohol with formaldehyde in presence of sulphuric acid in aqueous solution have been studied. Equations describing this reaction as homogeneous but occurring in polymeric phase (concentrated polymer solution) are proposed. Low rates of the reaction comparing to homogeneous one are related to low coefficient of formaldehyde distribution between polymeric and aqueous phases. The equations also accounting for rising of lonely groups at pair wise substitution of hydroxyl groups of polyvinylalcohol with acetal rings satisfactory comply with experimental data.

---