

ЛИТЕРАТУРА

1. А. В. Рябов, Ю. Д. Семчиков, Н. Н. Славинская, В. Н. Вахрушиева, Докл. АН СССР, 154, 1135, 1964.
2. Ю. Д. Семчиков, А. В. Рябов, В. Н. Кашаева, Высокомолек. соед., Б10, 57, 1968.
3. И. В. Савинова, В. П. Зубов, В. А. Кабанов, В. А. Каргин, Докл. АН СССР, 181, 1177, 1968.
4. Shizuo Agichi, Bull. Chem. Soc. Japan, 39, 439, 1966.
5. C. L. Cappon, Spectrochim. acta, 10, 341, 1958.
6. S. Tazuke, N. Sato, S. Okamura, J. Polymer Sci., 4, A-1, 2461, 1966.
7. И. Б. Рабинович. Сб. Водородная связь, изд-во «Наука», 1964, стр. 50.
8. И. Б. Рабинович, Влияние изотопии на физико-химические свойства жидкостей, изд-во «Наука», 1963.

УДК 541.64:547.284

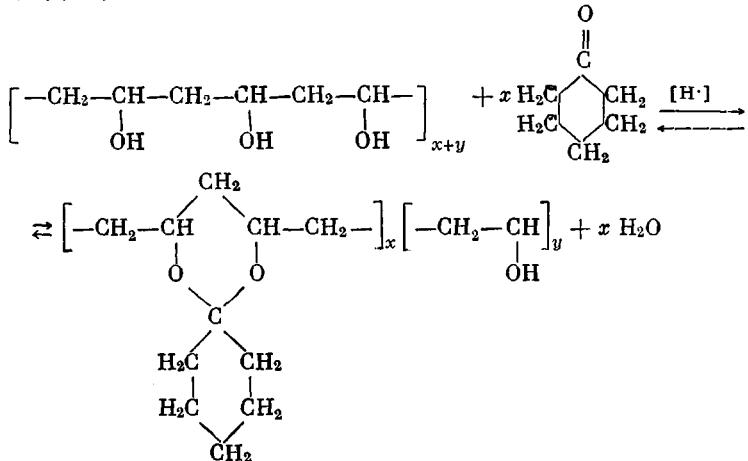
МОЛЕКУЛЯРНАЯ И КОМПОЗИЦИОННАЯ НЕОДНОРОДНОСТЬ КЕТАЛЯ ПОЛИВИНИЛОВОГО СПИРТА И ЦИКЛОГЕКСАНОНА

*Э. С. Шульгина, Н. И. Тяжло, М. В. Кирпичева,
Ф. О. Позднякова, А. Ф. Николаев*

Сополимеры, независимо от способов их получения, могут быть неоднородными по составу и молекулярному весу, что в значительной мере отражается на их физических и химических свойствах [1, 2]. Неоднородность сополимеров количественно характеризуют функциями весового распределения по размеру и составу, которые определяют экспериментально методами седиментации в ультрацентрифуге и светорассеянием. Эти современные общепринятые методы оказались малопригодными для исследования поливинилкеталей (ПВК) — сополимеров винилового спирта и кеталая винилового спирта с циклогексаноном. Немногочисленные сведения о ПВК в основном отражают их физико-механические свойства [3]. Достаточно высокая прочность и теплостойкость обусловливает использование этих сополимеров для изготовления свето- и теплостойких kleев, лаков, смазок [4]. Однако данных о молекулярных характеристиках ПВК в литературе практически нет. Настоящая работа посвящена исследованию методами фракционирования и турбидиметрии молекулярной и композиционной неоднородности двух образцов поливинилкетала, синтезированных в разных условиях на основе одного и того же исходного поливинилового спирта (ПВС).

Экспериментальная часть

Образцы ПВК получали путем кеталирования ПВС циклогексаноном в соляно-кислой среде (0,5%)



При синтезе ПВК исходили из одного и того же ПВС, меняя условия кеталирования.

ПВК-1 получали в спирто-водной смеси (1:2) при 30° в течение 7 час. В указанных условиях реакция протекала в гомогенной фазе. Количество введенного циклогексанона на моль мономерных звеньев ПВС составляло 4 моля. По окончании реакции ПВК выделяли из реакционной среды осаждением водой.

ПВК-2 получали в водной среде при 43° в течение 7 час. Реакция начиналась в гомогенной фазе с переходом в гетерогенную при замещении на 20 вес.% кетальных групп. Количество взятого циклогексанона на моль мономерных звеньев ПВС составляло 1,2 моля. ПВК выделяли из реакционной среды фильтрованием. Оба выделенные образца ПВК тщательно промывали водой и высушивали до постоянного веса при 60°.

Для характеристики композиционной и молекулярной неоднородности ПВК применяли метод перекрестного фракционирования, отличающийся наибольшей эффективностью разделения [3]. Сополимеры делили сначала на четыре широкие фракции в системе ацетон — спирт + вода (4:1) (ацетон — растворитель, спирт + вода — осадитель) при 25°, затем каждую промежуточную фракцию делили на три конечные в системе гексан + метилэтилкетон (2:3) — спирт + вода (4:1) при -10°. Выбор системы осадитель — растворитель производили по результатам предварительного изучения горючих осаждений у ПВК разного среднего состава в разных вариациях осадитель — растворитель [6].

Химический состав фракций и исходных продуктов, оцениваемый по мольной доле кетальных звеньев α , определяли методом ИК-спектроскопии по отношению оптических плотностей полос поглощения валентных колебаний ν_{CH} и $\nu_{\text{C=O}}$ в области 2400—4580 cm^{-1} .

О молекулярных весах фракций судили по величинам характеристических вязкостей $[\eta]$, которые измеряли при 25° в диметилформамиде в вискозиметре Уббеледе.

Исходный для синтеза образцов ПВК поливиниловый спирт фракционировали при комнатной температуре в системе изопропиловый спирт — вода по методике [7].

Результаты и их обсуждение

Результаты фракционирования образцов поливинилкетала приведены в таблице; промежуточные фракции обозначены римскими цифрами, конечные — латинскими буквами.

По данным таблицы, общепринятыми способами [8] построены функции весового распределения образцов по значениям характеристических вязкостей $[\eta]$ (рис. 1) и состава α (рис. 2).

Из рис. 1 следует, что оба образца ПВК, синтезированные в разных условиях на основе одного и того же ПВС, имеют одинаковый характер молекулярно-весового распределения, который, в свою очередь, подобен характеру полидисперсности исходного ПВС. Это обстоятельство позволяет, по-видимому, получить представление о виде молекулярной неоднородности ПВК, исходя из результатов исследования полидисперсности соответствующего гомополимера ПВС одним из существующих в настоящее время способов — седиментацией в ультрацентрифуге или турбидиметрией. Так как реакция кеталирования обратима [9], исходный ПВС можно выделить, гидролизуя ПВК в кислых условиях. Как показали исследования, при гидролизе ПВК-2, проведенном в 50%-ной уксусной кислоте при нагревании в течение 8 час., образуется ПВС, растворимость которого, характеристическая вязкость, ИК-спектр и кривые турбидиметрического титрования идентичны таковым непревращенного исходного ПВС.

Подобные приемы косвенной оценки МВР известны для ПВС [10] и полиацеталей [11].

Рис. 1. Дифференциальные кривые молекулярного распределения w_η поливинилкеталей и исходного поливинилового спирта: 1 — ПВК-1, 2 — ПВК-2; 3 — ПВС

Вид функции молекулярной неоднородности образцов ПВК, найденный из результатов фракционирования, воспроизводится при турбидиметрическом титровании разбавленных ($\sim 0,005\%$) водно-спиртовых растворов метилэтилкетоном. Предварительными опытами установлено, что данная

система осадитель — растворитель нечувствительна к составу сополимеров; поэтому в ней происходит разделение макромолекул только по размерам, как в случае гомополимеров [12].

Кривые осаждения в координатах оптическая плотность раствора D_2 — объемная доля осадителя в данный момент γ представлены на рис. 3.

Композиционную неоднородность ПВК, найденную по результатам фракционирования, оценивали величиной дисперсии σ^2 распределения по-

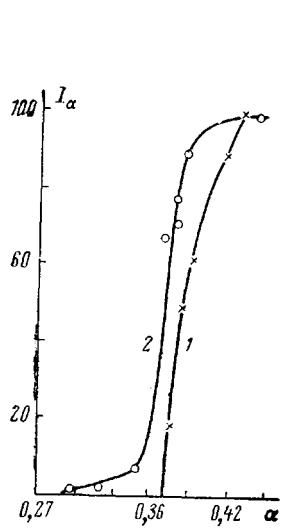


Рис. 2. Интегральные кривые композиционного распределения I_α поливинилкеталей: 1 — ПВК-1, 2 — ПВК-2

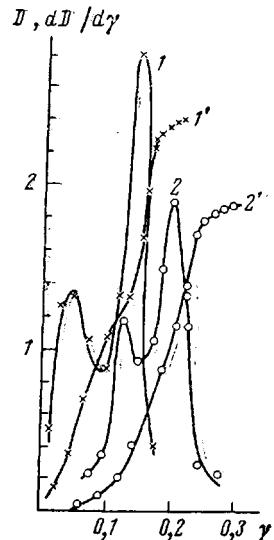


Рис. 3. Интегральные ($1'$, $2'$) и дифференциальные (1 , 2) кривые турбидиметрического титрования поливинилкетала (1 , $1'$) и исходного поливинилового спирта (2 , $2'$)
Цена делений на оси ординат справа 0,1; 0,2

составу. Введение этой характеристики оправдано тем, что при практически одинаковых показателях преломления компонентов сополимера методом светорассеяния нельзя определить параметр Q , являющийся мерой неоднородности по составу [13]. Вместе с тем, параметр Q связан определенным соотношением с σ^2 . Расчетные величины σ^2 наряду с данными химического состава α фракций приведены в таблице. Из данных таблицы следует, что ПВК, полученный в гомогенных условиях, более однороден по составу ($\sigma^2 = 2,4 \cdot 10^{-3}$) в сравнении с образцами, синтезированными в гетерогенных условиях ($\sigma^2 = 13,4 \cdot 10^{-3}$).

Зависимость композиционной неоднородности сополимеров от условий синтеза, найденная в результате перекрестного фракционирования, дана на рис. 2. Малая абсолютная ширина распределения по составу образца ПВК-1 (кривая 1) согласуется с малой степенью неоднородности. Большая ширина распределения свойственна ПВК-2 (кривая 2).

Полученные результаты можно объяснить следующим образом. Оба образца ПВК являются продуктами полимераналогичной реакции ПВС с глубиной превращения 45—50%, при которой, согласно [14], должна ощущаться наблюдаться композиционная неоднородность. Основные факторы, ответственные за ее проявление: молекулярный вес исходного гомополимера ПВС, глубина превращения, характер влияния прореагировавших соседних звеньев на реакционную способность данного звена — являются общими для обоих образцов ПВК. Малая величина σ^2 , относящаяся к ПВК-1, свя-

Характеристические вязкости и средний состав фракций образцов поливинилкетала

Образец *	Фракции	I		II		III		IV	
		[η]	α	[η]	α	[η]	α	[η]	α
ПВК-1	а	1,15	0,36	0,72	0,42	0,85	0,38	0,42	0,36
	в	0,90	0,42	0,66	0,44	0,62	0,38	0,40	0,36
	с	0,74	0,44	0,55	0,44	0,42	0,38	0,33	0,44
ПВК-2	а	1,32	0,35	1,00	0,35	0,97	0,35	0,65	0,26
	в	1,20	0,35	0,91	0,34	0,83	0,35	0,58	0,35
	с	1,18	0,36	0,82	0,38	0,55	0,38	0,54	0,46

* Характеристика исходных ПВК: ПВК-1: $[\eta] = 0,63$; $\alpha = 0,40$; $\sigma^2 = 2,4 \cdot 10^{-3}$; ПВК-2: $[\eta] = 0,61$; $\alpha = 0,34$; $\sigma^2 = 13,4 \cdot 10^{-3}$.

зана с протеканием реакции кеталирования в гомогенных условиях. Возрастание неоднородности в легких фракциях ПВК-2 и увеличение σ^2 обусловлено гетерогенными условиями синтеза, при которых меняются доступность реакционноспособных гидроксильных групп ПВС и константы скоростей элементарных актов замещения.

Выводы

1. По результатам перекрестного фракционирования получено представление о молекулярной и композиционной неоднородности продуктов реакции поливинилового спирта с циклогексаноном — сополимеров поливинилкеталей (ПВК).
2. Установлено, что характер молекулярной неоднородности ПВК практически не зависит от условий реакции кеталирования ПВС, а определяется его полидисперсностью.
3. Показано, что условия синтеза ПВК влияют на их неоднородность по составу. Гетерогенное кеталирование поливинилового спирта обуславливает, в сравнении с гомогенным, повышенную композиционную неоднородность ПВК.

Научно-производственное объединение
«Пластполимер»

Поступила в редакцию
25 III 1970

ЛИТЕРАТУРА

1. Р. Х и л л. Волокна из синтетических полимеров, Изд-во иностр. лит., 1957.
2. De Loescher, G. Sonets, J. Polymer Sci., 40, 203, 1959.
3. Н. И. Тяжло, А. Ф. Николаев, О. В. Пиастро, В. Ф. Грекский, В. А. Степанов, В. Т. Корсаков, Н. В. Лаврова, Т. С. Кожурова, В. И. Алешина, Пласт. массы, 1969, № 7, 9.
4. Патент ФРГ 1086435; РЖХим, 1962, № 19, 19П282.
5. Л. Г. Кудрявцева, А. Д. Литманович, Высокомолек. соед., А9, 1016, 1967.
6. Л. Г. Кудрявцева, А. Д. Литманович, А. В. Топчиев, В. Я. Штерн, Нефтехимия, 3, 343, 1963.
7. С. Г. Ефимова, Л. Ф. Быркова, С. П. Папков, Химич. волокна, 1966, № 4, 17.
8. С. Р. Рафиков, С. А. Павлова, И. И. Твердохлебова, Методы определения молекулярных весов и полидисперсности высокомолекулярных соединений, Изд-во АН СССР, 1963, стр. 64.
9. С. Н. Ушаков. Поливиниловый спирт и его производные, т. 1, Изд-во АН СССР, 1960, стр. 401.
10. H. G. Elias, F. Pataat, Makromolek. Chem., 25, 13, 1957.
11. А. А. Берлин, М. А. Хакимджанова, Л. В. Кармилова, Н. С. Ениколопян, Высокомолек. соед., А10, 1496, 1968.
12. А. Д. Литманович, А. В. Топчиев, Нефтехимия, 3, 336, 1963.
13. В. Н. Цветков, В. Е. Эскин, С. Я. Френкель, Структура макромолекул в растворах, изд-во «Наука», 1964, стр. 324.
14. Н. А. Плате, А. Д. Литманович, О. В. Ноа, В. И. Голяков, Высокомолек. соед., А11, 2204, 1969.