

## АЦЕТАЛИРОВАНИЕ ОКСИЭТИЛОВЫХ ЭФИРОВ ПОЛИГИДРОКСИЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

*Е. К. Рогинская, Л. В. Кузьмина, О. М. Климова*

Изучение процесса ацеталирования поливинилового спирта (ПВС) и сополимеров винилового спирта и виниленгликоля показало, что наличие в цепи полимера звеньев виниленгликоля, содержащих гидроксильные группы в  $\alpha$ -положении, существенным образом влияет как на кинетические закономерности реакции, так и на свойства образующихся ацеталей [1]. Так, бутирали на основе оксиэтиловых эфиров поливиниленгликоля (ОЭПВГ) обладают повышенной (по сравнению с бутиралом на основе ПВС) стойкостью к действию УФ-облучения и термостабильностью [2].

Ацеталирование поливиниленгликоля (ПВГ) может быть осуществлено лишь при условии его предварительной активации путем присоединения к нему небольшого количества оксиэтиловых групп, наличие которых резко меняет отношение полимера к растворителям (ПВГ растворим только в 20%-ном водном растворе едкого натра; ОЭПВГ, содержащий 8–10 мол.% оксиэтиловых групп, растворим в воде). Оксигидрирование как метод активации полимеров известен давно, однако сведений о влиянии присутствующих в полимере оксиэтиловых групп на кинетические закономерности процессов полимераналогичных превращений практически не имеется.

Цель настоящей работы — изучение кинетики ацеталирования оксиэтиловых эфиров полимеров и сополимеров винилового спирта и виниленгликоля.

### Экспериментальная часть и результаты

Изучение процесса ацеталирования оксиэтиловых эфиров поливинилового спирта (ОЭПВС), сополимеров винилового спирта и виниленгликоля (ОЭВГВС) и ОЭПВГ, полученных по методике [3], проводили в гомогенных условиях при  $40 \pm 0,1^\circ$ . В качестве карбонильного соединения применяли масляный альдегид. Концентрация полимера составляла 0,5 моль/л, альдегида — 0,04 моль/л. Количество катализатора ( $H_2SO_4$ ) варьировали в зависимости от природы полимера. Кинетику ацеталирования изучали с применением в качестве растворителя воды и диметилсульфоксида (ДМСО); пробы отбирали через 30 мин. в течение 4 час. Скорость реакции ацеталирования определяли по изменению концентрации альдегида в процессе реакции; выделявшуюся при этом кислоту оттитровывали потенциометрически. Константу скорости реакции ацеталирования вычисляли по формуле, приведенной в работе [1]. Значения констант скорости ацеталирования масляным альдегидом ПВС, ОЭПВС, ОЭВГВС при разных концентрациях  $H_2SO_4$  представлены в табл. 1.

Таблица 1  
Зависимость констант скорости ацеталирования полигидроксильных соединений от условий реакции

Полимер	Содержание оксиэтиловых групп, мол. %	$k \cdot 10^{-5}$ м/моль·сек			
		вода		ДМСО	
		концентрация $H_2SO_4$ , моль/л			
		0,004	0,04	0,04	0,1
ПВС	—	8,61	27,8	—	19,9
ОЭПВС	15,6	3,82	12,6	5,81	12,6
ОЭВГВС (18 мол. % $\alpha$ -гликолевых групп)	10,07	1,45	4,25	3,1	4,81

Как показывают данные табл. 1, скорость реакции ацеталирования ОЭПВС и ОЭВГВС масляным альдегидом в среде ДМСО ниже, чем скорость ацеталирования этих же полимеров в воде при равных концентрациях катализатора. Это обстоятельство, возможно, вызвано способностью

ДМСО образовывать координационные комплексы, в которых кислород группы  $\text{S}=\text{O}$  является акцептором протонов. При малом количестве катализатора концентрация протонов в присутствии ДМСО становится недостаточной для протонирования альдегида. Только введение в 2,5 раза большего количества кислоты позволило провести реакцию ацеталирования со скоростью, близкой к скорости ацеталирования в воде.

Определение констант скоростей реакции ацеталирования ОЭПВГ масляным альдегидом в водной среде показало, что процесс протекает с заметной скоростью только при концентрации кислоты 0,2 моль/л. Дальнейшее повышение концентрации кислоты не приводит к значительному повышению скорости реакции; так, для ОЭПВГ (содержание оксиэтильных групп 13,77 мол. %) при концентрации  $\text{H}_2\text{SO}_4$  в водной среде 0,2 моль/л  $k \cdot 10^{-5}$  (л/моль·сек) равна 4,19, а при концентрации  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0,4 моль/л — 5,2.

Таблица 2  
Зависимость константы скорости реакции  
ацеталирования ОЭВГВС и ОЭПВГ в 12%-ном  
водном растворе хлористого натрия от  
температуры

Полимер	Содержание оксиэтиль- вых групп, мол. %	$k \cdot 10^{-5}$ л/моль·сек	
		40°	50°
ОЭВГВС (18 мол. % $\alpha$ -гликолевых групп)	10,07	8,76	7,07
ОЭПВГ	13,77	4,38	3,14

Проведение реакции ацеталирования ОЭПВГ масляным альдегидом в среде ДМСО с заметной скоростью требует введения еще больших количеств катализатора — до 1 моль/л. Однако введение в реакционную смесь значительных количеств кислоты нецелесообразно вследствие интенсификации процесса отщепления ацетальных групп.

Полученные экспериментальные данные показывают, что введение в цепь полигидроксильного соединения оксиэтиловых групп играет двойную роль. С одной стороны, наличие этих групп позволяет проводить ацеталирование в гомогенных условиях такого нереакционноспособного полимера, как ПВГ. С другой стороны, являясь слабым, но более сильным, чем альдегиды, основанием [4], оксиэтиловые эфиры конкурируют с масляным альдегидом при присоединении протона, следствием чего является понижение скорости ацеталирования. Сочетание же оксиэтиловых и  $\alpha$ -гликолевых групп в полимере обусловливает необходимость введения в реакционную среду повышенного количества кислоты.

Из литературных данных известно об увеличении скорости реакции ацеталирования ПВС при добавке в реакционную среду нейтральных солей [5]. Мы изучали влияние добавки хлористого натрия на скорость взаимодействия масляного альдегида с ОЭПВС, ОЭВГВС и ОЭПВГ. Реакцию проводили в 12%-ном водном растворе  $\text{NaCl}$ ; концентрация кислоты составляла 0,004 моль/л.

Использование в качестве реакционной среды 12%-ного раствора  $\text{NaCl}$  при ацеталировании ОЭПВС не позволяет определить кинетические зависимости реакции, так как вскоре после введения масляного альдегида наблюдается выпадение бутираля.

Ацеталирование ОЭВГВС и ОЭПВГ в 12%-ном растворе  $\text{NaCl}$  позволило значительно повысить скорость реакции и применить при ацеталировании ОЭПВГ катализитические количества кислоты (табл. 2).

Возрастание скорости ацеталирования при введении NaCl может быть вызвано как изменением формы макромолекулы в растворе, так и увеличением поляризации гидроксильных групп. Полимерные цепи способны адсорбировать анионы и вести себя в этом случае подобно полианионам, у которых цепи вытянуты из-за электростатического отталкивания однотипно заряженных ионов [6]. Увеличение полярности гидроксильной группы в присутствии NaCl может быть вызвано образованием водородной связи между водородным атомом спиртовой группы и анионом хлора, что приводит к повышению основности спирта, играющей положительную роль в реакции ацеталирования. На возможность образования водородной связи между гидроксильной группой низкомолекулярного спирта и солью указано в [7].

Образование комплекса полимера с Cl-анионами подтверждается фактом понижения скорости реакции ацеталирования в присутствии NaCl при повышении температуры реакции от 40 до 50° (табл. 2).

### Выводы

1. Присоединение к цепи поливинилового спирта, поливиниленгликоля и сополимеров винилового спирта и виниленгликоля оксигеновых групп приводит к понижению скорости реакции ацеталирования этих полимеров.

2. Введение в реакционную среду соединений, ослабляющих водородные связи гидроксилсодержащих полимеров, приводит к повышению скорости реакции ацеталирования.

Ленинградский технологический институт  
им. Ленсовета

Поступила в редакцию  
24 IV 1970

### ЛИТЕРАТУРА

1. Л. В. Кузьмина, Диссертация, 1969.
2. Л. В. Кузьмина, Т. В. Крейцер, О. М. Климова, Высокомолек. соед., **B11**, 652, 1969.
3. О. М. Климова, А. М. Курас, В. В. Степанов, Н. И. Харламова, Ж. прикл. химии, 37, 1152, 1964.
4. М. Е. Вольпин, Современные проблемы физической органической химии, изд-во «Мир», 1967.
5. С. Итиро, Кобунси Кагаку, 21, 620, 1964.
6. S. Saito, Kolloid. Z., 98, 137, 1954.
7. И. С. Перелыгин, Оптика и спектроскопия, 13, 3, 1962.

УДК 541.64 : 678.744 : 539.4

## О ДВОЙСТВЕННОМ ХАРАКТЕРЕ ВЛИЯНИЯ ЖИДКИХ СРЕД НА ПРОЧНОСТЬ ПОЛИМЕТИЛМЕТАКРИЛАТА

A. E. Сошко

Анализ экспериментальных данных [1—5] позволяет считать, что понижение прочностных характеристик полимерных материалов, деформируемых в жидкых средах, является результатом изменения свободной энергии системы и структуры материала в вершине трещины разрушения за счет последовательно протекающих процессов адсорбции, межструктурной и внутриструктурной диффузии среды. При взаимодействии поверхностно-активных сред с высокополимером изменение прочности является результатом адсорбционного понижения поверхностной энергии и межструктурной миграции среды, пластифицирующей материал. Вместе с тем, среды, вызывающие набухание полимерных материалов, изменяют их прочность как за счет адсорбции, так и вследствие межструктурной и внутриструктурной диффузии среды.