

УДК 541.64:542.952.547.361

## ИССЛЕДОВАНИЕ ХИМИЧЕСКОГО СТРОЕНИЯ СОПОЛИМЕРОВ ВИНИЛОВОГО СПИРТА И ВИНИЛАЦЕТАТА

*С. С. Мнацаканов, А. Я. Сорокин, Л. Л. Еженкова,  
В. М. Копылов, М. Э. Розенберг, С. Я. Френкель*

Известно, что при омылении поливинилацетата (ПВА) могут образоваться сополимеры винилового спирта (ВС) и винилацетата (ВА) с различной степенью распределения мономерных звеньев по блокам, что является причиной существенных различий в свойствах сополимеров и их водных растворов одинакового количественного состава.

В литературе описано два метода оценки такой «блочности» сополимеров ВС и ВА: 1) по спектру поглощения комплекса, образуемого иодом и блоками ВА (точнее, ацетатными группами), предполагается, что комплекс образуется при наличии в блоке ВА не менее 10 звеньев [1]; 2) по равновесной температуре плавления сополимеров [2].

Цель настоящей работы — исследование распределения мономерных звеньев в сополимерах ВС и ВА различного происхождения, содержащих не более 30 вес. % ацетатных групп и сравнение чувствительности обоих методов оценки блочности.

### Теоретическая часть

Количественные закономерности плавления сополимеров, установленные Флори и Манделькерном [3], справедливы только для случая статистического распределения по размерам последовательностей кристаллизующихся звеньев в сополимере, независимо от способа образования этих последовательностей. Подобная структура сополимеров возникает не только при радикальной сополимеризации, но и при полимераналогичных превращениях [4], например при омылении ПВА. Кроме того, следует отметить специфику изучаемых сополимеров. Мелвилл [5], исследуя зависимость между стереоструктурой и кристалличностью поливинилового спирта (ПВС), показал, что кристалличность образцов ПВС с различной предысторией, определяющей их стереоструктуру, не зависит от последней. Бани [6] сделал вывод о том, что способность ПВС к кристаллизации обусловлена малым отличием ван-дер-ваальсовых радиусов атома водорода и гидроксильной группы. Вследствие этого гидроксильные группы могут входить в кристаллическую решетку, не создавая напряжений валентных связей основной цепи. В связи с тем, что при выводе закономерностей [3] никаких ограничений, касающихся размеров некристаллизующихся звеньев в сополимере, не делалось, теорию, предложенную в работах [3, 7], можно использовать при анализе экспериментальных данных по температуре плавления блок-сополимеров, полученных при полимераналогичных превращениях и содержащих последовательности кристаллизующихся и некристаллизующихся звеньев. (Ниже при обсуждении результатов имелось в виду, что увеличение последовательностей звеньев одного мономера неизбежно приводит к увеличению последовательностей другого.)

Такая возможность обусловливается тем, что для системы, находящейся в состоянии термодинамического равновесия, зависимость температуры плавления сополимеров от концентрации кристаллизующихся звеньев определяется в конечном счете соотношением вероятности образования последовательностей этих звеньев и общим составом сополимера [5].

$$\frac{1}{T_{\text{пл}}} - \frac{1}{T_{\text{пл}}^0} = -\frac{R}{\Delta H} \ln P, \quad (1)$$

где  $T_{\text{пл}}$  — температура плавления сополимера,  $T_{\text{пл}}^0$  — температура плавления гомополимера,  $R$  — универсальная газовая постоянная,  $\Delta H$  — энталпия плавления.

Для неупорядоченных статистических сополимеров  $P$  может быть приравнено мольной доле кристаллизующихся звеньев ( $X_{\text{kp}}$ ) [3].

$$\frac{1}{T_{\text{пл}}} - \frac{1}{T_{\text{пл}}^0} = -\frac{R}{\Delta H} \ln X_{\text{kp}} \quad (2)$$

С учетом того, что часть кристаллизующихся звеньев (или их последовательностей) остается в аморфных областях [7]

$$\ln P = \ln X_{\text{kp}} - 2(1 - X_{\text{kp}})X_{\text{kp}} \text{ и} \quad (3)$$

$$\frac{1}{T_{\text{пл}}} - \frac{1}{T_{\text{пл}}^0} = -\frac{R}{\Delta H} [\ln X_{\text{kp}} - 2(1 - X_{\text{kp}})X_{\text{kp}}]$$

В случае статистического распределения размеров последовательностей кристаллизующихся звеньев в сополимере, последний можно рассматривать как статистический (блоки некристаллизующихся звеньев являются как бы отдельными звеньями аномально больших размеров). Тогда

$$\begin{aligned} \ln P &= \ln X'_{\text{kp}} - 2(1 - X'_{\text{kp}})X'_{\text{kp}} \text{ и} \\ \frac{1}{T_{\text{пл}}} - \frac{1}{T_{\text{пл}}^0} &= -\frac{R}{\Delta H} [\ln X'_{\text{kp}} - 2(1 - X'_{\text{kp}})X'_{\text{kp}}], \end{aligned} \quad (4)$$

где

$$X'_{\text{kp}} > X_{\text{kp}}$$

Очевидно, что если средний размер последовательностей кристаллизующихся звеньев блок-сополимера в  $n$  раз больше аналогичных последовательностей в статистическом сополимере при одинаковом количественном составе, то

$$n = \frac{1 - X_{\text{kp}}}{1 - X'_{\text{kp}}}, \quad (5)$$

где  $(1 - X_{\text{kp}})$  и  $(1 - X'_{\text{kp}})$  — мол. доля некристаллизующихся звеньев, определенная химическим способом и по температуре плавления соответственно (формула (4)).

Из сопоставления (4) и (5) видно, что при одинаковом количественном составе сополимера  $T_{\text{пл}}$  сополимера должна быть тем выше, чем больше величина  $n$ , т. е. чем больше величины последовательностей звеньев ВС в сополимере.

Таким образом, величина  $n$  является прямой характеристикой сополимеров по размерам последовательностей ВС- и ВА-звеньев.

### Экспериментальная часть

Для получения сополимеров ВС и ВА использовали ПВА со степенью полимеризации  $1800 \pm 50$ , очищенный переосаждением ацетонового раствора в воду. Омыление

проводили в присутствии едкого натра. Степени омыления регулировали путем ограничения времени реакции, обрывая ее добавкой уксусной кислоты. Омыление проводили способами, хорошо известными в промышленной технологии и приводящими, по нашему мнению, к образованию сополимеров с различным чередованием ВА- и ВС-звеньев, в метаноле и смесях: метанол — метилацетат (70 : 30), метанол — вода (98 : 2), метанол — бензин (70 : 30), ацетон — вода (70 : 30). Температура реакции — 30°; соотношение ПВА : растворитель 1 : 8.

Сополимер со статистическим распределением ВА-звеньев получали реацетилированием полностью омыленного ПВС в смеси уксусной кислоты и воды; химический состав сополимера определяли по методике, описанной в [8].

$T_{\text{пл}}$  сополимеров определяли методом ДТА на дериватографе в атмосфере азота; скорость нагрева составляла 1 град/мин (рис. 1).

Иодное окрашивание сополимеров производили в водных растворах по методике, описанной в [1]. Оптическую плотность окрашенных растворов определяли на спектрофотометре СФ-4 при толщине слоя 10 мм  $\lambda = 480 \text{ мкм}$ \*.

Серии сополимеров, полученные в разных средах, обозначены следующим образом: в среде ацетон — вода — А; метанол — вода — Б; метанол — метилацетат — В; метанол — бензин — Г; метанол — Д; образцы, полученные методом реацетилирования — Е.

### Результаты и их обсуждение

На рис. 2 приведены экспериментальные зависимости  $T_{\text{пл}}$  сополимеров ВС и ВА от мольной доли ВА-звеньев. Из рисунка видно, что по величине последовательностей ВА-звеньев сополимеры располагаются следующим образом:

$$A > B \approx V > G > D > E \quad (I)$$

По экспериментальным данным для сополимера со статистическим распределением отдельных мономерных звеньев [1, 2, 4] (сополимер получен методом реацетилирования поливинилового спирта) рассчитали изменение энталпии ( $\Delta H$ ) плавления ВС-звеньев (рис. 2)  $\Delta H \approx 1,8 \text{ ккал/моль}$ , что удовлетворительно согласуется с данными Туббса [2] ( $\Delta H = 1,6 \text{ ккал/моль}$ ).

Используя значение  $\Delta H$  и  $T_{\text{пл}}$  сополимеров, полученных омылением ПВА в различных условиях, по формуле (4) рассчитали значение  $X'_{\text{кр}}$  и по формуле (5) — значение  $n$  (таблица).

### Влияние условий омыления на блочность ВС и ВА

Сополимер	$T_{\text{пл}} (\text{°C})$ сополимера при содержании ацетатных групп, мол. %		$n$	Сополимер	$T_{\text{пл}} (\text{°C})$ сополимера при содержании ацетатных групп, мол. %		$n$
	5	10			5	10	
A	227	225	$40 \pm 3$	G	214	199	$2,7 \pm 0,15$
B	219	208	$4 \pm 0,3$	D	211	194	$1,8 \pm 0,4$
V	218	209	$3,6 \pm 0,4$	E	192	—	1

Полученные значения  $n$  для сополимеров серий Б — Д, свидетельствуют о том, что небольшое изменение состава реакционной среды приводит к существенному изменению автокатализического характера метанолиза ПВА. Причиной этого явления могут быть как изменения локальной концентрации катализатора в зоне неомыленных ацетатных групп, так и изменение степени сольватации звеньев ВС метанолом.

\* Выражаем глубокую благодарность Г. С. Поповой и Г. А. Поздняковой за проведение этой работы.

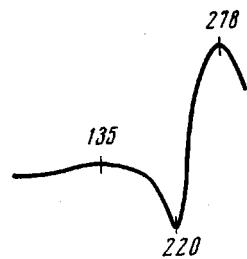


Рис. 1. Термограмма ПВС

На рис. 2, б приведены результаты оценки размеров последовательностей ВА-звеньев тех же сополимеров методом иодного окрашивания; для сравнения на рисунок нанесены данные работы [2].

Из рисунка видно, что по величине блоков сополимеры располагаются в следующий ряд:

$$A > B \approx \Gamma \simeq D > B > E \quad (\text{II})$$

Сравнение рядов I и II показывает, что  $T_{\text{пл}}$  сополимеров является более чувствительным показателем величин последовательностей ВА-звеньев, чем иодное окрашивание. Серии В — Д, резко различающиеся по первому методу, не различимы по второму.

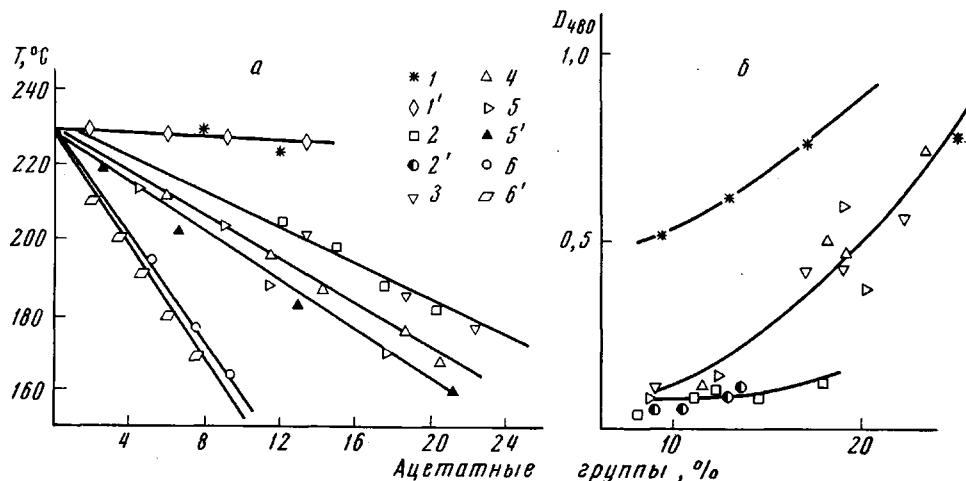


Рис. 2. Зависимость  $T_{\text{пл}}$  (а) и  $D_{480}$  иодных комплексов (б) сополимеров БС с ВА от содержания ВА для сополимеров А (1), А из работы [1] (1'); Б (2); Б из работы [8] (2'); В (3); Г (4); Д (5); Д из работы [1] (5'); Е (6); Е из работы [1] (6')

Следует заметить также перемещение образца *Б* в ряду II относительно ряда I. Это явление объясняется характером композиционной неоднородности образцов указанной серии, т. е. существенностью различий в длинах самых малых и самых больших последовательностей мономерных звеньев. Так, роль воды, очевидно, сводится к тому, что имеют место две независимые реакции омыления ПВА: автокатализитического алкоголиза под действием метилового спирта и щелочного гидролиза. Как показано на примере серии А, наибольшая длина последовательностей достигается при водно-щелочном гидролизе [2]. При получении серии Б омыляющая среда должна обладать промежуточными свойствами между А и Д. В этих условиях наряду с большими величинами последовательностей мономерных звеньев (характер А) могут образовываться и короткие (типа Д); при некоторой вполне определенной средней величине последовательностей ВА-звеньев в образцах серии Б самые короткие из них могут иметь последовательности, не обнаруживаемые иодометрическим методом (т. е. менее 10 звеньев ВА [1]).

Таким образом, метод ДТА позволяет получить усредненные данные по величине блоков ВА-звеньев в сополимере, вне зависимости от ширины их распределения, в то время как методом иодного окрашивания обнаруживаются последовательности, по величине превосходящие 10 звеньев ВА. По этой же причине иодного окрашивания образцов серии Е практически не происходит (кривая 6' на рис. 2, б отсутствует — она практически сливается с осью абсцисс).

Итак, комбинация обоих методов позволяет, во-первых, получить сравнимые, полуколичественные данные о размерах последовательностей ВА-звеньев в сополимерах различного происхождения и, во-вторых, каче-

ственно сравнить композиционную неоднородность сополимеров, т. е. различие величин последовательностей ВА-звеньев в молекулах одного и того же сополимера.

### Выводы

1. Показана возможность полуколичественной оценки блочности сополимеров винилового спирта и винилацетата по зависимости температуры плавления от состава.
2. Установлена большая в сравнении с иодным методом чувствительность анализа блочности сополимеров по температуре их плавления.
3. Найдено значение энталпии плавления звеньев ВС.
4. Предложен метод качественной оценки композиционной неоднородности сополимеров по величине блоков.

Научно-производственное объединение  
«Пластполимер»

Поступила в редакцию  
26 VIII 1970

### ЛИТЕРАТУРА

1. С. Каяси, Т. Накомо, Т. Мотояма, Кобунси Караку, **20**, 217, 1963.
2. R. K. Tibbs, J. Polymer Sci., **4**, A-1, 623, 1966.
3. Л. Манделькern, Кристаллизация полимеров, изд-во «Химия», 1968.
4. Химические реакции полимеров, под ред. Е. Феттеса, т. I, изд-во «Мир», 1967.
5. H. Melville, P. R. Sewell, Makromolek. Chem., **32**, 139, 1959.
6. C. W. Bunn, Nature, **161**, 929, 1948.
7. H. Baug, Z. Koll, Makromolek. Chem., **98**, 297, 1966.
8. Анализ полимеризационных пластмасс, изд-во «Химия», 1967.

---

### INVESTIGATION OF THE CHEMICAL STRUCTURE OF COPOLYMERS OF VINYL ALCOHOL AND VINYL ACETATE

*S. S. Mnatsakanov, A. Ya. Sorokin, L. L. Ezhengkova,  
V. M. Kopylov, M. E. Rozenberg, S. Ya. Frenkel'*

#### Summary

The block length of copolymers of vinyl alcohol (VA) and vinyl acetate (VAC) of different origin has been investigated by two methods: from the absorption spectrum of the complex formed by iodine and the acetate groups of VAC blocks and from the equilibrium melting points of copolymers. The results have been compared. A method is suggested for quantitative estimation of the block length of VA and VAC based on the theoretical assumptions of Flory — Mandelkern. The enthalpy of fusion of the VA units has been calculated:  $\Delta H = 1,8$  Kcal/mole. The conditions have been established for preparation of copolymers with different block length for special uses. The method of the block length determination of the copolymers of VA and VAC from the melting point is much more sensitive than the iodine method. It is suggested to use the two methods in conjunction for qualitative determination of the composition nonhomogeneity of copolymers (difference in the block length in each copolymer).

---