

щественно большее влияние  $\varepsilon$  растворителей на  $r_1, r_2$  при сополимеризации винилиденхлорида ( $e_2=0,36$ ) с метилметакрилатом ( $e_1=0,40$ ), что противоречит схеме  $Q - \varepsilon$ , ибо в данном случае  $(e_1 - e_2) \sim 0$ .

Из рисунка следует, что с увеличением  $\varepsilon$  растворителя  $r_2$  возрастает,  $r_1$  уменьшается. Неслучайное происхождение найденных эффектов подтверждается закономерным изменением состава сополимера с увеличением содержания растворителя.

Полученные данные могут быть объяснены, с одной стороны, в предположении, что зависимость константы скорости роста от  $\varepsilon$  среды имеет общий характер, а не ограничивается системами с развитыми полярными эффектами; с другой — что по крайней мере в данной системе относительные концентрации мономеров вблизи активных центров отличаются от общих концентраций в объеме и зависят от сродства растворителя к образующемуся сополимеру.

Относительные активности рассчитаны аналитическим методом [9]. Числовые результаты получены по программе, составленной на языке АЛГОЛ на ЭЦВМ М-222.

Научно-исследовательский институт  
химии при Горьковском государственном  
университете им. Н. И. Лобачевского

Поступила в редакцию  
18 I 1977

#### ЛИТЕРАТУРА

1. А. В. Рябов, Ю. Д. Семчиков, Н. Н. Славницкая, Докл. АН СССР, 145, 822, 1962.
2. А. В. Рябов, Ю. Д. Семчиков, Н. Н. Славницкая, Докл. АН СССР, 154, 1135, 1964.
3. M. Imoto, T. Otsu, S. Shimizu, Makromolek. Chem., 65, 174, 180, 194, 1963.
4. T. Ito, T. Otsu, J. Macromolec. Sci., A3, 197, 1969.
5. G. G. Cameron, G. F. Esslemont, Polymer, 13, 435, 1972.
6. W. K. Busfield, R. B. Low, Europ. Polymer J., 11, 309, 1975.
7. G. Bonta, B. M. Gallo, S. Russo, Polymer, 16, 429, 1975.
8. T. Alfrey, C. C. Price, J. Polymer Sci., 2, 101, 1947.
9. А. И. Езриелев, Э. Л. Брохина, Е. С. Роскин, Высокомолек. соед., A11, 1670, 1969.

УДК 541(64+127)

#### ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИКИ АЦИЛИРОВАНИЯ ПОЛИВИНИЛОВОГО СПИРТА В РАСТВОРЕ

*Коршак В. В., Штильман М. И., Ярошенко И. В.,  
Бестужева Т. А.*

Ацилирование ПВС в растворе является одним из наиболее распространенных путей получения сложных поливиниловых эфиров. Однако особенности этого процесса изучены мало. В частности, практически отсутствуют исследования, касающиеся кинетики этой реакции.

В настоящей работе изучена кинетика взаимодействия ПВС ( $M=56\ 000$ , число остаточных ацетильных групп 0,98, получен щелочным гидролизом) с хлорангидридами кислот в растворе в ДМАА. При этом в качестве ацилирующих агентов были выбраны хлорангидриды двух кислот различного строения:  $\alpha$ -нафтилуксусной и сорбиновой. Это дало возможность, как будет показано ниже, выявить некоторые различия в кинетических закономерностях реакций, определяемых химическим строением ацилирующего агента.

Содержание непрореагированного хлорангидрида определяли потенциометрическим титрованием аликовой доли реакционной смеси, термостатированной при помощи ультратермостата при требуемой температуре в колбе, снабженной мешалкой и вводом инертного газа (argon).

Титрование пробы, разбавленной сразу после вывода из реакционной среды холодным ацетоном, проводили раствором 0,01 н. KOH.

На получаемых кривых титрования наблюдались два хорошо различимых перегиба, соответствующих нейтрализации HCl и соответствующей органической кислоты, не вступившей в реакцию.

Предварительные параллельные опыты показали достаточную воспроизводимость данного метода, точность которого равнялась  $\pm 0,6\%$  для  $\alpha$ -нафтилуксусной кислоты и  $\pm 0,7\%$  для сорбиновой кислоты с учетом доверительных интервалов, выбранных для вероятности 0,95.

При расчетах количества вступившего в реакцию хлорангидрида учитывали возможность его частичного участия в ряде побочных реакций, таких, как образование соленоидобных соединений с DMAA (которое, правда, протекает менее интенсивно, чем в случае DMF) [1, 2], переамидирование, а также реакции с участием диметиламина и воды, которые, несмотря на предварительную очистку растворителя (осушка  $P_2O_5$  и перегонка в вакууме), в принципе также могут в некоторых количествах присутствовать в реакционной среде. Поэтому во всех случаях текущая концентрация хлорангидрида была найдена с учетом холостых опытов, проведенных в требуемых условиях в отсутствие ПВС.

Начальная стадия основной реакции во всех случаях протекала весьма быстро, и первый отбор пробы проводили через 30 сек. после ввода хлорангидрида в раствор ПВС.

При этом после добавления ацилирующего агента заметного разогревания реакционной среды, влияющего на скорость реакции, не происходило. Этому способствовало то, что реакцию вели в небольшом (20 мл) объеме и применяли быстрое перемешивание.

Разогревания реакционной смеси при добавлении хлорангидрида не наблюдалось или оно было незначительным и при проведении реакции в укрупненном объеме (до 500 мл) при тех же концентрациях исходных веществ.

Во всех опытах, чтобы достичь достаточно высоких степеней замещения, в реакцию вводили избыток хлорангидрида (концентрация ПВС — 0,50—0,54 осново-моль/л, хлорангидридов — 1,2—1,3 моль/л). Реакцию проводили при 40, 50, 60 и 70°.

Холостые опыты показали, что на побочные процессы расходуется определенное количество хлорангидрида: для  $\alpha$ -нафтилуксусной кислоты незначительное (при 70° до 2% от исходного количества), но довольно ощутимое для сорбиновой кислоты (рис. 1). Однако и в этом случае в ходе реакции сохранялся определенный избыток ацилирующего агента.

По найденным количествам не вступившего в реакцию хлорангидрида были рассчитаны текущие концентрации реагентов и соответственно значения степеней превращения в различные моменты реакции.

Как видно (рис. 2), степени превращения в случае  $\alpha$ -нафтилуксусной кислоты достигают достаточно высоких значений, приближаясь в конце реакции к почти полным. В аналогичных условиях в случае сорбиновой кислоты степени замещения ниже, что, возможно, обусловлено значительными стericическими затруднениями, возникающими в результате расположения введенных в макромолекулу остатков этой длинноцепной алифатической кислоты вдоль основной полимерной цепи [3].

Значения энергии активации для различных степеней замещения полимеров

Степень замещения, мол. %	Энергия активации $E \pm tS_E$ , ккал/моль	$r^*$	Степень замещения, мол. %	Энергия активации $E \pm tS_E$ , ккал/моль	$r^*$
Реакция ПВС с хлорангидри- дом $\alpha$ -нафтилуксусной кислоты			Реакция ПВС с хлорангидри- дом сорбиновой кислоты		
0	14,74±5,06	-0,995	0	17,68±5,10	-0,998
10	12,62±3,47	-0,987	50	12,80±2,14	-0,997
40	14,32±2,48	-0,993			
50	17,86±1,78	-0,999			

Кинетика изучаемого процесса может быть с определенной степенью приближения рассмотрена в соответствии с обычной триадной схемой. Допуская, что процесс идет в соответствии с суммарным вторым порядком, можно рассчитать эффективные (наблюдаемые) константы скорости. При этом по тенденции изменения эффективной константы можно судить о характере соотношения значений  $k_0$ ,  $k_1$  и  $k_2$ , соответствующих реакциям в триадах с различным характером соседних звеньев по отношению к реагирующей гидроксильной группе. Константы скорости в начальные периоды реакции, соответствующие  $k_0$ , были найдены графическим методом.

Из рис. 3 видно, что значения эффективных констант скорости в обоих случаях уменьшаются со временем; это указывает на то, что  $k_0$  больше, чем  $k_1$  и  $k_2$ , и может быть объяснено известным «эффектом соседа», проявляющимся в данном случае в замедляющем стерическом влиянии объемных остатков применявшихся кислот. Вероятно, замедляющее действие оказывает также внутримолекулярная водородная связь, которая может

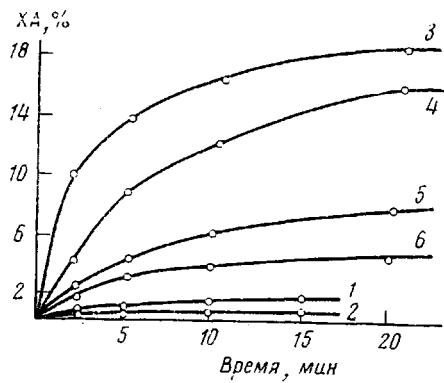


Рис. 1

Рис. 1. Количество хлорангидридов (XA)  $\alpha$ -нафтилуксусной (1, 2) и сорбиновой кислот (3–6) (в процентах от исходного количества), расходуемое на побочные процессы, в зависимости от времени реакции: 1, 3–70, 2, 5–50, 4–60, 6–40°

Рис. 2. Зависимость степени замещения от времени ацилирования ПВС хлорангидридами сорбиновой (a) и  $\alpha$ -нафтилуксусной кислот (b): 1–70, 2–60, 3–50, 4–40°

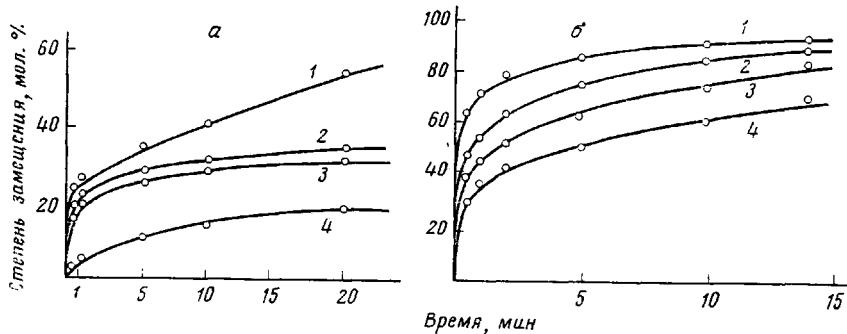


Рис. 2

образоваться между незамещенным гидроксилом и вступившей в соседнее положение карбонильной группой хлорангидрида.

Определенное влияние может оказывать также изменение в ходе реакции конфигурации полимерной цепи. Такое изменение, очевидно, имеет место в ходе реакции ПВС с хлорангидридом  $\alpha$ -нафтилуксусной кислоты.

Так, было отмечено падение характеристической вязкости поливинилнафтилдегидратов с увеличением степени замещения (рис. 4). Это может быть объяснено возможным сворачиванием полимерных цепей в результате взаимодействия ароматических нафтильных групп. Подобное явление было отмечено Кабановым с сотр. при исследовании бензилирования полиэтиленимина [4].

Как видно из рис. 3, наиболее интенсивное падение значений констант происходит в диапазоне степеней замещения от 0 до 20–40 мол. %. При этом, если в случае производных нафтилуксусной кислоты понижение значений констант скорости происходит более плавно, то в случае производных сорбиновой кислоты они достаточно быстро достигают определенных, почти постоянных значений и в дальнейшем практически не меняются.

Эффективные константы скорости взаимодействия ПВС с хлорангидридом сорбиновой кислоты ниже, чем значения констант реакции с участием хлорангидрида  $\alpha$ -нафтилуксусной кислоты. Причем, если в начальный момент при температуре 40°, при которой доля побочных процессов в выбранном диапазоне минимальна, константа скорости реакции хлорангидрида  $\alpha$ -нафтилуксусной кислоты была выше в 13 раз, то для степени замещения 20 мол. % константа для поливинилнафтилацетатов была выше уже в 100 раз. По нашему мнению, это указывает на большее замедляющее действие длинноцепных остатков сорбиновой кислоты.

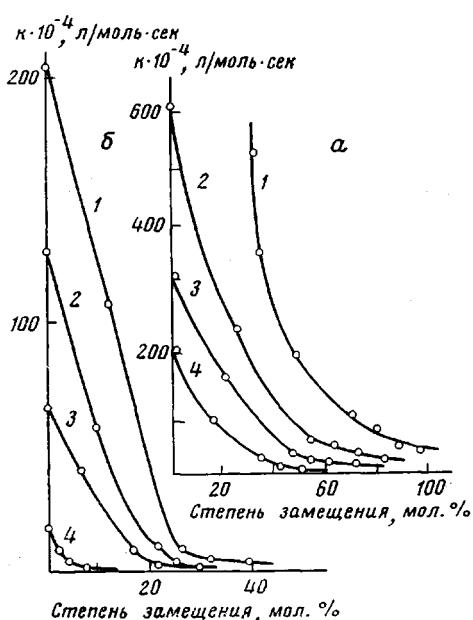


Рис. 3

Рис. 3. Зависимость константы скорости реакции ацилирования ПВС хлорангидридами  $\alpha$ -нафтилуксусной (a) и сорбиновой кислот (б) от степени замещения: 1—70, 2—60, 3—50, 4—40°; a —  $k_0^{70^\circ} = 0,164$  л/моль·сек

Рис. 4. Зависимость  $[\eta]$  от степени замещения при взаимодействии ПВС с хлорангидридом  $\alpha$ -нафтилуксусной кислоты

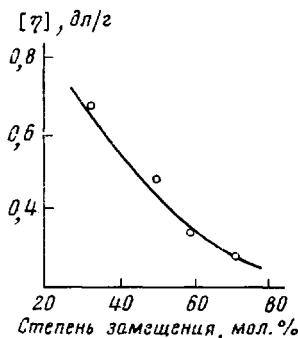


Рис. 4

Значения энергий активации для различных степеней замещения, найденные с учетом доверительных интервалов для вероятности 0,95, и расчетные коэффициенты корреляции  $r^*$  приведены в таблице.

По нашему мнению, величины, приведенные в таблице, не позволяют однозначно судить о каком-то закономерном изменении энергии активации с глубиной превращения.

Московский химико-технологический  
институт им. Д. И. Менделеева

Поступила в редакцию  
3 II 1977

#### ЛИТЕРАТУРА

1. A. Yu, R. Ewans, J. Polymer Sci., 42, 139, 255, 1960.
2. M. Levine, S. Tenin, J. Polymer Sci., 49, 152, 241, 1961.
3. В. В. Коршак, М. И. Штильман, И. В. Ярошенко, Высокомолек. соед., Б19, 234, 1977
4. В. С. Пищеглазкий, Г. А. Муртазаева, В. А. Кабанов, Сб. Синтез, свойства и практическое использование полиэтиленимина, 1974, стр. 100.