УДК 541.64:547.745

ЩЕЛОЧНОЙ АЛКОГОЛИЗ СОПОЛИМЕРОВ ВИНИЛАЦЕТАТА С N-ВИНИЛПИРРОЛИДОНОМ

Николаев А. Ф., Подвальная Е. К., Мейя Н. В., Розенберг М. Э.

Реакции в цепях макромолекулы — один из основных путей модификации полимеров, позволяющий придать им необходимые эксплуатационные свойства. Скорости реакций в цепях макромолекул определяются многими факторами и, в том числе, доступностью групп полимеров и сополимеров [1].

Известно, что ПВА и сополимеры винилацетата (ВА) наиболее широко применяют в технике в модифицированном виде (ПВС, сополимеры винилового спирта с винилацетатом, поливинилацетали). Если ПВА легко превращается в ПВС реакциями кислотного гидролиза и щелочного алкоголиза, то сополимеры ВА, как правило, гидролизуются значительно труднее и в ряде случаев совсем не претерпевают изменений. На скорость реакции оказывает большое влияние не только природа сомономера и состав сополимера, но и взаимное расположение звеньев сомономеров (эффект «соседа»), природа реакционной среды и глубина прохождения химического превращения, приводящие к изменению конформации макромолекул (конформационный эффект). Поэтому изучение реакций гидролиза и алкоголиза сополимеров ВА имеет не только теоретическое, но и большое практическое значение.

Литературные данные, касающиеся кинетических исследований алкоголиза сополимеров ВА, ограничены; описан алкоголиз его сополимеров со стиролом, винилфталимидом, этиленом, метилметакрилатом [2, 3], причем основное внимание уделено влиянию стерического фактора, вносимого вторым мономером.

Нам представилось целесообразным рассмотреть влияние полярности второго мономера на примере изучения алкоголиза сополимера ВА с винилпирролидоном (ВП).

Сополимеры ВА – ВП получали радикальной сополимеризацией ВА с ВП в среде водного (6% воды) и безводного этилового спирта в присутствии ДАК при 70° с последующим переосаждением в этиловый эфир. Характеристическая вязкость полученных сополимеров составляла $[\eta]=0{,}15—0{,}3$ *дл/г*.

Щелочный алкоголиз сополимеров ВА – ВП проводили по известной методике [4]. Винилпирролидоновые звенья в условиях эксперимента, как показано в работе [5], не претерпевали никаких изменений, так как для раскрытия лактамного цикла необходимы более жесткие условия. Реакцию прекращали нейтрализацией щелочи ледяной уксусной кислотой, а ацетат натрия удаляли многократной промывкой этанолом.

Содержание неомыленных ацетатных групп в сополимере определяли двумя независимыми методами: по ИК-спектрам на двухлучевом спектрофотометре, исходя из отношения оптических плотностей полос поглощения в области 1735 (валентные колебания CH_2-группы) и 2925 $см^{-1}$ (колебания OH-групп), и по методике [6], основанной на гидролизе ацетатных групп избытком щелочи с последующим титрованием непрореагировавшей щелочи раствором 0,5 н. HCl. Сходимость полученных результатов хорошая.

Константу скорости реакции алкоголиза, энергию активации E_a, энтропийный фактор ΔS и предэкспоненциальный множитель A рассчитывали по известным уравнениям [7].

Проведение реакции алкоголиза сополимера ВА – ВП в различных растворителях показало, что скорость процесса изменяется в следующем ряду: водный этанол>метанол>безводный этанол.

Этот ряд совпадает с рядом сольватирующей способности гидроксильных ионов этих растворителей, т. е. способности последних образовывать водородные связи с гидролизующим агентом. В дальнейшем мы изучали щелочной этанолиз сополимеров ВА – ВП.

Сравнение данных по алкоголизу сополимеров, полученных в водном и безводном этаноле, не позволило выявить разницы в протекании процесса, несмотря на отличающееся распределение последовательностей звеньев, которое обусловлено различной реакционной способностью ВА и ВП при сополимеризации их в водном и безводном этаноле [8], но заметна разница в скоростях гидролиза сополимеров различного состава (рис. 1). Увеличение содержания звеньев ВП в сополимере приводит к

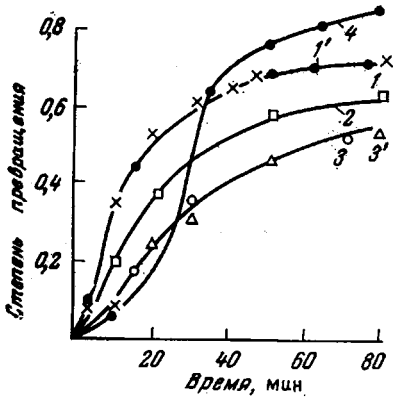

Рис. 1. Зависимость степени щелочного алкоголиза сополимера ВА – ВП от времени реакции при 40°. Концентрация сополимера – 0,82 *осново-моль/л*, NAOH – 0,279 *моль/л*

Содержание ВА в сополимере, мол.%: *1*, *1'* — 86,3; *2* — 60; *3*, *3'* — 43; *1—3* — сополимер получен в водном; *1'*, *3'* — в безводном этаноле; *4* — ПВА

понижению скорости алкоголиза. Автокаталитический эффект, имеющий место при алкоголизе ПВА (рис. 1, кривая *4*), практически не наблюдается при алкоголизе сополимеров, содержащих винилпирролидоновые звенья, независимо от состава сополимера. По-видимому, это можно объяснить отсутствием оптимальной критической величины блока из винилацетатных звеньев, при котором сохраняется автокатализ реакции. Полу-

Кинетические параметры алкоголиза сополимера ВА – ВП этанолом

Винилпирролидон, мол.%	E, *ккал/моль*	ΔS, *кал/моль·град*	A, *мин*$^{-1}$	k, *мин*$^{-1}$
0	14,1	−18,1	$6{,}0\cdot10^8$	0,06
13,7	13,8	−19,6	$3{,}4\cdot10^8$	0,04
40	11,8	−27,4	$6{,}4\cdot10^6$	0,03
57	10,0	−34,1	$2{,}2\cdot10^5$	0,02

ченные результаты находятся в согласии с данными других исследователей [2, 9, 10].

Изучение закономерностей процесса алкоголиза в зависимости от концентрации щелочного реагента, температуры и концентрации сополимера показало симбатный характер влияния этих факторов (рис. 2).

Данные рис. 3 дают основание считать алкоголиз сополимера ВА—ВП в выбранных условиях реакцией первого порядка относительно концентрации ацетатных групп и рассчитать константу скорости реакции k и термодинамические параметры процесса (таблица).

Величины энтропии и энергии активации реакции находятся в пределах, характерных для гидролиза сложных эфиров, и дают возможность считать, что реакция алкоголиза сополимера ВА – ВП является бимолекулярной и протекает по механизму S_N2 [7]. Известно, что бимолекулярные реакции протекают через переходное состояние, обладающее высокой упорядоченностью.

Высокое отрицательное значение ΔS реакции алкоголиза сополимера ВА – ВП свидетельствует о высокой степени упорядоченности переходного состояния при взаимодействии этого сополимера с NaOH. Последнее

обстоятельство обусловлено, очевидно, наличием лактамного кольца в ВП, допускающего ограниченное число пространственно незатрудненных конформаций.

Введение в цепь сополимера объемистых звеньев ВП, создающих пространственные затруднения, на первый взгляд должно осложнять образование промежуточного комплекса и приводить к возрастанию энергии активации алкоголиза. Однако обнаруженное нами уменьшение значения величины энергии активации с увеличением содержания звеньев ВП свидетельствует об обратном явлении. В данном случае, очевидно, надо принимать во внимание не только влияние стерического фактора, как это делается в работах [2, 3], но учитывать и влияние полярности, вносимой вторым мономером.

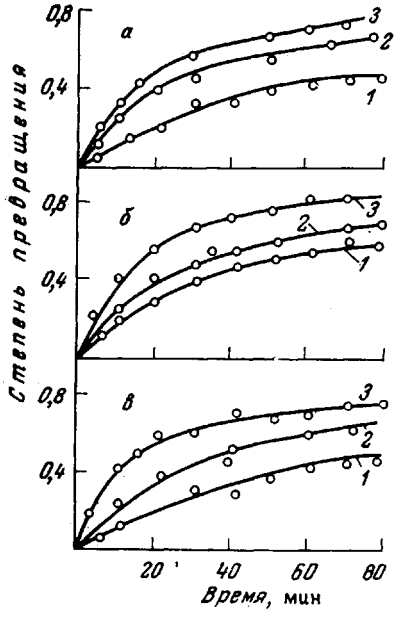

Рис. 2

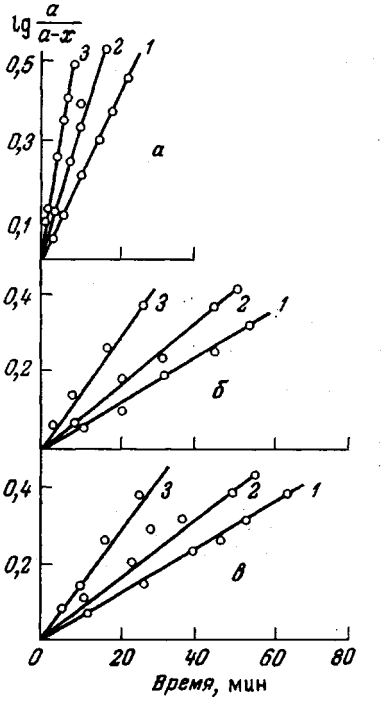

Рис. 3

Рис. 2. Влияние температуры (*а*), концентрации щелочи (*б*) и концентрации сополимера (*в*) на алкоголиз сополимера ВА – ВП, содержащего 40 мол.% ВП:

а — концентрация NaOH 0,279 *моль/л*, сополимера 0,82 *осново-моль/л*: *1* — 30, *2* — 40, *3* — 50°; *б* — концентрация сополимера 0,82 *осново-моль/л*, 40°; концентрация NaOH, *моль/л*: *1* — 0,2; *2* — 0,279; *3* — 0,558; *в* — концентрация NaOH 0,279 *моль/л*, 40°; концентрация сополимера, *осново-моль/л*: *1* — 0,62; *2* — 0,82; *3* — 1,23

Рис. 3. Полулогарифмические анаморфозы реакции алкоголиза сополимера ВА – ВП, содержащего звеньев ВП, мол.%: *а* — 13,7; *б* – 40, *в* – 57; концентрация NaOH 0,2 *моль/л*; *1* – 30, *2* – 40, *3* — 50°

При алкоголизе сополимера ВА – ВП влияние полярного мономера (ВП), по-видимому, сводится к дополнительному ослаблению эфирной связи в промежуточном комплексе из-за возможного перераспределения электронной плотности в результате эффекта поля, связанного с взаимодействием неподеленной пары электронов на азоте у ВП и углеродным атомом карбонильной группы ацетатного звена.

Уменьшение энергии активации и возрастание отрицательного значения энтропийного фактора с увеличением содержания звеньев ВП, должно, казалось бы, приводить к увеличению скорости алкоголиза сопо-

лимеров ВА — ВП в том же ряду. Однако экспериментальные данные (рис. 1) и вычисленные значения предэкспоненциального множителя свидетельствуют о понижении скорости реакции. Это можно объяснить, с одной стороны, уменьшением длины последовательностей ВА-блоков при увеличении содержания ВП в сополимере, а с другой — возможным блокированием гидроксильных групп, образующихся при алкоголизе, вследствие образования водородной связи между ними и кислородом карбонильной группы звена ВП.

Таким образом, на примере сополимера ВА — ВП показано, что при алкоголизе сополимеров, содержащих негидролизуемые полярные звенья, необходимо учитывать не только стерический фактор, но и полярность последних.

Охтинское научно-производственное объединение «Пластполимер»

Поступила в редакцию 9 XI 1977

ЛИТЕРАТУРА

1. *Н. А. Платэ*, Сб. Успехи химии и технологии полимеров, «Химия», 1970, стр. 58.
2. *К. В. Белогородская, Н. И. Селиверстова, А. Ф. Николаев*, Высокомолек. соед., *Б16*, 619, 1974.
3. *А. Ф. Николаев, К. В. Белогородская, Н. И. Селиверстова*, Высокомолек. соед., *А15*, 602, 1973.
4. *Л. Л. Еженкова*, Кандидатская диссертация, Ленинград, ЛИТЛП им. С. М. Кирова, 1971.
5. *H. P. Frank*, J. Polymer Sci., *13*, 187, 1954.
6. *В. А. Баландина, Д. Б. Гурвич, М. С. Клещева, В. А. Никитина, А. П. Николаева, Е. М. Новикова*, Анализ полимеризационных пластмасс, «Химия», 1965.
7. *Б. Чубар*, Механизмы органических реакций, Изд-во иностр. лит., 1963.
8. *Е. К. Подвальная, Н. В. Мейя*, Пластмассы, 1974, № 3, 16.
9. *З. Р. Успенская, А. Ф. Николаев*, Ж. прикл. химии, *45*, 2035, 1972.
10. *I. Sakurada, J. Cakaguti, S. Isiguro*, Kobunsi Kagaku, *17*, 115, 1960.

УДК 541(64+24)

ИЗУЧЕНИЕ МОЛЕКУЛЯРНО-МАССОВОГО РАСПРЕДЕЛЕНИЯ И ФУНКЦИОНАЛЬНОСТИ ПЕРОКСИДАТНЫХ ОЛИГОМЕРОВ

Гриненко Н. М., Чуйко Л. С.

Такие молекулярные параметры, как ММР и функциональность, синтезированных нами пероксидатных олигомеров (ПО) [1] оказывают существенное влияние на структуру пространственной сетки и свойства каучук-олигомерных резин. Поэтому в настоящем сообщении была изучена зависимость ММР и функциональности ПО от природы, концентрации перекисных мономеров (ПМ) и условий синтеза олигомеров.

Синтез пероксидатных олигомеров [1] осуществляли сополимеризацией ПМ с бутадиеном (БД) в эмульсиях при 15° с применением окислительно-восстановительной системы гидроперекись изопропилбензола – комплексон I. Регулирование ММ олигомера осуществляли трет. додецилмеркаптаном. Для исследований были синтезированы олигомеры на основе двух типов ПМ: метилдиметилвинилэтинилметилперекись (ПМ-1) и диметилвинилэтинилметил-трет.бутилперекись (ПМ-2) при концентрации трет.додецилмеркаптана 10%. ПО дважды переосаждали из бензола этиловым спиртом и сушили при 80–90°/300 *тор*.

ММР олигомеров изучали методом осадительной хроматографии [2] на колонке с кварцевой насадкой в системе растворитель – осадитель (бензол – этиловый спирт) и методом турбидиметрического титрования [3] в системе диоксан – вода на нефе-