

**СИНТЕЗ СОПОЛИМЕРОВ ВИНИЛОВЫЙ СПИРТ – ВИНИЛАЦЕТАТ
СО СЛУЧАЙНЫМ РАСПРЕДЕЛЕНИЕМ ЗВЕНЬЕВ**

*Сорокин А. Я., Кузнецова В. А., Розенберг М. Э.,
Платэ Н. А.*

Распределение звеньев в сополимерах винилового спирта (ВС) с винилацетатом (ВА), получаемых в результате реакции полимераналогичного превращения ПАВ, является одним из наиболее существенных факторов, определяющих физико-химические и биологические свойства этих продуктов. Однако существующие методы оценки распределения звеньев в таких сополимерах недостаточно эффективны [1], что затрудняет изучение кинетики и механизма реакций. Поэтому остается актуальным вопрос разработки способов получения полимерных моделей с известным распределением звеньев.

В настоящей работе предложены методы синтеза сополимеров ВС – ВА, имеющих действительно случайное (бернульиевское) распределение звеньев.

Условия синтеза включали отсутствие в реакции эффекта автокатализа, что свидетельствует о равенстве констант скорости реакции омыления ВА-группы, имеющей 0,1 и 2 соседних ВС-звена, т. е. $k_0 = k_1 = k_2$.

Сополимеры синтезировали в гомогенных условиях двумя способами. Сополимеры, содержащие до 25 мол. % ВА-звеньев, получали ацетилированием полностью омыленного ПВС в водно-уксусной смеси состава 4,5 : 1 (по объему) при концентрации ПВС 1,16 моль/л в присутствии катализитических количеств соляной кислоты. Использовали ПВС с характеристической вязкостью $[\eta] = 0,2 \text{ дL/g}$, измеренной в воде при 20°. Реакцию проводили при 100° и обрывали путем нейтрализации раствором соды. Полимер высаждали в ацетон и сушили в вакууме при 25° до постоянного веса. Содержание ВА-звеньев определяли по методике [2].

Сополимеры, содержащие >70 мол. % ВА-звеньев, получали путем щелочного омыления ПВА в смеси ацетон – вода состава 60 : 40 и 56 : 44 (по объему) при концентрации ПВА 0,01 моль/л. Использовали ПВА с $[\eta] = 0,24 \text{ дL/g}$, измеренной в ацетоне при 20°. В качестве катализаторов использовали NaOH и гидроокись тетраэтиламмония в количестве 0,015 моль/л. Реакцию проводили при 25–35°. Степени превращения определяли по концентрации непрореагировавшего основания методом обратного титрования [2]. С целью исключения влияния межцепных взаимодействий использовали растворы с концентрацией полимера не более $1/[\eta]$.

Реакция ацетилирования ПВС в водно-уксусной смеси является равновесной. Равновесие достигается через ~4 час при концентрации ВС-звеньев 1,09 моль/л, ВА-звеньев – 0,07 моль/л, уксусной кислоты – 3,52 моль/л, воды – 41,7 моль/л, что соответствует константе равновесия $K_p = 0,76$ (рис. 1). Скорость ацетилирования ПВС можно описать уравнением обратной реакции второго порядка [3]

$$\frac{dx}{d\tau} = -k'xy + k''uv, \quad (1)$$

где τ – время реакции; x – концентрация ВС-звеньев; y – концентрация уксусной кислоты; u – концентрация ВА-звеньев; v – концентрация воды и k' , k'' – константы скорости прямой и обратной реакции соответственно.

Интегральная форма этого уравнения

$$\frac{1}{\beta + u_\infty} \cdot \ln \frac{u_\infty}{\beta} \cdot \frac{\beta + u}{u_\infty - u} = -a\tau, \quad (2)$$

где $\beta = u_\infty + \frac{(k'' - 2k')u_0 - k'x_0 - k'y_0 - k''v_0}{k' - k''}$; $a = k' - k''$; u_∞ – равновесная концентрация ВА-звеньев; x_0 , y_0 , v_0 , u_0 – начальные концентрации ВС-звеньев, уксусной кислоты, воды, ВА-звеньев соответственно.

Зависимость величины $\ln \frac{u_\infty}{\beta} \cdot \frac{\beta+u}{u_\infty-u}$ от времени реакции линейная

(рис. 2), что свидетельствует об отсутствии автокаталитического влияния соседних групп и о равенстве констант скорости реакции ацетилирования ВС-звеньев, имеющих соседями как ВС-, так и ВА-звенья. Поэтому сополимер ВС – ВА, полученный в этих условиях, должен иметь случайное распределение звеньев. Данные работ [4, 5] по структуре сополимеров ВС – ВА, синтезированных в практически одинаковых условиях, подтверждают это кинетическое доказательство.

Синтез в водно-уксусной среде случайных сополимеров ВС – ВА, содержащих >25 мол.% ВА-звеньев, практически невозможен, так как в

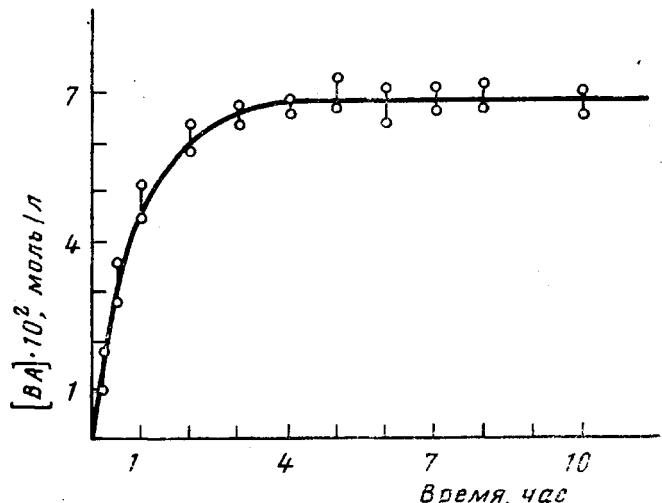


Рис. 1. Кинетическая кривая реакции ацетилирования ПВС
в среде вода – уксусная кислота

результате малой величины K_p реакции ацетилирования ПВС необходимо использовать смесь с высокой концентрацией уксусной кислоты, в которой ПВС нерастворим.

В связи с этим сополимеры ВС – ВА с содержанием ВА-звеньев >70 мол.% получали щелочным гидролизом ПВА.

Известно, что при щелочном гидролизе ПВА в среде ацетон – вода в присутствии едкого натра наблюдается автокаталитический эффект [5, 6], величина которого практически не зависит от концентрации щелочи и резко понижается при повышении концентрации воды. Проведенная нами экстраполяция зависимости автокатализа от состава смеси к нулевому значению величины автокатализа приводит к соотношению ацетон – вода = $(59 \pm 1) : (41 \pm 1)$. Однако экспериментальная зависимость скорости реакции [7]

$$k\tau = \frac{1}{b-a} \ln \frac{(b-ax)a}{(a-ax)b}, \quad (3)$$

где a – концентрация ВА-звеньев; b – концентрация едкого натра; x – концентрация ВС-звеньев; τ – время реакции; K – константа скорости реакции, при таком составе смеси не является линейной (рис. 3, кривая 1), что свидетельствует о наличии в этих условиях автокаталитического эффекта. Этот факт, по-видимому, можно объяснить микрогетерогенностью системы, о чем свидетельствует появление слабой опалесценции при добавлении к раствору ПВА едкого натра.

При использовании вместо едкого натра гидроокиси тетраэтиламмония автокатализ практически отсутствует (рис. 3, кривая 2). Иными словами, в данных условиях сохраняется равенство констант скорости гидролиза ВА-звеньев независимо от природы звена, находящегося рядом с реагирующей группой, что действительно приводит к случайному распределению звеньев по цепи макромолекулы. Анализ сополимеров методом иодного индикатора подтверждает этот вывод *.

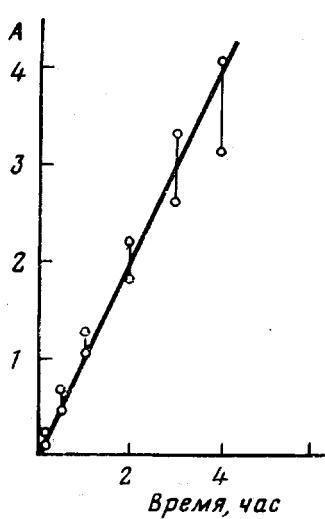


Рис. 2

Рис. 2. Зависимость величины $A = \ln \frac{u_\infty}{\beta} \cdot \frac{\beta+u}{u_\infty-u}$ от времени реакции ацетилирования ПВС в водно-уксусной среде

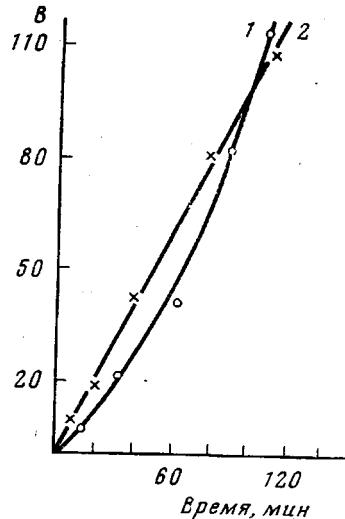


Рис. 3

Рис. 3. Зависимость величины $B = \frac{1}{b-a} \cdot \ln \frac{(b-ax)a}{(a-ax)b}$ от времени реакции гидролиза ПВА в водно-ацетоновой смеси состава 44 : 56 об. % при 25°:

1 – едкий натр, 2 – тетраэтиламмоний

нию звеньев по цепи макромолекулы. Анализ сополимеров методом иодного индикатора подтверждает этот вывод *.

Таким образом, рассмотренные способы синтеза сополимеров ВС – ВА позволяют получать модели сополимеров с бернульиевским характером распределения звеньев.

Охтинское научно-производственное объединение «Пластполимер»

Поступила в редакцию
29 XI 1979

ЛИТЕРАТУРА

1. Н. А. Платэ, А. Д. Литманович, О. В. Ноа, Макромолекулярные реакции, «Химия», 1977, стр. 255.
2. В. А. Баландина, Д. Б. Гуревич, М. С. Клещева, В. А. Никитина, А. П. Николаева, Е. М. Новикова, Анализ полимеризационных пластмасс, «Химия», 1967, стр. 494.
3. Н. М. Эмануэль, Д. Г. Кнорре, Курс химической кинетики, «Высшая школа», 1969, стр. 422.
4. I. Sakurada, J. Sakaguchi, Kobunshi Kagaku, 13, 441, 1956.
5. R. K. Tubbs, J. Polymer Sci., 4, A-1, 623, 1966.
6. F. Arranz, M. Ashraf-Tahir, Rev. plast. mod., 20, 777, 1969.
7. J. Sakaguchi, J. Savade, Chem. High Polymer Japan, 23, 890, 1966.

* Выражаем глубокую благодарность Ф. О. Поздняковой за проведение этой работы.