

УДК 541.64:542.61

РОЛЬ РАСТВОРИТЕЛЯ В РЕАКЦИИ ЩЕЛОЧНОГО АЛКОГОЛИЗА
ПОЛИВИНИЛАЦЕТАТА*Кузнецова В. А., Розенберг М. Э., Сорокин А. Я.,
Николаев А. Ф., Позднякова Ф. О., Батайкина В. Н.*

Рассмотрено влияние природы растворителя на кинетические и энергетические параметры щелочного алкоголиза поливинилацетата. Показано, что понижение сольватирующей способности растворителя приводит к увеличению начальной скорости реакции и влияет на величину автокатализа.

Опубликованные сведения относительно механизма гидролиза и алкоголиза ПВА касаются влияния на реакцию таких факторов, как катализическое действие соседних групп, конфигурационные и конформационные эффекты [1]. Действию винилспиртовых (ВС) звеньев на реакционную способность соседних непрореагировавших винилацетатных (ВА) групп уделяется особое внимание, так как полагают, что они влияют на константы скорости омыления эфирных групп, а следовательно, и на распределение звеньев в макромолекуле [2, 3].

Практически не рассмотрен вопрос о влиянии природы растворителя на реакцию щелочного алкоголиза ПВА, хотя в аналогичных процессах с участием низкомолекулярных эфиров роль растворителя весьма существенна [4]. Данные по влиянию растворителя на кислотный сольволиз ПВА [5] и структуру образующихся сополимеров ВС-ВА [6] не отражают в должной мере участия растворителя в механизме реакции.

Цель настоящей работы — исследование влияния природы растворителя на кинетические параметры щелочного алкоголиза ПВА.

В работе использовали линейный ПВА с $M=20\,000$, полученный радикальной полимеризацией ВА. Щелочной алкоголиз проводили в метаноле, этаноле, *n*-пропаноле и смесях метанола с бензолом, диоксаном, ацетоном, гексаном и CCl_4 различного состава. Содержание воды в указанных растворителях не превышало 0,3 вес. %. Реакцию проводили при 40 и 50°, $[\text{ПВА}]=0,8-1,93$ моль/дм³ и $[\text{NaOH}] = 2,06 \cdot 10^{-2}-5,8 \cdot 10^{-2}$ моль/дм³. Степень превращения регулировали продолжительностью реакции, обрывая ее добавлением уксусной кислоты.

Выделенный сополимер ВС-ВА сушили в вакууме при 30° до постоянного веса и анализировали на содержание ВА-звеньев по методике работы [7].

Скорость реакции рассчитывали, исходя из кинетических зависимостей, следующим образом: начальный участок кинетической кривой до конверсии ~20–30% описывали параболой вида

$$y = at^2 + bt + c,$$

где t — время реакции, y — конверсия, a , b , c — параметры параболы, определенные методом выравнивания. Соответственно скорость реакции v равна

$$v = \frac{dy}{dt} = 2at + b,$$

а эффективная константа скорости реакции $k_{\text{эфф}}$

$$k_{\text{эфф}} = \frac{2at + b}{[\text{ПВА}][\text{спирт}][\text{NaOH}]},$$

где $[PVA]$, $[спирт]$, $[NaOH]$ – текущие концентрации ПВА, спирта и щелочи соответственно.

Для расчета начальной константы скорости реакции (k_0) использовали концентрации реагентов в момент времени $t=0$. Ошибка определения констант составляла $\pm 10\%$.

Величину автокатализа реакции m характеризовали угловым коэффициентом наклона зависимости эффективной константы скорости от мольной доли ВС-звеньев в сополимере C

$$m = \frac{k_{3\phi} - k_0}{C}$$

Энергию E и энтропию ΔS^\ddagger активации реакции щелочного алкоголиза ПВА определяли по уравнениям Аррениуса и Эйринга, используя значения начальных констант скоростей реакции, измеренных при 25, 40 и 50°.

Щелочной алкоголиз *изо*-пропилацетата (*изо*-ПА) проводили в метаноле, этаноле и *n*-пропаноле при 40°. Через определенные промежутки времени отбирали пробы реакционной смеси, в которых реакцию останавливали небольшим избытком уксусной кислоты. Конверсию определяли по концентрации непрореагировавшего эфира, которую устанавливали хроматографически на хроматографе ЛХМ-80 с колонкой, заполненной полисорбом-1.

ИК-спектры растворов ПВА снимали на спектрометре Н-800 при концентрации растворов 0,1 моль/дм³.

Как показывает исследование кинетики щелочного алкоголиза ПВА в метаноле, этаноле и *n*-пропаноле, растворитель влияет на ход кинетических зависимостей (рис. 1), на константы скорости, эффект автокатализа и энергетические параметры реакции (табл. 1).

Таблица 1

Кинетические параметры реакции щелочного алкоголиза ПВА
($[PVA] = 1,93$ моль/дм³, $[NaOH] = 5,8 \cdot 10^{-2}$ моль/дм³)

Растворители	Начальная константа скорости реакции при 50° $k_0 \cdot 10^3$, дм ⁶ /моль ² ·с	Абсолютная величина автокатализа при 50° $m \cdot 10^3$, дм ⁶ /моль ² ·с	E , кДж/моль	$-\Delta S^\ddagger$, кДж моль·К
Метанол	1,54	17	53	138
Этанол	4,03	30	47	151
<i>n</i> -Пропанол	5,48	83	44	159

Таблица 2

Начальные константы скорости реакции щелочного алкоголиза ПВА и *изо*-ПА в различных спиртах при 40°
($[изо\text{-ПА}] = 0,8$ моль/дм³ и $[NaOH] = 2,06 \cdot 10^{-2}$ моль/дм³;
 $[PVA] = 0,85$ моль/дм³ и $[NaOH] = 2,55 \cdot 10^{-2}$ моль/дм³)

Сложный эфир	Значения $k_0 \cdot 10^3$ (дм ⁶ /моль ² ·с) в		
	метаноле	этаноле	<i>n</i> -пропаноле
ПВА	0,33	0,97	1,94
<i>изо</i> -ПА	0,36	1,07	2,15

Аналогичное влияние растворителя на скорость реакции наблюдается и при щелочном алкоголизе низкомолекулярного аналога ПВА – изопропилацетата (табл. 2).

Близкие значения констант скоростей омыления ПВА и *изо*-ПА свидетельствуют об отсутствии существенного влияния на алкоголиз ПВА конформационного эффекта.

На основании кинетических данных реакции щелочного алкоголиза ПВА и *изо*-ПА можно предполагать, что значительную роль в реакции играет сольватирующая способность растворителя, которая понижается в ряду: метанол > этанол > *n*-пропанол. Влияние растворителя на скорость реакции

возможно вследствие различной степени сольватации исходных реагентов и переходного состояния. Так как щелочной алкоголиз ПВА представляет собой взаимодействие типа диполь — анион, то для такого типа реакций переходное состояние сольвировано меньше исходных реагентов. При этом десольватация переходного состояния проявляется тем сильнее, чем выше сольватирующая способность среды, что приводит к возрастанию энергии активации E и относительному выигрышу энтропии ΔS^\ddagger за счет освобождения молекул растворителя (табл. 1). Следовательно, увеличение сольватирующей способности среды должно приводить к снижению ско-

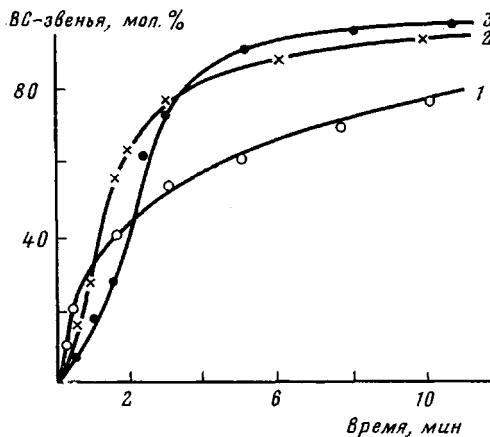


Рис. 1

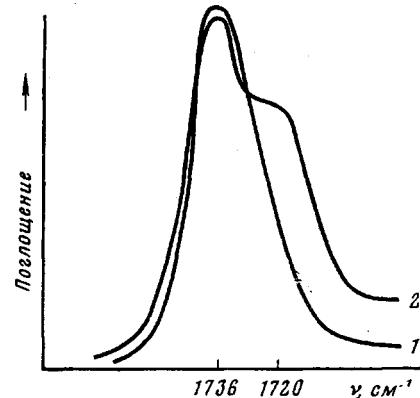


Рис. 2

Рис. 1. Изменение содержания ВС-звеньев при реакции щелочного алкоголиза ПВА в различных растворителях при 50°: 1 — н-пропанол, 2 — этанол, 3 — метанол; [ПВА] = 1,93 моль/дм³, [NaOH] = 5,8 · 10⁻² моль/дм³

Рис. 2. ИК-спектры ПВА в CCl_4 (1) и в метаноле (2)

рости реакции замещения, что и наблюдается в действительности (табл. 1 и 2).

Однако в рассмотренных реакциях однозначная интерпретация данных затруднена, так как в них варьируется не только растворитель, но и ионный реагент.

Для более детального изучения влияния степени сольватации на реакцию выбран щелочный метанолиз ПВА.

Как известно, метанол является ассоциированной жидкостью и добавление к нему неполярных растворителей изменяет его структуру и сольватирующую способность [8]. Сольватация ПВА метанолом осуществляется посредством образования водородной связи между карбонильной группой ВА-звена и гидроксильной группой метанола. Это взаимодействие в ИК-спектре характеризуется полосой поглощения 1720 cm^{-1} (рис. 2). При разбавлении метанольного раствора ПВА неполярными растворителями (гексан, CCl_4) количество $\text{C}=\text{O}$ -групп, участвующих в образовании водородных связей, уменьшается (рис. 3). Одновременно в ИК-спектре наблюдается постепенное увеличение интенсивности полосы поглощения первого обертона гидроксильной группы в области 7114 cm^{-1} , характеризующей наличие неассоциированных молекул метанола. Наиболее сильное разрушение ассоциатов метанола происходит при достижении содержания его 25 вес.% в смеси с неполярным растворителем. В результате изменения степени ассоциации метанола под влиянием CCl_4 или гексана понижается не только степень сольватации полимера метанолом, но и ионного реагента. Устранение стерических препятствий, создаваемых полимерными ассоциатами метанола, облегчает атаку эфирной группы полимера нуклеофилом и способствует повышению скорости реак-

ции метанолиза ПВА с увеличением концентрации неполярного растворителя (рис. 4).

В присутствии других аprotонных растворителей также можно ожидать изменения структуры метанола и его сольватирующей способности по отношению к реагентам. Степень этого изменения будет определяться количеством добавленного аprotонного растворителя и его диэлектрической проницаемостью ϵ . Как видно из табл. 3, начальная константа скоп-

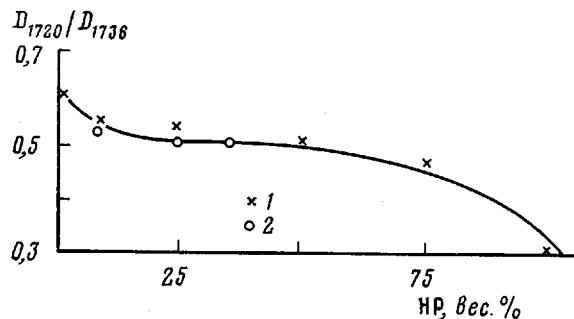


Рис. 3. Зависимость отношения D_{1720}/D_{1736} от количества добавленного к метанолу неполярного растворителя (НР): 1 — CCl_4 , 2 — гексан

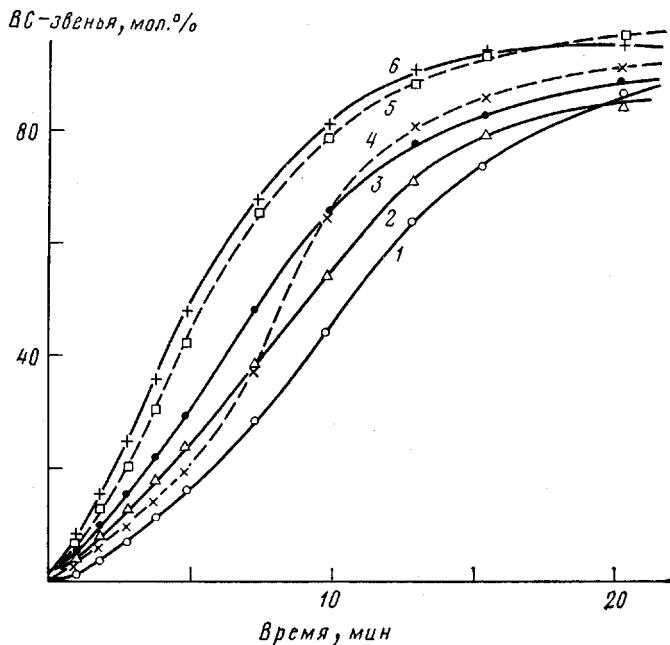


Рис. 4. Изменение содержания ВС-звеньев в процессе щелочного метанолиза ПВА при 40° , $[\text{ПВА}] = 0,85$ и $[\text{NaOH}] = 2,53 \cdot 10^{-2}$, моль/дм³: 1 — метанол, 2 — метанол : гексан (90 : 10), 3 — метанол : гексан (80 : 20), 4 — метанол : CCl_4 (90 : 10), 5 — метанол : CCl_4 (50 : 50), 6 — метанол : гексан (65 : 35). Соотношение растворителей в смеси весовое

ности реакции щелочного метанола ПВА коррелирует с величиной ϵ среды.

Некоторое отклонение этой зависимости для смеси метанол — ацетон можно объяснить более существенным изменением степени ассоциации метанола за счет образования его сольватов с ацетоном. Такое взаимодействие возможно вследствие значительной полярности молекул ацетона ($\mu = 2,95 \text{ D}$).

Можно заметить, что природа растворителя оказывается и на величине автокаталитического эффекта (табл. 1 и 3).

Наблюдаемое различие в величинах автокатализа (табл. 3), возможно, связано со специфической сольватацией звеньев в сополимере ВС-ВА в бинарных растворителях, а изменение сольватации полимера может повлиять на прочность внутримолекулярной водородной связи между карбонильной группой ВА-звена и гидроксильной группой соседнего ВС-звена, изменения тем самым реакционную способность данной эфирной группы.

Таблица 3

Диэлектрическая проницаемость смесей растворителей и
начальные константы скорости реакции щелочного
метанолиза ПВА при 40°
([ПВА]=1,93 моль/дм³, [NaOH]=5,8·10⁻² моль/дм³)

Растворители (75 : 25, вес. %)	ϵ_{25°	$k_0 \cdot 10^3$, дм ⁶ /моль ² ·с	$m \cdot 10^3$, дм ⁶ /моль ² ·с
Метанол	32,7	0,76	7,8
Метанол + ацетон	30,0	2,32	14,5
Метанол + СCl ₄	22,7	2,02	7,8
Метанол + диоксан	19,0	2,50	7,8
Метанол + бензол	18,0	2,80	8,8
Метанол + гексан	15,3	3,90	11,5

Таким образом, представленные экспериментальные данные свидетельствуют о существенном влиянии растворителя на процесс алкоголиза ПВА, которое проявляется в его сольватирующей способности по отношению к реагирующему частицам. При этом понижение полярности среды и степени сольватации реагентов способствует увеличению начальной скорости процесса и влияет на величину автокатализа реакции.

Изменения химической активности реагентов, обусловленные природой растворителя, должны проявиться в структуре сополимеров ВС-ВА.

Авторы благодарят Н. А. Платэ за участие в обсуждении результатов работы.

ЛИТЕРАТУРА

- Платэ Н. А., Литманович А. Д., Ноа О. В. Макромолекулярные реакции. М.: Химия, 1977, с. 255.
- Sakurada J., Sakaguchi Y. Resaponification Rate of Partially Saponified Polyvinyl Acetate and its Solubility.— Kobunshi Kagaku, 1965, v. 13, № 137, p. 403.
- Sakurada J. Some Fundamental Aspects of Polymer Reactions.— Pure Appl. Chem., v. 16, № 5, p. 263, 1968.
- Беккер Г. Введение в электронную теорию органических реакций. М.: Мир, 1977, с. 630.
- Белогородская К. В., Селиверстова Н. И., Николаев А. Ф. Влияние эффекта «соседа» на сольволиз сополимеров винилацетата.— Высокомолек. соед. Б, 1974, т. 16, № 8, с. 619.
- Shiraishi M. The Interaction of Polyvinyl Alcohol and Vinyl Acetate in Aqueous Solution in Emulsion Polymerization of Vinyl Acetate.— Brit. Polymer J., 1970, v. 2, № 3—4, p. 135.
- Баландина В. А., Гурвич Д. Б., Клещева М. С., Николаева А. П., Никитина В. А., Новикова Е. М. Анализ полимеризационных пластмасс. Л.: Химия, 1967, с. 494.
- Пиментал Дж., Мак-Келлан О. Водородная связь. М.: Мир, 1964, с. 435.

Охтинское научно-производственное
объединение «Пластполимер»

Поступила в редакцию
24.VI.1980

**ROLE OF THE SOLVENT IN ALKALINE ALCOHOLYSIS
OF POLYVINYL ACETATE**

*Kuznetsova V. A., Rozenberg M. E., Sorokin A. Ya.,
Nikolaev A. F., Pozdnyakova F. O., Bataikina V. N.*

S u m m a r y

The influence of the solvent nature on kinetic and energetic parameters of alkaline alcoholysis of polyvinyl acetate is discussed. It is shown that lowering of solvation capacity of the solvent leads to enhancing of initial rate of the reaction and affects the autocatalysis.
