

О КОНФОРМАЦИОННЫХ ЭФФЕКТАХ В РЕАКЦИИ ЩЕЛОЧНОГО АЛКОГОЛИЗА ПОЛИВИНИЛАЦЕТАТА

*Кузнецова В. А., Сорокин А. Я., Шемякина Н. О.,
Розенберг М. Э., Николаев А. Ф.*

Поливиниловый спирт (ПВС) и сополимеры винилового спирта (ВС) с винилацетатом (ВА) применяют во многих отраслях техники и в медицине. Наиболее распространенным способом их синтеза является щелочная алкоголизация ПВА. Условия алкоголиза ПВА до сополимеров ВС – ВА определяют не только их химический состав, но и распределение звеньев ВА и ВС по цепи макромолекул. Это влияет на физико-химические и биологические свойства полимеров [1, 2]. В свою очередь распределение звеньев

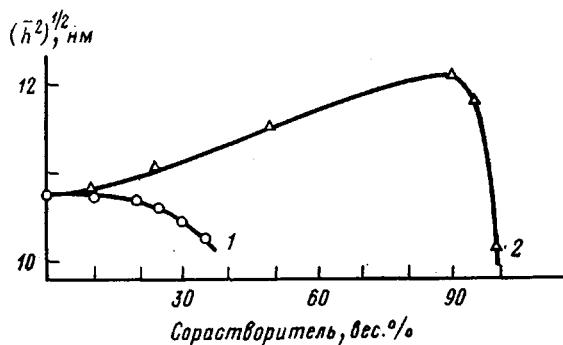


Рис. 1. Зависимость размера макромолекулярного клубка $(h^2)^{1/2}$ от концентрации добавленного к метанолу гексана (1), CCl_4 (2)

ев определяется реакционной способностью функциональных групп в макромолекуле, которая может зависеть от различных факторов [3]. Одним из таких факторов могут быть конформационные эффекты. В частности, при гидролизе ПВА было отмечено влияние степени свернутости макромолекулы на скорость реакции [4].

Однако в литературе отсутствуют сведения о влиянии конформационных эффектов на процессы алкоголиза ПВА, которые наиболее широко применяют при синтезе ПВС. В связи с этим в настоящей работе рассмотрено влияние размера макромолекулярного клубка на кинетику щелочного метанолиза ПВА.

Для исследований использовали линейный ПВА, полученный радикальной полимеризацией ВА и имеющий среднечисленную степень полимеризации $P_n=66\pm 6$ и средневесовую $P_w=230\pm 20$. Щелочной алкоголиз ПВА проводили при температуре $40\pm 0,2^\circ$ в метаноле и смесях метанола с CCl_4 или гексаном различного состава при концентрации полимера $0,85\pm 0,008$ моль/л и $NaOH$ $(2,53\pm 0,005)\cdot 10^{-2}$ моль/л. Степень превращения ПВА регулировали временем реакции, обрывая ее добавлением уксусной кислоты. Мольную долю ВА-звеньев в сополимере ВС – ВА определяли по методике работы [5]. На основе кинетических зависимостей реакции определяли начальные константы скорости с точностью $\pm 10\%$ относительных.

Среднеквадратичное расстояние между концами цепи $(h^2)^{1/2}$ оценивали, используя формулу Флори – Фокса [6]

$$[\eta] = \frac{(h^2)^{1/2}}{M_w} \Phi,$$

где $[\eta]$ – характеристическая вязкость ПВА или частично омыленного ПВА, определенная в различных растворителях в вискозиметре Уббелоде при $40+0,1^\circ$ (ошибка измерений вязкости $\pm 3\%$); $\Phi=2,8\cdot 10^{21}$ – константа Флори, M_w – молекулярная мас-

са сополимеров ВС – ВА, которую рассчитывали по формуле

$$M_w = 86 \cdot P_w A + 44 \cdot P_w B,$$

где 86 и 44 – молекулярные массы звеньев ВА и ВС соответственно, A , B – мольные доли ВА и ВС звеньев. Точность оценки M_w составляет $\pm 3\%$, а величины $(\bar{h}^2)^{1/2} - \pm (0,7-1)$ отн. %.

Конкретная конформация и степень свернутости макромолекулярного клубка определяются взаимодействием полимера с растворителем. При этом на скорость реакции может влиять как конформация исходной макромолекулы в растворе, так

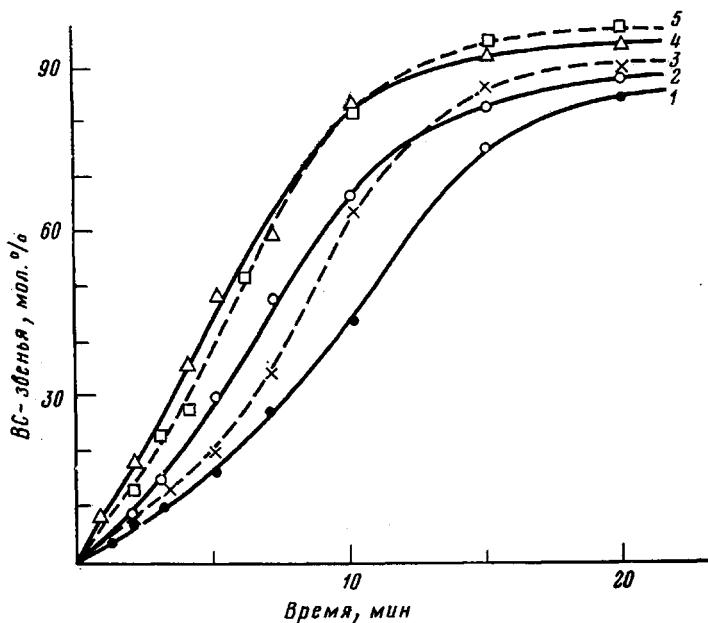


Рис. 2. Кинетические кривые щелочного алкоголиза ПВА в растворителях:

1 – метанол, 2 – метанол – гексан (90 : 10 вес. %), 3 – метанол – CCl_4 (90 : 10 вес. %), 4 – метанол – гексан (65 : 35 вес. %), 5 – метанол – CCl_4 (50 : 50 вес. %)

и ее изменение в ходе реакции, обусловленное изменением химического состава макромолекулы.

Размер поливинилацетатного клубка изменяли добавлением неполярных жидкостей CCl_4 (растворитель ПВА) и гексана (осадитель ПВА), инертных в реакции алкоголиза.

Смесь метанол – CCl_4 проявляет себя как растворитель лучшего качества, чем метанол. С увеличением концентрации CCl_4 растворимость ПВА улучшается, происходит разрыхление полимерного клубка и увеличение его размера (рис. 1). При добавлении к метанолу гексана наблюдало уменьшение размера клубка. Казалось бы, эти изменения должны различным образом отразиться на кинетике реакции алкоголиза ПВА. Однако как видно из рис. 2 и 3, в обоих случаях как общая скорость реакции, так и начальная константа скорости k_0 увеличиваются, причем в смеси метанол – гексан, несмотря на уменьшение размера клубка, начальная константа скорости реакции имеет большее значение, чем в смеси метанол – CCl_4 (рис. 3).

Таким образом, степень свернутости макромолекулы ПВА не влияет на начальную скорость реакции щелочного алкоголиза ПВА.

В процессе превращения ПВА в ПВС в макромолекуле образуются полярные гидроксильные группы, которые влияют на растворимость полимера в реакционной среде, а следовательно, на размер и форму полимерного клубка. При образовании в макроцепи ~20 мол. % ВС-звеньев как в метаноле, так и в смеси метанол – CCl_4 размер полимерного клубка заметно увеличивается, а в смеси метанол – гексан он уменьшается (рис. 4). Но

сопоставление этих данных с данными рис. 2 свидетельствует о том, что изменение размера клубка с конверсией также не влияет на кинетику процесса.

Анализируя полученные данные, можно заключить, что конформационные эффекты не оказывают заметного влияния на скорость щелочного ал-

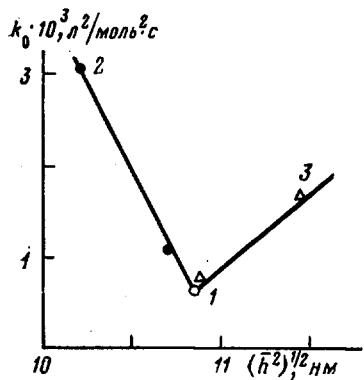


Рис. 3

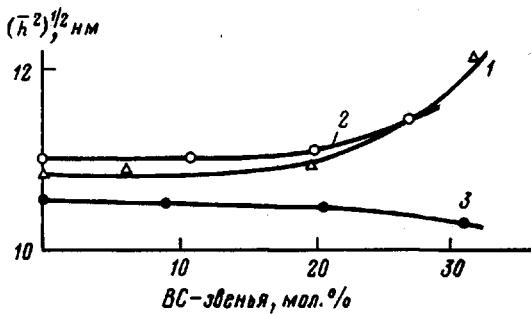


Рис. 4

Рис. 3. Зависимость начальной константы скорости реакции щелочного метанолиза ПВА от размера поливинилацетатного клубка в смесях растворителей:

1 — метанол, 2 — метанол — гексан, 3 — метанол — СCl₄.

Рис. 4. Зависимость размера полимерного клубка (\bar{h}^2)^{1/2} от конверсии:

1 — метанол, 2 — метанол — СCl₄ (75 : 25 вес. %), 3 — метанол — гексан (75 : 25 вес. %)

коголиза ПВА. Вероятно, в изучаемой реакции большое значение имеет природа растворителя. Хотя конформация макромолекулы меняется с изменением структуры растворителя, определяющим фактором в реакции, по-видимому, является степень сольватации макромолекулы растворителем.

Охтинское научно-производственное
объединение «Пластполимер»

Поступила в редакцию
14 I 1980

ЛИТЕРАТУРА

1. R. K. Tubbs, J. Polymer Sci., 1966, 4, A-1, 623.
2. А. Я. Сорокин, В. А. Кузнецова, А. Я. Брайтман, М. Э. Розенберг, В сб. Полимеры на основе винилацетата, под ред. М. Э. Розенберга, ОНПО «Пластполимер», 1978, стр. 84.
3. Н. А. Платэ, А. Д. Литманович, О. В. Ноа, Макромолекулярные реакции, «Химия», 1977, стр. 255.
4. E. Turska, R. Jantos, J. Polymer Sci., C47, 1974, 359.
5. 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.
6. С. Р. Рафиков, В. П. Будтов, Ю. Б. Монаков, Введение в физикохимию растворов полимеров, «Наука», 1978, стр. 325.

УДК 541.64:539.3

О ЗАВИСИМОСТИ КОЭФФИЦИЕНТА γ В УРАВНЕНИИ ДОЛГОВЕЧНОСТИ ОТ СОДЕРЖАНИЯ ПЛАСТИФИКАТОРА

Иванов Ю. М.

Для полимерных волокон (вискозного, капронового) было установлено в работах [1, 2] увеличение коэффициента γ при молекулярной пластификации [3]. Представляло интерес определить вид зависимости коэффициента γ от содержания пластификатора W . С этой целью был использо-