

И. П. Лосев, О. Я. Федотова и Г. Н. Фрейдлин

## Алкоголиз поливинилацетата в присутствии в качестве катализатора поликислот

### Сообщение 1. Изучение скорости реакции

Поливиниловый спирт впервые был получен в 1924 году омылением поливиниловых эфиров [1]. За истекший период времени он нашел самое широкое применение; из него изготавливаются антистатические ремни, шнуры, буксирные канаты, губки, шланги для переработки нефтепродуктов, хирургические нити, клей и т. д.

Поливинилому спирту посвящены многочисленные работы и патенты, предлагающие различные методы его производства. Наиболее интересными из них являются: метод алкоголиза поливинилацетата метанолом в присутствии метилата натрия и гидролиза в этиловом спирте в присутствии серной кислоты; обработка тонкодисперсного поливинилацетата в воде небольшими порциями водного раствора  $\text{HCl}$  20—25% концентрации [2]; нагрев раствора поливинилацетата в метаноле или адетоне с аммиаком в автоклаве [3]; омыление тонкой водной дисперсии поливинилацетата в присутствии  $\text{HCl}$  или  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и хлорной кислоты или ее водорастворимых солей [4]; непрерывный метод щелочного алкоголиза поливиниловых эфиров [5]; нагревание поливинилацетата с метанолом, содержащим 1—6% воды, в присутствии минеральных или сульфоновых кислот в качестве катализатора [6].

Из всех предложенных методов практическое применение получили метод щелочного алкоголиза поливинилацетата в метаноле и серно-кислотный гидролиз.

Каждый из этих методов имеет свои достоинства и недостатки. Процесс алкоголиза поливинилацетата в присутствии щелочей проходит с большой скоростью, при низких температурах, с образованием поливинилового спирта, пригодного к переработке в поливинилбутираль, используемый в производстве высококачественных триплексов. Однако этот процесс требует больших разведений растворов, а также исключает однованную переработку поливинилацетата в ацетали. Кроме того, при алкоголизе наблюдается значительная деструкция цепей [9].

Алкоголиз или омыление в присутствии кислот в этаноле идет с меньшей скоростью, а полученный поливиниловый спирт содержит связанную серную кислоту, что приводит к снижению термостойкости получаемого из него бутирала. Вместе с тем, этот метод позволяет применять более концентрированные растворы поливинилацетата и,

что особенно важно, позволяет осуществить однованную переработку его в ацетали. При алкоголизе поливинилацетата в присутствии серной кислоты деструкция его цепей не была обнаружена [9].

Целью настоящей работы являлось изучение возможности проведения реакции алкоголиза поливинилацетата в поливиниловый спирт с использованием в качестве катализатора поликислот. Ее осуществление позволило бы устранить отмеченные выше недостатки кислотного метода, сохранив его преимущества.

В то время как в ряде статей описано применение поликислот в качестве катализаторов реакций этерификации, гидролиза и алкоголиза [10], применение их в качестве катализатора алкоголиза высокомолекулярных эфиров в литературе не описано.

Исследование проводилось нами в направлении выяснения влияния на скорость процесса температуры, концентрации поливинилацетата и метанола, количества и природы катионита, влаги, характера спирта и изучения кинетики реакции. Все опыты проводились на одной производственной партии поливинилацетатного лака, полученного полимеризацией 100 весовых частей винилацетата в 26 в. ч. метанола, в присутствии в качестве инициатора 0,12 в. ч. к весу мономера перекиси бензоила. Другие концентрации лака получались из исходного 25%-ного лака разбавлением метанолом или отгонкой из него метанола. Содержание мономера, определенное методом бромирования, оказалось равным 1,88%.

Фракционный состав поливинилацетата, полученного высаживанием из 6%-ного метанольного раствора водой, характеризуется данными, приведенными в таблице 1.

Таблица 1

№ фракции	Молекулярный вес	Весовой процент
1	26562	4
2	25312	1,8
3	22500	3,95
4	18540	61,4
5	13437	20,0
6	1080	0,9
потери	—	7,95

Как при полимеризации, так и при разбавлении применялся синтетический 99,7%-ный метиловый спирт. В качестве поликислот применялись катиониты марок КМ, СБС, СДВ-3, МСФ, МСФ-3, РФ, КМД, СМ-12. Катионит марки МСФ-3 использовался из трех разных партий; опыты с другими катионитами ставились только на одной и той же партии.

Некоторые исследованные нами свойства, в соответствии с ГОСТ-ом на ионообменивающие вещества указанных катионитов, приведены в таблице 2.

Опыты по алкоголизу поливинилацетата проводились в установленной в термостат полулитровой круглодонной колбе, снабженной обратным холодильником, мешалкой и термометром. Температура воды в термостате поддерживалась постоянной за счет установки контактного термометра и электронного реле, связанных в цепи с электронагревателем. Во взвешенную колбу заливалась навеска в 50—100 г

Таблица 2

## Характеристика применявшихся катионитов

Марка катионита	Влажность в проц.	Обменная емкость в статических условиях в мг КОН на 1 г катионита	Насыпной вес в г/мл
СДВ-3	15,1	124,6	0,6
РФ	12,1	398,3	0,5
СМ-12	21,3	226; 254	0,42
СБС	18,9	322	0,55
МСФ	17,0	342	0,68
КМ	6,5	623	0,3
КМД	5,6	541,8	0,34
МСФ-3	17,5	293	0,59

поливинилацетатного лака и вводилась навеска катализатора-катионита. По окончании опыта колба с реакционной смесью вновь взвешивалась и определялся процент потерь. Опыты, поставленные с целью изучения кинетики реакции, проводились с навесками лака 150—200 г в однолитровой колбе.

Процент конверсии определялся по количеству образовавшегося в результате реакции метилацетата. Для определения количества последнего по окончании опыта реакционная смесь взвешивалась и отгонялась почти досуха; отгон и остаток взвешивались с целью определения потерь, навеска отгона кипятилась с избытком 0,5 н. NaOH в конической колбе с обратным холодильником в течение часа. После охлаждения избыток щелочи оттитровывался 0,5 н. соляной кислотой в присутствии фенолфталеина. Параллельно ставился холостой опыт. В ряде опытов процент конверсии определялся также по остаточным ацетатным группам в полимере.

Вначале была исследована зависимость скорости реакции алкоголиза поливинилацетата метанолом от температуры и природы катионита. С этой целью проводился алкоголиз 25% метанольного раствора поливинилацетата при температурах 25, 45, 60, и 63°С (температура кипения смеси) в присутствии 10% к весу полимера воздушно-сухих катионитов разных марок. Длительность каждого опыта — 24 часа. Потери не превышали 0,5%. Полученные зависимости представлены в таблице 3, являющейся сводной из 43 опытов.

Из таблицы 3 следует, что наиболее активными катализаторами являются катиониты, содержащие в составе макромолекулы остатки серной кислоты. Каталитический эффект катионитов, содержащих карбоксильные группы и остатки слабой фосфорной кислоты незначителен и практически в расчет приниматься не может. Повышение температуры в обследованном интервале вызывает значительное ускорение реакции. Эту зависимость не удалось проследить в случае катионитов марок КМ, КМД, и РФ, что можно объяснить малой скоростью реакции, абсолютная величина прироста которой меньше ошибки опыта.

Таблица 3

Зависимость скорости реакции алкоголиза поливинилацетата<sup>1</sup> от температуры и природы катионита, применяемого в качестве катализатора

Марка катионита <sup>2</sup>	Ионогенные группы <sup>3</sup>	% конверсии реакции при температуре			
		25° С	45° С	60° С	63° С
МСФ	SO <sub>3</sub> H; OH	3,4	6,2	12,6	14,7
СБС	SO <sub>3</sub> H	2,7	4,02	5,9	11,37
КМД	COOH	2,45	2,5	2,0	1,6
СМ—12	SO <sub>3</sub> H	3,67	6,37	8,9	22,0
КМ	COOH	2,05	1,95	2,0	1,6
РФ	PO <sub>3</sub> H	2,4	1,6	2,7	2,3
СДВ—3	SO <sub>3</sub> H	2,9	3,3	7,6	6,4
МСФ—3	SO <sub>3</sub> H; OH	6,9	10,3	14,0	28,9
без катализатора		1,2	1,3	1,26	1,7

1. Применялся поливинилацетатный лак 25%-ной концентрации; 2. Катионит вводился в количестве 10% от веса полимера [10].

Основываясь на полученных данных, дальнейшие опыты проводились с катионитами марок СМ—12, МСФ, СДВ—3, СБС, МСФ—3 и только в некоторых случаях, для сравнения, ставились опыты с катионитом марки КМ.

Зависимость скорости реакции от концентрации поливинилацетата была изучена проведением опытов с применением лаков концентрации 12,5, 25, 32, 32,5 и 35% при температуре 63°С. Количество катионитов и длительность реакции были такими же, как и в предыдущих опытах. Результаты опытов представлены на рисунке 1. Как

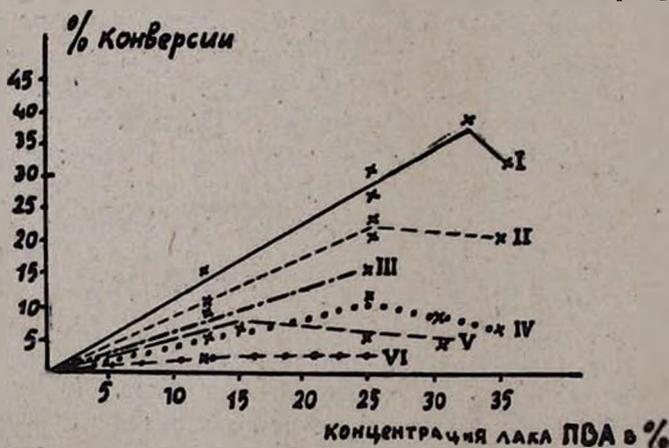


Рис. 1. Зависимость скорости реакции от концентрации поливинилацетатного лака (температура 63°С, длительность реакции 24 часа, количество катионита 10% от веса полимера). Катиониты: I—МСФ-3, II—СМ-12, III—МСФ, IV—СБС, V—СДВ-3, VI—КМ

видно из рисунка, при всех исследованных концентрациях расположение катионитов по каталитической активности в ряду: МСФ—3 > СМ—12 > МСФ > СБС > СДВ—3 > КМ остается неизменным. Некоторое отклонение имеет место для марки СБС при концентрации 12,5%. Для катионитов марок МСФ—3, СМ—12 и СБС на рисунке 1 с достаточной ясностью видны точки максимума. Возрастание скорости реакции с увеличением концентрации поливинилацетата до некоторого предела вытекает непосредственно из закона действия масс. Замедление реакции объясняется значительным уменьшением подвижности водородных ионов с ростом вязкости раствора после точки максимума. Зависимость скорости алкоголиза поливинилацетата метанолом от количества вводимого катионита выявлена проведением опытов на лаках 28,5 и 32%-ной концентрации при температуре 63°C, в течение 24 часов с введением 10, 15, 20, 22,5, 25 и 30% катионита к весу полимера. Полученные данные сведены в таблицу 4.

Таблица 4

Зависимость скорости алкоголиза поливинилацетата метанолом от количества катионита марки МСФ—3, (Т. кип. 63°C, длительность опыта 24 часа)

№ опыта	Кон-во катионита в % к весу полимера	Концентр. поливинилацетатного лака в %	Навеска в г	Израсходовано мл 0,5 н. НСl при титровании		Фактор 0,5 н. соляной кислоты	% метилацетата	% конверсии	Вес реакционной колбы со смесью в %		% потеря опыта	Найдено ацетатн. групп в полимере в %
				холостой пробы	рабочей пробы				до опыта	после опыта		
71	22,4	28,5	5,25	55,4	16,8	0,9443	27,5	80,0	280,55	279,65	0,32	27,4
72	28	28,5	5,4	55,4	11,4	0,9443	28,2	81,1	290,86	289,9	0,31	—
73	25	32	5,8	83,6	25,6	0,9443	35,0	85,0	316,3	315,0	0,42	15
74	25	32	5,26	78,2	85,6	1,054	34,5	84,5	211,2	259,8	0,54	—
82	30	32	2,95	54,9	3,4	0,893	35,4	86,0	253,45	252,0	0,55	12,6
83	40	32	3,1	54,8	23,0	0,893	33,8	83,0	221,35	219,9	0,65	15,8
84	15	32	6,0	56,9	24,4	0,893	21,4	51,7	256,5	255,25	0,49	43,2
85	20	32	3,05	56,9	31,9	0,893	26,3	64,4	241,4	240,0	0,53	—
86	25	32	2,8	56,2	24,2	0,893	33,3	71,3	306,4	305,0	0,46	17,65
87	30	32	3,2	56,2	23,7	0,893	33,5	81,9	277,4	276,1	0,37	20,28
48	10	32	5,6	40,3	11,3	0,881	17,0	41,4	277,45	277,0	0,16	—

Влияние количества воды, содержащейся в реакционной смеси, на скорость реакции было прослежено проведением опытов с введенным разным количеством воды. Результаты представлены в таблице 5.

Как показали проведенные опыты, значительное влияние на скорость алкоголиза оказывает характер применяемого спирта. Скорость реакции при проведении алкоголиза в этаноле в 6 раз меньше, чем при проведении ее в метаноле. Соответствующие данные приведены

Таблица 5

Зависимость скорости алкоголиза поливинилацетата метанолом от количества воды (концентрация лака ПВА—25%, кол-во катионита 10% от веса полимера, температура реакции 63°C, длительность опыта 24 часа).

№№ опытов	Марка катионита	Кол-во введенной воды в г на 100г раствора			Конверсия в %	А н а л и з				Вес колбы с реакцион. смесью в г		Потери в %	
		катионитом	с метанолом	дополнительно		навеска в г	расход 0,5 н. НСl		фактор 0,5 н. НСl	% метилацетата	до опыта		после опыта
							на холостой опыт	на рабоч. опыт					
56	МСФ—3	0,42	0,225	—	33,3	5,32	30	14,6	0,9005	9,68	274,5	274,2	0,11
61	МСФ—3	0,42	0,225	0,5	33,2	5,2	30	14,8	0,9005	9,72	274,15	273,7	0,16
62	МСФ—3	0,42	0,225	3	29,8	5,33	30	16,2	0,9005	6,6	288,45	288,7	0,26
67	МСФ—3	0,42	0,225	10	14,8	5,4	24,7	18,0	0,9443	4,3	293,9	295,2	0,23

Таблица 6

Сравнительные скорости реакции алкоголиза поливинилацетата метанолом и этанолом в присутствии катионита МСФ—3 (длительность—24 часа)

№№ опытов	Концентр. лака в %	Растворитель	% конверсии	Навеска в г	Расход 0,5 н. НСl на титрование в мл		Фактор 0,5 н. НСl	% метилацетата	Вес колбы с реакционной смесью в г		Потери в %	Кол-во катионита МСФ—3 в % к весу полимера	Т. в °С
					холостой пробы	рабочего опыта			до опыта	после опыта			
104	25	Этанол	5	2,9	24,6	23,5	1,0392	1,45	246,7	246,1	0,24	10	63±0,5
105	25	Этанол	5,2	5,55	24,6	22,4	1,0392	1,52	234,65	234,0	0,28	10	63±0,5
56	25	Метанол	33,3	5,32	30	14,6	0,9005	9,68	274,5	274,2	0,11	10	63±0,5

в таблице 6. Такое падение скорости реакции может быть объяснено меньшей величиной диэлектрической постоянной этанола.

Скорость протекания реакции алкоголиза во времени исследована для лаков 25 и 33% концентрации при температурах 39, 50, и 63°. По ходу процесса из реакционной колбы периодически, с помощью вакуума, отбирались пробы в охлаждаемый приемник. Количество прореагировавшего вещества определялось, как это описано выше, по выделившемуся метилацетату. Полученные кинетические кривые для лаков 25 и 33% концентрации при температуре 63° изображены на рисунке 2.



Рис. 2. Кинетические кривые (температура 63° С, катионит МСФ—3,30% к весу полимера). I—лак 25% конц., II—лак 33% конц.

Расчетом было установлено, что процесс алкоголиза поливинилацетата метанолом достаточно хорошо описывается кинетическим уравнением первого порядка, а энергия активации каталитической реакции равна 14,594 кал/г моль.

### Выводы

1. Реакция алкоголиза поливинилацетата в поливиниловый спирт катализируется поликислотами-катионитами.
2. По каталитической активности исследованные катиониты располагаются в ряду МСФ—3 > СМ—12 > МСФ > СБС > СДВ—3 > КМ.
3. Наиболее активными катализаторами являются катиониты, содержащие в составе макромолекулы остатки серной кислоты.
4. Скорость реакции возрастает с увеличением количества катионита МСФ—3 до 25% к весу полимера. Дальнейшее увеличение количества катионита практически не сказывается на скорости реакции.
5. Скорость алкоголиза метанолом больше, чем этанолом в 6 раз.

6. Увеличение содержания воды в реакционной смеси с 0,64 до 3,64% практически не сказывается на скорости реакции, увеличение же выше 3,64% приводит к ее снижению и при содержании 10% влаги скорость реакции уменьшается более чем вдвое.

7. Алкоголиз поливинилацетата метанолом в присутствии катионита МСФ-3 относится к реакции первого порядка с энергией активации 14,594 кал/г моль.

8. Константы скоростей реакций равны: при температуре 39°—0,000144; при 50°—0,00031; при 63°—0,00076.

Ереванский завод „Поливинилацетат“

Поступило 8 VII 1957

Ի. Պ. Լոսև, Օ. Յա. Ֆեդոտսվա և Գ. Ն. Ֆրեյդլին

## ՊՈԼԵՎԻՆԻԼԱՑԵՏԱՏԻ ԱԼԿՈՂՈԼԻԶԸ ՊՈԼԻԹՔՈՆԻՆԵՐԻ՝ ՈՐՊԵՍ ԿԱՏԱԼԻԶԱՏՈՐԻ ՆԵՐԿԱՅՈՒԹՅԱՄԲ

Հաղորդում 1-ին. Ռեակցիայի արագության ուսումնասիրությունը:

Պոլիվինիլալկոհոլն առաջին անգամ ստացվել է պոլիվինիլալին էսթերների օճառացմամբ և լալն գործադրություն է գտել սեխնիկալում: Առաջարկված են նրա ստացման բազմաթիվ եղանակներ, որոնցից գործնական կիրառություն են գտել մեթանոլի միջավայրում պոլիվինիլացետատի հլմնալին ալկոհոլիզը և ծծմբաթթվական հիդրոլիզը:

Ներկա աշխատանքի նպատակն է եղել ուսումնասիրել պոլիվինիլացետատի ալկոհոլիզի ռեակցիան և պոլիվինիլալին սպիրտի ստացումը՝ որպես կատալիզատորներ օգտագործելով պոլիթթուները: Պարզվել է, որ մեր փորձարկած մի շարք պոլիթթուներկատիոնիդներինց ամենից ավելի ակտիվ կատալիզատորներ են այն կատիոնիտները, որոնք իրենց մակրոմոլեկուլի քաղադրության մեջ պարունակում են ծծմբական թթվի մնացորդներ: Ռեակցիայի արագությունը աճում է ՄՍՓ-3 կատալիզատորի քանակությունը պոլիմերի կշռի նկատմամբ մինչև 25% ավելացնելիս: Մեթանոլի միջոցով կատարվող ալկոհոլիզի արագությունը 6 անգամ ավելի մեծ է, քան էթանոլով կատարվողինը: Պարզված են նաև մի շարք այլ մոմենտներ:

### Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Герм. пат., 450, 286, 20 VII 1924 [С. 1928, 1, 445].
2. Канад. пат., 501, 622, 20 VI 1954 [РЖХ, 9, 410 (1956)].
3. Япон. пат., 1893 [С. А., 48, 4882 (1954)].
4. А. пат., 2,668,810, 9 II 1954 [РЖХ, 3, 372 (1956)].
5. Канад. пат., 505,220, 17 VIII 1954 [РЖХ, 6, 378 (1955)].
6. А. пат., 2,513,488.
7. А. Dupre, Brit. Plastics, 249, 89 (1950); О. L. Wheeler, G. L. Ernst, R. N. Crozier, J. Polymer Science, 8, 409 (1952).
8. Ионный обмен. Сб. под ред. К. В. Чмутова, Москва, 1951 г.; И. П. Лосев, Е. Б. Тростянская, Исследование в области хроматографии, Сб., Москва, 1952, стр. 188.
9. Е. Б. Тростянская, И. П. Лосев, А. С. Тевлина, Успехи химии, 2, 69 (1955); Салдадзе, Советские иониты, МХП, Москва, 1955 г.; Гост—5695—53, Ионообменивающие вещества: В. С. Титов, Вестник технической и экономической информации, Москва, 1957 г., стр. 48.