ՀԱՅԿԱԿԱՆ ՔԻՄԻԱԿԱՆ ԱՄՍԱԳԻՐ
АРМЯНСКИЙ ХИМИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ
XX, № 7, 1967

УДК 678.744.422+678.744.531

ПОЛУЧЕНИЕ ПОЛИВИНИЛФОРМАЛЬЭТИЛАЛЯ ИЗ ВОДНОЙ ДИСПЕРСИИ ПОЛИВИНИЛАЦЕТАТА

V. О ДЕСТРУКЦИИ ПОЛИВИНИЛАЦЕТАТА ПРИ ГИДРОЛИЗЕ ЕГО ВОДНОЙ ДИСПЕРСИИ

А. Г. САЯДЯН, Э. Б. САФАРЯН и Ж. А. КАЗАРЯН

В работе показано, что процесс кислотного гидролиза водной дисперсии поливинилацетата сопровождается деструкцией его макромолекул, в результате степень полимеризации гидролизованного полимера оказывается значительно меньше таковой исходного поливинилацетата, причем, чем больше молекулярный вес исходного поливинилацетата, тем глубже протекает деструкция. Подобное явление хорошо наблюдается в случаях, если в реакционной среде не содержится ацетальдегид благодаря применению при гидролизе небольшого количества бисульфита или метабисульфита натрия. Предполагается, что при этом деструкция макромолекул поливинилацетата является следствием отщепления от главной цепи разветвлений, связанных с ней эфирными связями. При наличии в реакционной среде ацетальдегида явление деструкции маскируется побочными реакциями, приводящими к присоединению деструктированных макромолекул, вследствие чего степень полимеризации гидролизованного полимера оказывается большей или мало отличается от исходного поливинилацетата. Одной из таких побочных реакций, вероятно, является межмолекулярное ацеталирование гидролизованного полимера ацетальдегидом.

В литературе имеются противоречивые сведения относительно деструкции поливинилацетата при его омылении. По данным одних авторов омыление поливинилацетата приводит к образованию поливинилового спирта с меньшей степенью полимеризации, чем исходный полимер [1]. По мнению других, степень полимеризации при этом не меняется [2]. Третьи наблюдали увеличение степени полимеризации поливинилацетата после его омыления [3]. Наконец, некоторыми исследователями отмечается как уменьшение, так и увеличение степени полимеризации поливинилацетата при его омылении по сравнению с исходным полимером [4].

До сих пор омыление поливинилацетата проводили в органических растворителях, в щелочной или кислой среде. Между тем, за последние годы широкое распространение получили водные дисперсии поливинилацетата, которые уже находят практическое применение для получения поливинилового спирта и его производных. В связи с этим представляет интерес выяснение поведения поливинилацетата при его гидролизе в водной среде.

В одной из наших работ было указано, что при гидролизе водной дисперсии поливинилацетата, в зависимости от изменения темпе-

ратуры и концентрации кислоты, гидролизат получается от темно-желтого до коричневого цвета [5]. Позднее было установлено, что причиной этого является ацетальдегид, который осмоляется в условиях гидролиза. Для предотвращения этого предлагалось гидролиз вести в присутствии небольшого количества бисульфита или метабисульфита натрия [6]. В последующих работах, изучая свойства поливинилформальэтилаля, полученного из одной и той же водной дисперсии поливинилацетата, но гидролизованного при различных условиях, замечались большие расхождения в вязкостях [7]. Наиболее вероятной причиной этого, на первый взгляд неожиданного явления, могло быть различие в молекулярных весах исходного поливинилового спирта. В этом случае следовало допустить, что условия гидролиза водной дисперсии поливинилацетата как-то влияют на молекулярный вес поливинилового спирта. Для проверки этого суждения, было проведено несколько опытов следующего характера. Приготовлялось несколько партий водной дисперсии поливинилацетата путем эмульсионной полимеризации винилацетата с тем, чтобы получить полимеры с различными молекулярными весами: последние определялись вискозиметрическим методом с помощью уточненной формулы [8]:

$$[\eta] = 8{,}91 \cdot 10^{-3} \cdot p^{0{,}62}.$$

Каждый образец водной дисперсии поливинилацетата после разбавления водой (до содержания 15% полимера) подвергался гидролизу: а) при температуре 85° в присутствии 1,5% HCl и 0,3% бисульфита натрия, и б) в отсутствии бисульфита натрия. Молекулярные веса полученных поливиниловых спиртов определялись по формуле [9]:

$$[\eta] = 5{,}19 \cdot 10^{-4} \cdot M^{0{,}67} \quad \text{при } 30°\text{C}.$$

Результаты этих опытов приведены в таблице 1.

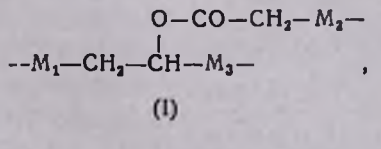
Таблица 1

Степень полимеризации исходного поливинилацетата	Степень полимеризации поливинилового спирта	
	в присутствии бисульфита натрия	в отсутствии бисульфита натрия
314	272	508
372	306	397
692	475	696
750	520	751
1350	670	1250

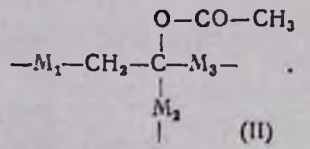
Из приведенных данных видно, что в случае применения при гидролизе бисульфита натрия степень полимеризации поливинилового спирта значительно меньше исходного поливинилацетата, что говорит об имевшей место деструкции макромолекул поливинилацетата. При этом наблюдается возрастание глубины деструкции по мере увеличе-

ния молекулярного веса исходного полимера. Между тем, в случае отсутствия бисульфита натрия наблюдается иная картина. При относительно малых степенях полимеризации исходного поливинилацетата степень полимеризации поливинилового спирта возрастает, при средних ее значениях она как-бы не меняется, а при более высоких значениях замечается даже некоторое уменьшение степени полимеризации поливинилового спирта. Эти данные говорят о том, что во втором случае, наряду с деструкцией макромолекул поливинилацетата имеют место и другие реакции, которые приводят к присоединению отдельных макромолекул и тем самым маскируют истинную картину деструкции. Выяснение причин, вызывающих изменения молекулярного веса поливинилацетата при его гидролизе, представляет не только теоретический, но и практический интерес, т. к. одной из характеристик поливинилового спирта и его производных является их вязкость.

Еще ранние исследователи деструкцию поливинилацетата связывали со строением его макромолекул [1]. Однако, ясность в этот вопрос была внесена в последние годы. Достаточно убедительно показано, что при полимеризации винилацетата линейный рост цепи полимера имеет место лишь в начальный период полимеризации. Дальнейший рост цепи происходит в основном вследствие передачи цепи через мономер, приводящей к образованию разветвленного полимера [10]. Другие исследователи, более обстоятельно изучившие этот вопрос, подтверждают вышеизложенные высказывания и указывают на два возможных варианта передачи цепи, приводящих к образованию разветвленных полимеров двух типов, строение которых может быть представлено в следующем виде:



(I)



(II)

Авторы утверждают, что в поливинилацетате содержатся разветвленные макромолекулы, как I так и II строения, а также линейного строения (преимущественно, низкого молекулярного веса). Соотношение макромолекул этих строений в полимере зависит от метода и условий полимеризации винилацетата [4а]. Несомненно, что при омылении деструкции подвергаются макромолекулы I строения вследствие наличия в них эфирной связи и, так как поливинилацетат всегда содержит макромолекулы указанного строения, то при гидролизе следует ожидать уменьшения среднего молекулярного веса полимера. Однако, как указывалось выше, в отдельных случаях (обычно при кислотном омылении) наблюдается увеличение среднего молекулярного веса полимера. Были сделаны попытки объяснить причины, вызывающие это явление; при этом все исследователи единодушны в том, что при кислотном омылении имеют место побочные реакции,

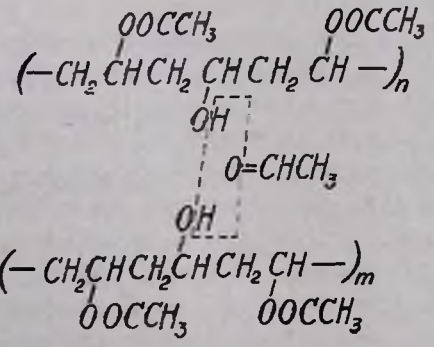
которые приводят к присоединению макромолекул полимера, однако характер этих реакций остается неразгаданным. Так, высказывается предположение [3], что на конце молекул поливинилового спирта имеются карбонильные группы, которые в кислотной среде образуют с другой молекулой полимера как бы внутренние ацетали. Однако, это предположение отвергается на том основании, что всякие попытки обнаружить в гидролизованном полимере альдегидные группы оказались безуспешными [11]. Другие исследователи допускают наличие в цепи полимера небольшого количества кето-групп, которые с другой молекулой поливинилового спирта образуют внутренние кето-спирты [12]. Но и это предположение отвергается [4б]. Позднее весьма убедительно показано наличие карбонильных групп в гидролизованном поливинилацетате; так, в одной работе говорится, что в дистиллате щелочного раствора поливинилового спирта обнаруживается значительное количество альдегида и что скорость образования альдегида прямо пропорциональна содержанию карбонильных групп в поливиниловом спирте [13]. Другому исследователю удалось количественно определить карбонильные группы в поливиниловом спирте. При этом приводятся следующие данные: на одну молекулу полимера приходится одна карбонильная группа в случае, если полимеризация винилацетата проводилась в массе с добавкой ацетальдегида, и 0,7 молей в случае, если полимеризация проводилась без добавки альдегида [14]. В поливинилацетате, полученном эмульсионной полимеризацией винилацетата в щелочной среде, следовало также ожидать значительного количества карбонильных групп, так как в этой среде при полимеризации имеется значительное количество альдегида вследствие частичного гидролиза винилацетата. Наши исследования показали, что поливиниловый спирт, полученный кислотным гидролизом водной дисперсии поливинилацетата, действительно, имеет карбонильные группы, содержание которых в полимере зависит от условий гидролиза. Подвергая гидролизу одну и ту же водную дисперсию поливинилацетата в отсутствии и в присутствии бисульфита натрия, в полученном поливиниловом спирте в первом случае было обнаружено 0,75% (весовых) ацетальдегида, а во втором около 0,3%. Полимер после осаждения из водной дисперсии ацетоном тщательно промывался чистым спиртом, высушивался и подвергался разложению двадцатипроцентной серной кислотой, и в полученном при этом отгоне определялся альдегид как химическим, так и полярографическим методом. К сожалению, мы не могли сопоставить эти данные с данными цитированной выше работы, так как в ней не приводится средний молекулярный вес полимера, что дало бы возможность определить весовое содержание карбонильных групп в полимере. Как видно из приведенных данных, содержание альдегидной группы в поливиниловом спирте в случае отсутствия бисульфита натрия при гидролизе значительно больше. Между тем, следовало ожидать одинаковое количество карбонильных групп в обоих опытах,

т. к. в том и в другом случае исходный поливинилацетат был один и тот же. Поэтому есть основание допустить, что при наличии в реакционной среде свободного альдегида, при гидролизе имеет место присоединение последнего к полимеру.

Судя по данным собственных исследований, а также рассматривая эксперименты предшествующих исследователей по кислотному омылению поливинилацетата, мы склонны думать, что причиной, вызывающей увеличение молекулярного веса полимера, является свободный ацетальдегид, содержащийся в реакционной среде.

Добавление при гидролизе 0,3% бисульфита натрия оказывается вполне достаточным для полного связывания свободного альдегида, т. к. по нашему определению содержание последнего в реакционной среде не превышает 0,1%. Для полной убедительности нами был поставлен контрольный опыт следующего характера: поливинилацетат известного молекулярного веса, полученный путем эмульсионной полимеризации, после тщательной промывки и сушки подвергался алкоголизу в чистом спирте в присутствии 2% HCl. Из двух параллельных опытов в первый добавлено 0,2% ацетальдегида, считая на количество раствора. По окончании алкоголиза поливиниловые спирты выделялись и определялись их молекулярные веса. Получены следующие данные: степень полимеризации исходного полимера 631, степень полимеризации гидролизованного полимера без добавки ацетальдегида 540 и степень полимеризации гидролизованного полимера в присутствии альдегида 1360.

Полученные данные не вызывают сомнения в том, что ацетальдегид, содержащийся в реакционной среде, способствует увеличению молекулярного веса полимера при кислотном гидролизе и алкоголизе. Напрашивается вопрос, какая побочная реакция может иметь место при этом? Думается, что наиболее вероятной реакцией, приводящей к увеличению молекулярного веса полимера, по-видимому, является реакция межмолекулярного ацеталирования.



Очевидно, такая реакция может иметь место в начальный период гидролиза, когда в макромолекуле полимера появляются изолированые гидроксильные группы. В этом случае следовало ожидать наибольшего прироста молекулярного веса полимера в начале гидролиза с

последующим уменьшением его в конце процесса. Между тем, в отсутствии ацетальдегида уменьшение молекулярного веса полимера должно наблюдаться с начала до конца процесса. Графически это можно представить в следующем виде (см. рис.):

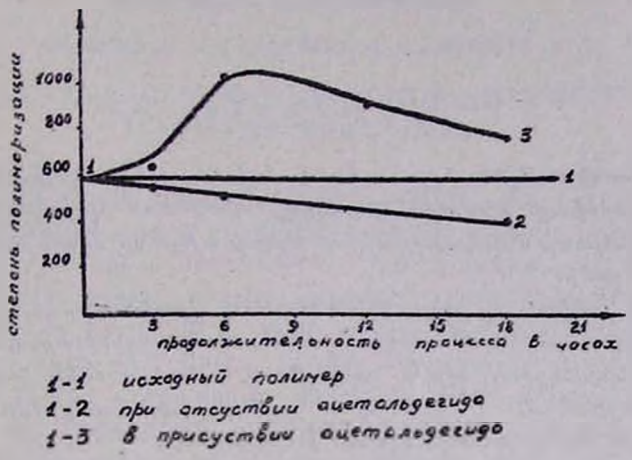


Рис.

Для проверки правильности этого предположения были проведены следующие опыты. Одну и ту же водную дисперсию поливинилацетата подвергали гидролизу — в одном случае в отсутствии, в другом — в присутствии бисульфита натрия. Через 3, 6, 12, 18 часов брались пробы и путем осаждения выделялись полимеры. При этом первые образцы рассматривались как поливинилацетат (слабо гидролизованный), а последние — как поливиниловый спирт. После очистки полимеров (промывки и сушки) определялись их молекулярные веса. Результаты этих опытов приведены в таблице 2.

Таблица 2

Степень полимеризации								
исходного полимера	в отсутствии ацетальдегида				в присутствии ацетальдегида			
	через 3 ч.	через 6 ч.	через 12 ч.	через 18 ч.	через 3 ч.	через 6 ч.	через 12 ч.	через 18 ч.
583	562	525	—	400	605	1030	905	752

Полученные данные согласуются с высказанными выше предположениями. В пользу такого предположения говорит также наблюдавшийся прирост альдегидных групп в поливиниловом спирте в случае, если гидролиз проводится в отсутствии бисульфита натрия.

Таким образом, можно считать вероятным межмолекулярное ацеталирование частично гидролизованного поливинилацета в присутствии небольшого количества ацетальдегида, приводящее к увеличению молекулярного веса полимера.

Ереванский политехнический
институт

Поступило 7 II 1966

ՊՈԼԻՎԻՆԻԼՖՈՐՄԱԼԵԹԻԼԱԼԻ ՍՏԱՑՈՒՄ՝ ՊՈԼԻՎԻՆԻԼԱՑԵՏԱՏԻ ՋՐԱՅԻՆ ԴԻՍՊԵՐՍԻԱՅԻՑ

ՊՈԼԻՎԻՆԻԼԱՑԵՏԱՏԻ ԴԵՍՏՐՈՒԿՑԻԱՆ ՆՐԱ ՋՐԱՅԻՆ ԴԻՍՊԵՐՍԻԱՅԻ ՀԻԴՐՈԼԻԶԻ ՊՐՈՑԵՍՈՒՄ

Հ. Դ. ՍԱՅԱԴՅԱՆ, Է. Բ. ՍԱՖԱՐՅԱՆ և Ժ. Ա. ՂԱԶԱՐՅԱՆ

Ամփոփում

Ուսումնասիրության նպատակն է եղել պարզել պոլիվինիլացետատի ջրային դիսպերսիայի թթվային հիդրոլիզի պրոցեսում գոյացող հիդրոլիզված պոլիվինիլացետատի մոլեկուլային կշռի փոփոխությունը սկզբնական պոլիմերի համեմատությամբ։

Ցույց է տրված, որ պոլիվինիլացետատի ջրային դիսպերսիայի թթվային հիդրոլիզի պրոցեսում տեղի է ունենում պոլիվինիլացետատի մակրոմոլեկուլի դեստրուկցիա, որը և հանգեցնում է մոլեկուլային կշռի նվազման. ընդ որում, որքան մեծ է սկզբնական պոլիվինիլացետատի մոլեկուլային կշիռը, այնքան մեծ է դեստրուկցիայի խորությունը։

Նման երևույթ նկատվում է այն դեպքում, երբ ռեակցիոն խառնուրդին ավելացվում է նատրիումի բիսուլֆիտ կամ նատրիումի մետաբիսուլֆիտ, որոնք բացառում են ացետալդեհիդի առկայությունը հիդրոլիզատում։ Փորձերը ցույց են տվել, որ ռեակցիոն խառնուրդում ացետալդեհիդի ներկայությունը պատճառ է դառնում կողմնակի ռեակցիաների, որոնցից մեկը, հավանաբար, հանդիսանում է մասնակի հիդրոլիզված պոլիմերի միջմոլեկուլային ացետալացումը, որոնք և հանգեցում են պոլիմերի մոլեկուլային կշռի աճին։

ЛИТЕРАТУРА

1. *W. H. McDowell, W. O. Kenyon*, J. Am. Chem. Soc. 62, 415 (1940).
2. *В. В. Коршак, В. А. Замятина*, Изв. АН СССР, ОХН, 1846, 106.
3. *C. S. Marvel, G, E. Jnskeep*, J. Am. Chem. Soc. 65, 1710 (1943).
4a. *O. L. Whuler, S. L. Ernst, R. N. Crozler*, J. Pol. Sci 8, 409, (1952); б. *O. L. Whuler, E. Lavin, R. N. Crozler*, J. Pol. Sci. 9, 157 (1952).
5. *А. Г. Саядян, Ш. П. Канканян, К. С. Кочарян, А. А. Айвазян*, „Научно-технический сборник" ГНТК АрмССР, серия хим. и хим. техн. 4, 3 (1962).
6. *А. Г. Саядян*, Авт. свид. № 171561 18. I. (1963), Бюллетень № 11 (1965).
7. *А. Г. Саядян, К. С. Кочарян, А. Г. Азизян, Ж. А. Казарян*, Изв. АН АрмССР, ХН 17, 699 (1964).
8. *V. V. Varadanian*, J. Pol. Sci. 19, 477 (1956).
9. *R. H. Wagner*, J. Pol. Sci. 2, 21 (1942).
10. *R. Jnoun, J. Sakurada*, [C. A. 46, 4849 (1952)].
11. *С. Н. Ушаков*, „Поливиниловый спирт и его производные", т. 1. Изд. АН СССР, Москва—Ленинград, 1960 г., стр. 251.
12. *R. T. Clarkc, E. R. Blout*, J. Pol. Sci. 5. 419 (1946).
13. *Makoto Shiraishi*, [C A. 54, 2804 (1960)].
14. *Kiyokazu Jmai, Vuziro Kazusa*, [C. A. 54, 2805 (1960)].