

УДК 542.938+678.744.422

ПОЛУЧЕНИЕ ПОЛИВИНИЛОВОГО СПИРТА

II. ГИДРОЛИЗ ПОЛИВИНИЛАЦЕТАТА В СРЕДЕ АЦЕТОНА И *трет*-БУТИЛОВОГО СПИРТА В ПРИСУТСТВИИ КИСЛОТНОГО КАТАЛИЗАТОРА

А. Е. АКОПЯН, Р. Х. БОСТАНДЖЯН, К. Л. ХУДОЯН
 и Э. С. МИДЖИФЕРДЖЯН

Изучена реакция кислотного гидролиза поливинилацетата в среде ацетона и *трет*-бутилового спирта. Исследовано влияние концентрации поливинилацетата, растворителя, катализатора и воды на скорость и глубину гидролиза и качество получаемого поливинилового спирта. Изучена кинетика гидролиза поливинилацетата, определена энергия активации реакции в названных растворителях.

В предыдущем сообщении [1] приведены результаты исследования полимеризации винилацетата в среде ацетона и *трет*-бутилового спирта с получением соответствующих растворов поливинилацетата.

Настоящая работа посвящена изучению процесса кислотного гидролиза поливинилацетатных растворов, полученных при полимеризации в тех же растворителях. В качестве катализаторов гидролиза испытывались серная и соляная кислоты, а также перхлорат натрия в смеси с серной кислотой. Наиболее подходящим катализатором оказалась серная кислота, которая позволяет проводить процесс с удовлетворительной скоростью и получать поливиниловый спирт белого цвета.

Проведение кислотного гидролиза поливинилацетата в указанных растворителях выгодно отличается тем, что образуется порошкообразный поливиниловый спирт, который легко отмывается и сушится. Кроме того, образовавшаяся при реакции уксусная кислота легко выделяется из маточного раствора, в то время как использование метанола в качестве растворителя приводит к образованию метилацетата, регенерация из которого уксусной кислоты и метанола требует сложной аппаратуры и связана с расходом вспомогательных материалов.

Экспериментальная часть

В реакции гидролиза поливинилацетата в среде ацетона концентрация катализатора (H_2SO_4) изменялась от 1,45 до 2,70% при постоянном содержании остальных компонентов системы: поливинилацетата — 19,1, ацетона — 65,1, H_2O — 15,8%, а в случае гидролиза в среде *трет*-бутилового спирта варьировалась в пределах от 1,10 до 2,85%; концентрации поливинилацетата, *трет*-бутилового спирта и

воды при этом составляли 18,1, 66,0 и 13,0%, соответственно. Проводились также опыты с использованием перхлората натрия в качестве активатора.

Гидролиз в среде ацетона проводился при 56—58°, а в среде *трет*-бутилового спирта при 70—73°.

Результаты этих опытов приведены на рисунке 1.

Изменение содержания H_2SO_4 в указанных пределах приводит к сокращению продолжительности гидролиза в ацетоне от 23,5 до 13,5 часов (в 1,74 раза), а в *трет*-бутиловом спирте от 18 до 10 часов (в 1,8 раза).

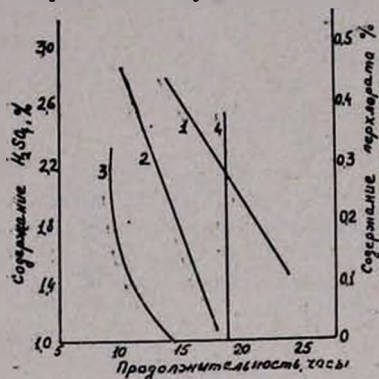


Рис. 1. Зависимость скорости гидролиза от концентрации H_2SO_4 и перхлората натрия в реакционной смеси. Влияние H_2SO_4 : 1 — в ацетоне; 2 — в *трет*-бутиловом спирте. Влияние перхлората при 1,84% H_2SO_4 : 3 — в *трет*-бутиловом спирте; 4 — в ацетоне.

Наличие перхлората натрия в случае проведения гидролиза в ацетоне не оказывает никакого действия, а при гидролизе в среде *трет*-бутилового спирта увеличивает каталитическую активность H_2SO_4 . Так, добавление 0,3% перхлората натрия сокращает продолжительность гидролиза от 13 до 9 часов.

Сравнение данных по влиянию перхлората натрия на гидролиз поливинилацетата в среде ацетона и *трет*-бутилового спирта с данными, полученными ранее нами [2] и другими авторами [3] по влиянию того же вещества на ту же реакцию в водной и водно-метанольной средах, показывает, что действие перхлората натрия на каталитическую активность H_2SO_4 в значительной степени зависит от природы растворителя. Активизирующее влияние перхлората натрия на H_2SO_4 в реакции гидролиза поливинилацетата падает в ряду растворителей: вода > водно-метанольная смесь > *трет*-бутиловый спирт > ацетон.

При гидролизе поливинилацетата в той или иной среде протоны кислоты с молекулой воды образуют ионы гидроксония. В результате сольватации молекул полярного растворителя вокруг этих ионов происходит их стабилизация за счет потери внутренней энергии.

Энергия сольватации в значительной степени изменяется в зависимости от природы растворителя, поскольку сольватация заряженных частиц может происходить как за счет электростатических сил, так и за счет водородных связей [4]. Добавление небольших количеств перхлората натрия приводит, в результате изменения межионного притяжения, к разрушению сольватных оболочек вокруг ионов оксония и восстановлению их активности, причем, активизирующее влияние перхлората зависит от энергии сольватации молекул раство-

рителя. Исключение составляет ацетон, в среде которого, очевидно, сольватация не происходит, либо происходит в незначительной степени.

Изменение исходного содержания воды в реакционной смеси в пределах от 7,2 до 19% заметного влияния на глубину реакции не оказывает, но несколько уменьшает ее скорость (в 1,25—1,3 раза рис. 2) и значительно улучшает цвет получаемого поливинилового спирта. При исходном содержании в реакционной смеси 19% воды получается светлокремовый поливиниловый спирт; с уменьшением содержания H_2O цвет поливинилового спирта темнеет и при исходном содержании воды 7,2% поливиниловый спирт получается коричневого цвета.

В реакции гидролиза поливинилацетата в среде *трет*-бутилового спирта исходное содержание воды изменялось в пределах от 7,4 до 16,3% при постоянной концентрации остальных компонентов системы: поливинилацетата — 18—19%, *трет*-бутилового спирта — 64—66% и H_2SO_4 — 1,84—2%. Увеличение содержания воды в указанных пределах, как и в случае ацетона, заметного влияния на глубину реакции не оказывает, однако приводит к увеличению скорости реакции и улучшению цветовых показателей полимера.

Изучалась также зависимость процесса гидролиза от соотношения поливинилацетат:растворитель (табл. 1). Соотношение поливинилацетат:ацетон в реакционной смеси изменялось от 14,5:72 до 27,2:61,2% при постоянной концентрации катализатора и воды: 1,8—1,9 и 10—12% соответственно, а соотношение поливинилацетат:*трет*-бутиловый спирт — от 16:75 до 23:60, при концентрациях воды — 10—11, и серной кислоты 1,86—1,9%.

Если при соотношении поливинилацетат:ацетон 14,5:72 получается белый порошок поливинилового спирта, то при соотношении 27,2:61,2 цвет полимера становится коричневым и порошок не удается отделить от маточника. При увеличении соотношения поливинилацетат:*трет*-бутиловый спирт, цвет получаемого поливинилового спирта изменяется мало, а консистенция значительно — от мелкого порошка переходит к крупным зернам.

Кинетика гидролиза поливинилацетата при 58, 55, 48 и 43° (в ацетоне) и 70, 65, 60 и 55° (в *трет*-бутиловом спирте) изучалась изменением концентрации уксусной кислоты в реакционной смеси в ходе

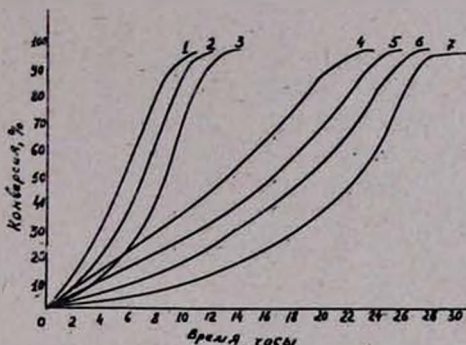


Рис. 2: Зависимость скорости гидролиза от исходного содержания воды в реакционной смеси. В *трет*-бутиловом спирте при $t=70^\circ$, содержание H_2O : 1 — 7,4; 2 — 11,5; 3 — 16,3%. В ацетоне при $t=58^\circ$, содержание H_2O : 4 — 9; 5 — 11; 6 — 13 и 7 — 16,5%.

Таблица 1

Зависимость реакции гидролиза поливинилацетата от соотношения
поливинилацетат:растворитель

Соотношение поливинилацетат: растворитель	Продолжи- тельность, часы	Содержание ацетатных групп, %	Поливиниловый спирт	
			цвет	консистенция

В а ц е т о н е

14,5:72	23	2,7	Белый	Мелкий порошок
19,1:65	21	3,5	Кремовый	Мелкий порошок
21,1:62	23	6,2	Желтоватый	Липкая масса
27,2:61,6	25	—	Коричневый	Порошок не выделился

В трет-бутиловом спирте

16:75	15,5	2,3	Белый	Мелкий порошок
18:70	14,0	2,9	Белый	Мелкий порошок
20:67	16,5	3,8	Белый	Крупный порошок
23:60	14,5	5,0	Кремовый	Зерна

процесса (рис. 3). Константы скорости реакции рассчитаны по кинетическому уравнению второго порядка:

$$K = \frac{2,303}{t(a-b)} \cdot \lg \frac{(a-x)(b-x)}{(a-b)^2} \cdot \frac{b}{a},$$

где: t — время от начала реакции, мин.; a — исходное содержание воды, моль/л; x — содержание образовавшейся уксусной кислоты в момент t , моль/л.

Гидролиз в начале процесса протекает с постоянной скоростью, при достижении концентрации уксусной кислоты в реакционной смеси 3—4% скорость реакции начинает расти и к концу процесса константа скорости реакции увеличивается в 1,5—2 раза. Таким образом, гидролиз поливинилацетата является автокаталитическим процессом; скорость по ходу реакции возрастает вследствие увеличения концентрации уксусной кислоты.

Средние значения констант скорости реакции при разных температурах приведены в таблице 2.

По полученным значениям температурных коэффициентов скоростей реакции рассчитана энергия активации реакции гидролиза поливинилацетата, равна в среде ацетона и трет-бутилового спирта 9320 и 15800 кал/моль, соответственно. Такая разница в энергиях активации гидролиза в среде ацетона и трет-бутилового спирта объясняется различной полярностью растворителей [5] (21,3 и 12,3 соответ-

ственно). При уменьшении полярности растворителя энергия активации реакции гидролиза поливинилацетата увеличивается.

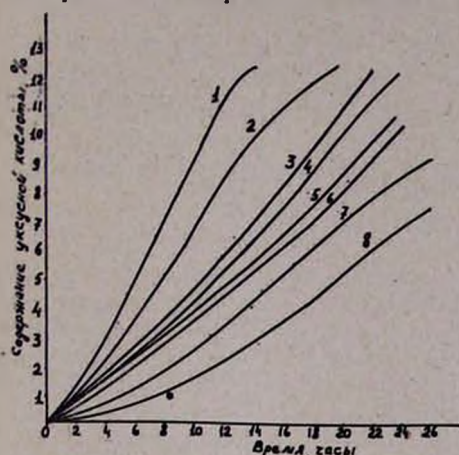


Рис. 3. Кинетические кривые гидролиза поливинилацетата. В *трет*-бутиловом спирте, температура: 1 — 70; 2 — 65; 3 — 60; 5 — 55°. В ацетоне, температура: 4 — 58; 6 — 53; 7 — 48; 8 — 43°.

Таблица 2

Константы скорости гидролиза поливинилацетата в ацетоне и *трет*-бутиловом спирте

Температура, °C	$K_{\text{ср}} \cdot 10^3$, моль/л·мин	$\gamma = \frac{K_t + 10}{K_t}$
-----------------	--	---------------------------------

В а ц е т о н е

58	0,161	1,55
53	0,118	1,60
48	0,104	—
43	0,073	—

В *трет*-бутиловом спирте

70	0,374	2,08
65	0,313	2,00
60	0,179	—
55	0,157	—

Ереванский отдел научно-исследовательского института полимеризационных пластмасс

Поступило 19 IX 1967

ՊՈԼԻՎԻՆԻԼԱՅԻՆ ՍՊԻՐՏԻ ՍՏԱՅՈՒՄ

II. ՊՈԼԻՎԻՆԻԼԱՅԻՆԻ ՀԻՐՐՈՐԴ ԱՅԵՏՈՆԻ ԵՎ ԵՐՐՈՐԴԱՅԻՆ ԲՈՒՏԻԼԱՅԻՆ ՍՊԻՐՏԻ ՄԻՋԱՎԱՅՐՈՒՄ, ԹԵՎԱՅԻՆ ԿԱՏԱԼԻԶԱՏՈՐԻ ՆԵՐԿԱՅՈՒԹՅԱՄ

2. Ե. ՀԱՎՈՐՅԱՆ, Բ. Խ. ԲՈՍՏԱՆԺՅԱՆ, Կ. Լ. ԽՈՒՐՈՅԱՆ ԵՎ Է. Ս. ՄԻՋԻՖԵՐԺՅԱՆ

Ա Մ Ֆ Ո Փ Ն Ն Ո Ւ Մ

Ուսումնասիրված է պոլիվինիլացետատի թթվային հիդրոլիզը ացետոնի և երրորդային բուտիլային սպիրտի միջավայրում: Հետազոտված է պոլիվինիլացետատի լուծիչի, կատալիզատորի և ջրի կոնցենտրացիայի ազդեցությունը ռեակցիայի արագության, կոնվերսիայի և ստացված պոլիվինիլային սպիրտի որակի վրա:

Ուսումնասիրված է պոլիվինիլացետատի հիդրոլիզի կինետիկան. որոշված է ռեակցիայի ակտիվացման էներգիան նշված լուծիչներում:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. А. Е. Акопян, Р. Х. Бостанджян, К. Л. Худоян, Э. С. Миджиферджян, Арм. хим. ж. 21, 877 (1968).
 2. А. Е. Акопян, Р. Х. Бостанджян, Научно-техн. сб. ГНТХ, Химия и техн. технология, 2, 21 (1961) г. Ереван, ЖПХ, 36, 1085 (1963).
 3. E. Bergmelster, W. Cruber, F. Hechmalter, Пат. США 2.668.810, 9.2 1954; [С. А., 48, 8591 (1954)].
 4. Б. Чубар, „Механизмы органических реакций“, ИЛ, Москва, 1963.
 5. К. Лейдлер, „Кинетика органических реакций“, „Мир“, Москва, 1966, стр. 221.
- Армянский химический журнал, XXI, 10—5