

ПОЛИМЕРАНАЛОГИЧНЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ СОПОЛИМЕРА ВИНИЛАЦЕТАТ-ДИАЛЛИЛЦИАНАМИД

II. ГИДРОЛИЗ ВОДНОЙ ДИСПЕРСИИ СОПОЛИМЕРА ВИНИЛАЦЕТАТ-ДИАЛЛИЛЦИАНАМИД В КИСЛОЙ СРЕДЕ

Э. Б. САФАРЯН, Г. П. ОГАНЕСЯН и А. Г. САЯДЯН

Ереванский политехнический институт им. К. Маркса

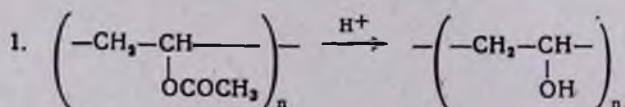
Поступило 18 III 1974

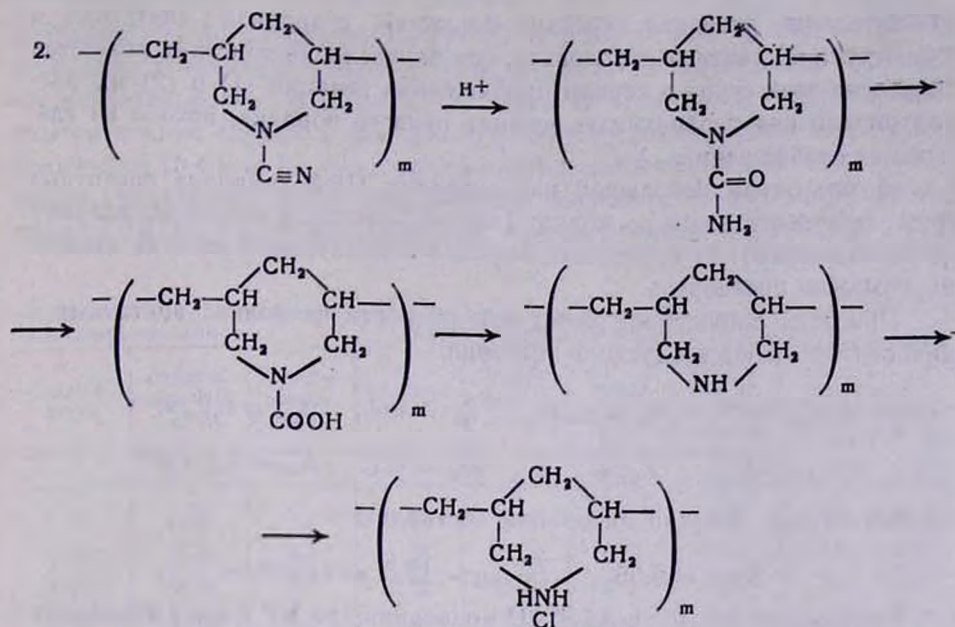
Изучен гидролиз в водной дисперсии сополимера ВА-ДАЦ, полученного эмульсионной полимеризацией ВА и ДАЦ. Показано, что образовавшийся при этом модифицированный поливиниловый спирт, содержащий в полимерной цепи 7—20 вес. % пиперидиновых колец, по своим физико-механическим показателям превосходит обычный поливиниловый спирт (ПВС).

На примере гомополимеров винилацетата (ВА) и диаллилцианамиды (ДАЦ) в идентичных условиях определены константы относительной скорости гидролиза ацетатных и цианогрупп, а также рассчитаны энергии активации.

Рис. 4, табл. I, библиограф. ссылки 4.

Ранее нами было показано, что сополимер ВА-ДАЦ в спиртовой среде в присутствии каталитических количеств кислоты превращается в модифицированный поливиниловый спирт (МПВС), содержащий в полимерной цепи пиперидиновые звенья [1]. С практической точки зрения гидролиз водной дисперсии сополимера ВА-ДАЦ, полученного непосредственно эмульсионной сополимеризацией мономеров, представляется более перспективным, т. к. в этом случае отпадает необходимость выделения сополимера, исключается применение спирта [2]. Возможность получения доброкачественного поливинилового спирта (ПВС) кислотным гидролизом водной дисперсии поливинилацетата (ПВА) в присутствии небольшого количества бисульфита натрия была показана ранее [3]. Однако гидролиз сополимера ВА-ДАЦ в водной среде в присутствии кислоты представляется более сложным процессом, чем гидролиз ПВА. При исключении возможных побочных реакций в этом процессе должны иметь место следующие превращения:





Учитывая сложность гидролиза сополимера, мы в идентичных условиях изучили гидролиз гомополимеров ВА и ДАЦ. Концентрация ПВА в реакционной среде составляла 10, а полидиаллилцианамида (ПДАЦ) 1 вес. % (эти концентрации соответствовали их среднему соотношению в исследуемом сополимере).

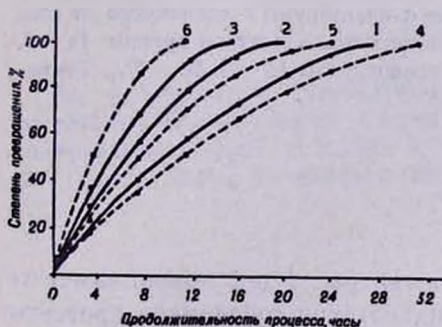


Рис. 1. Зависимость степени превращения ацетатных и цианогрупп от температуры. ПВА: 1 — 70, 2 — 80, 3 — 90, ПДАЦ: 4 — 70, 5 — 80, 6 — 90°. Концентрация HCl 2%.

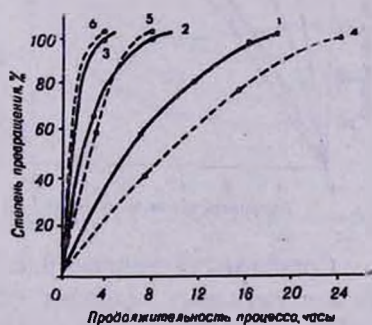


Рис. 2. Зависимость степени превращения ацетатных и цианогрупп от концентрации кислоты. ПВА: 1 — 2, 2 — 5, 3 — 10; ПДАЦ: 4 — 2, 5 — 5, 6 — 10%. Температура 80°.

Изучалось влияние температуры и концентрации кислоты (HCl) на скорость гидролиза ацетатных и цианогрупп. Результаты приведены на рис. 1 и 2. Судя по полученным данным, температура и концентрация кислоты влияют на скорость гидролиза цианогрупп в большей степени, чем на скорость гидролиза ацетатных групп. Так как нас интересовали

относительные значения констант скоростей гидролиза ацетатных и цианогрупп в идентичных условиях, при определении констант скоростей гидролиза этих групп в первом приближении реакции (1) и (2) мы рассматривали как необратимые реакции первого порядка, исходя из следующих соображений:

а) благодаря небольшой концентрации ПВА гидролиз ацетатных групп протекает почти до конца (мы пользовались участком, далеким от равновесного); б) вследствие большой концентрации воды ее изменением можно пренебречь.

При этих допущениях константы скорости гидролиза ацетатных и цианогрупп имеют следующие значения:

$$K_{\text{ПВА}} \cdot 10^{-5}, \quad K_{70} = 2,90, \quad K_{80} = 4,45, \quad K_{90} = 6,2 \text{ см}^{-1}$$

$$K_{\text{ПДАЦ}} \cdot 10^{-5}, \quad K_{70} = 2,35, \quad K_{80} = 4,1, \quad K_{90} = 7,2 \text{ см}^{-1}$$

соответственно, энергии активации составляют:

$$E_{\text{ПВА}} = 9,35, \quad E_{\text{ПДАЦ}} = 13,5 \text{ ккал/моль.}$$

Гидролиз сополимера ВА-ДАЦ проводили при 80° и двух концентрациях HCl (2 и 5 вес. %). Концентрация сополимера в дисперсии составляла 12 вес. %. Результаты этих опытов приведены на рис. 3.

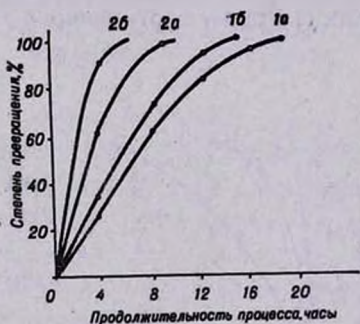


Рис. 3. Зависимость степени превращения ацетатных и цианогрупп в сополимере от концентрации кислоты. Ацетатные группы: 1а — 2, 2а — 5; цианогруппы 1б — 2, 2б — 5%. Температура 80° .

Сопоставляя данные рис. 3 с данными рис. 1 и 2 можно заметить, что в идентичных условиях гидролиз цианогрупп сополимера протекает с большей скоростью, чем гидролиз этих же групп гомополимера ДАЦ. Очевидно, это следует объяснить влиянием уксусной кислоты, образующейся вследствие гидролиза ацетатных групп сополимера, концентрация которой в конце процесса гидролиза достигала 6,5—7 вес. %. Это предположение было подтверждено двумя контрольными опытами, в одном из которых ПДАЦ подвергался гидролизу при 80° в присутствии 2% HCl , а в другом в тех же условиях, но с постепенной добавкой расчетного количества уксусной кислоты.

Эти опыты послужили основанием для подбора оптимальных условий гидролиза сополимера ВА-ДАЦ непосредственно в полученной при эмульсионной полимеризации водной дисперсии, предварительно

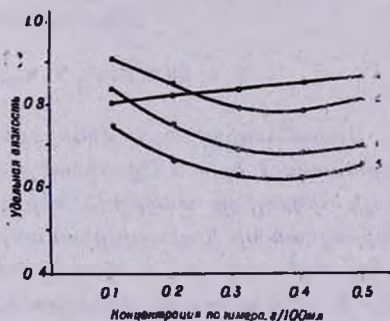
разбавленной до концентрации сухого остатка 12 вес. %. Этими оптимальными условиями являлись: температура 80°, концентрация HCl 2%, продолжительность гидролиза 20 час. В отличие от предыдущих опытов в этом случае в реакционную систему добавлялось небольшое количество (0,4 вес. %) бисульфита натрия, предотвращающего окрашивание гидролизата и способствующего получению более доброкачественного МПВС [3]. Результаты этих опытов приведены в таблице.

Таблица

Исходный сополимер		Гидролизованный полимер (МПВС)					
содерж. азота	содерж. циан-ПП-групп	содерж. ацетат. групп	содерж. азота	содерж. пиперид. колец	сухой остаток	концентрация уксусной кислоты	прочность при разрыве, кгс/см ²
в е с. %							
1,20	5,35	3,2	1,05	7,3	7,5	7,0	850—950
1,75	7,60	3,5	1,65	11,7	7,7	6,80	1100—1200
2,45	10,70	4,1	2,20	15,3	7,8	6,65	900—1050
3,30	14,35	4,8	3,0	20,8	8,2	6,0	700—800

При обработке растворов образцов МПВС в присутствии 5% NaOH выпадает полимер, набухающий в воде, растворяющийся, как и ожидалось, в кислой среде.

Рис. 4. Зависимость удельной вязкости от концентрации сополимера. Содержание пиперидиновых групп в МПВС: 1—7,3, 2—11,4, 3—15,3%, 4—обычный ПВС.



Изучение вязкости водных растворов образцов МПВС показало, что они проявляют свойства полиэлектролитов (рис. 4). Начиная с концентрации 0,35 г/100 мл наблюдается увеличение удельной вязкости растворов с уменьшением концентрации полимера. Привлекает внимание то обстоятельство, что наибольшую вязкость проявляет образец МПВС, содержащий 11,4% пиперидиновых звеньев, в то время как образцы МПВС, как с большим, так и с меньшим содержанием пиперидиновых звеньев имеют меньшую вязкость. Это надо объяснить тем, что с увеличением содержания ДАЦ в сополимере молекулярный вес его уменьшается [4]. С другой стороны, очевидно, увеличение содержания пиперидиновых звеньев в МПВС приводит к увеличению его вязкости. В результате этих

двух противодействующих факторов наибольшую вязкость должен проявлять МПВС с некоторым средним содержанием пиперидиновых звеньев.

Экспериментальная часть

Водная дисперсия сополимера ВА-ДАЦ получалась эмульсионной полимеризацией по [4]. По окончании полимеризации из реакционной смеси под вакуумом отгонялся незаполимеризованный винилацетат, определялся сухой остаток и далее разбавлялся дистиллированной водой до содержания 12%. Из каждой партии водной дисперсии сополимера отбиралась проба, путем осаждения выделялся из нее полимер, промывался, сушился и в нем определялось содержание азота, по данным которого рассчитывалось содержание цианпиперидиновых звеньев. К каждой партии 100 г водной дисперсии добавлялось 5,5 мл 36% соляной кислоты и 1,2 мл 40% водного раствора бисульфита натрия. По окончании процесса гидролиза, продолжавшегося 20 час., гидролизованный полимер (МПВС) выделялся осаждением ацетоном. Полимер растворялся в дистиллированной воде, повторно осаждался, промывался и высушивался под вакуумом при 50°.

ՎԻՆԻԼԱՑԵՏԱՏ-ԴԻԱԼԻԼՑԻԱՆԱՄԻԴ ՍՈՊՈԼԻՄԵՐԻ ՊՈԼԻՄԵՐԱՆԱԼՈՐ ՎԵՐԱՓՈԽՈՒՄՆԵՐ

II. ՎԻՆԻԼԱՑԵՏԱՏ-ԴԻԱԼԻԼՑԻԱՆԱՄԻԴ ՍՈՊՈԼԻՄԵՐԻ ԶՐԱՅԻՆ ԴԻՍՊԵՐՍԻԱՅԻ ՆԻՐՈՒԹՅՈՒՆԸ ԹՔՎԱՅԻՆ ՄԻՋԱՎԱՅՐՈՒՄ

Է. Բ. ՍԱՖԱՐԻԱՆ, Գ. Պ. ՀՈՎՀԱՆՆԻՍԻԱՆ և Հ. Գ. ՍԱՅԱԴԻԱՆ

Ուսումնասիրված է վինիլացետատ-դիալիլցիանամիդ սոպոլիմերի, որը պարունակում է 3—12% նիտրիլ-պիպերիդինային օղակներ, ջրային դիսպերսիայի հիդրոլիզը աղաթթվի ներկայությամբ, նույնանման պայմաններում վինիլացետատի և դիալիլցիանամիդի հոմոպոլիմերների օրինակի վրա հաշվված է ացետատային և նիտրիլ խմբերի հիդրոլիզի արագության կոնստանտները և ակտիվացման էներգիաները:

Մշակված է ՎԱ-ԴԱՑ սոպոլիմերի ջրային դիսպերսիայի հիդրոլիզի օպտիմալ պայմաններ, որը բերում է մոդիֆիկացված պոլիվինիլսպիրտի առաջացման:

THE TRANSFORMATIONS OF THE COPOLYMER VINYLACETATE-DIALLYLCIANAMIDE

II. HYDROLYSIS OF DISPERSED COPOLYMER VINYL ACETATE-DIALLYLCIANAMIDE IN AQUEOUS ACIDIC SOLUTIONS

E. B. SAFARIAN, G. P. HOVHANNISSIAN and H. G. SAYADIAN

The hydrolysis of dispersed copolymer vinyl acetate-diallylcianamide in water solutions has been studied in the presence of hydrochloric acid.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Э. Б. Сафарян, Г. П. Оганесян, А. Г. Саядян, Арм. хим. ж., 28, 497 (1975).
2. А. Г. Саядян, К. С. Кочарян, Пластические массы, 5, 4 (1967).
3. А. Г. Саядян, Авт. свид. СССР, 171561, Бюл. изобр. 11, 26 V (1965).
4. А. Г. Саядян, Д. А. Симонян, Арм. хим. ж., 23, 528 (1969).