

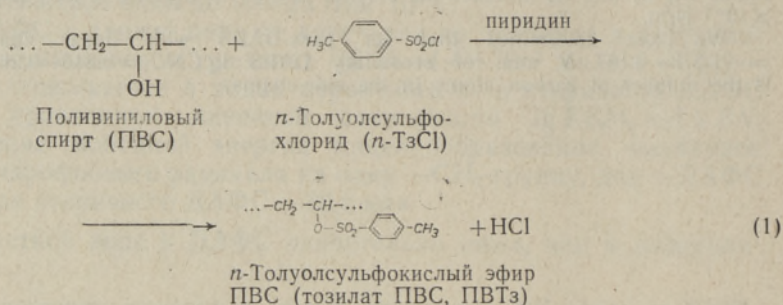
САЛЬМЕ ЛАЙСААР

n-ТОЛУОЛСУЛЬФОКИСЛЫЕ ЭФИРЫ ПОЛИВИНИЛОВОГО СПИРТА

2. Связь кинетических показателей синтеза со структурой полимера

Представлена О. Эйзенем

Целью настоящей работы являлось изучение кинетики реакции



в разных условиях (температура, молярное соотношение реагентов), а также интерпретация полученных кинетических кривых с точки зрения структуры полимера.

В реакционной смеси (1) могут протекать следующие побочные процессы: замена тозилосигрупп хлором [1-5], образование двойных связей [5] и замена тозилосигрупп пиридиновой группой [2, 4]. Кроме этого, возможна реакция *n*-толуолсульфохлорида с пиридином, при которой образуется сульфонилпиридиновая соль [5].

Реакция проводится в пиридине и является гетерогенной, так как поступающий в реакцию ПВС находится в реакционной смеси в суспендированном виде. Изучаемая система многокомпонентна, поскольку полимер состоит из звеньев различной тактичности [6].

Методика

Реакция ПВС с *n*-ТзСl проводилась по методике [5]. Использованный ПВС представлял собой промышленный образец с молекулярной массой 46000 и молярным содержанием 1,1% ацетильных групп. ПВС перекристаллизовывался растворением в воде и азеотропным удалением воды после прибавления пиридина. (Данные об использованных реакционных смесях см. в таблице.) После начала реакции реакционная смесь перемешивалась в течение 1 ч и затем перед отбором проб.

Результаты измерений даны в виде кинетических кривых (рис. 1-4). Двойные связи определены по разложению *n*-ТзСl в ходе реакции, но в условиях каталитической реакции *n*-ТзСl с пиридином (рис. 3, начиная с 240 ч) — по уменьшению суммы тозилосигрупп и хлора в полимере.

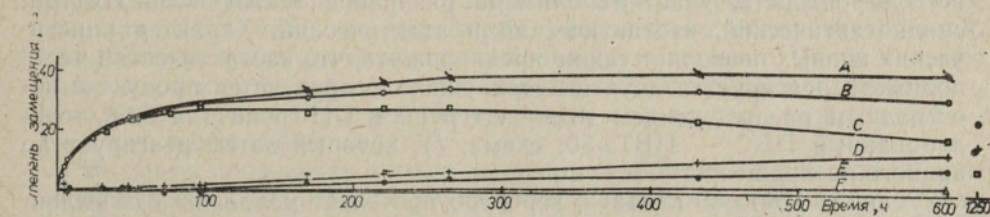
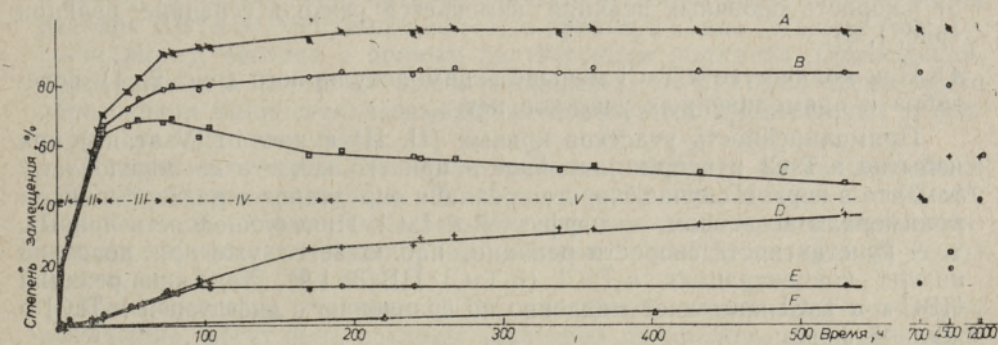
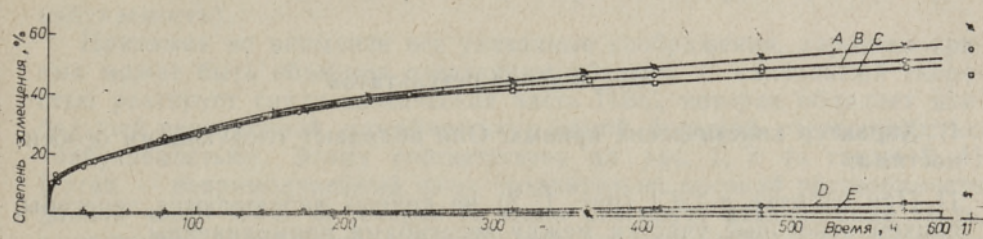
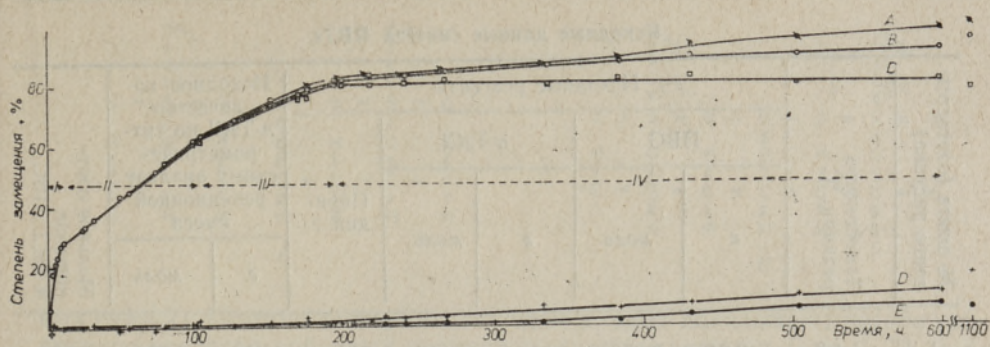


Рис. 1—4. Реакция ПВС с *n*-ТзСl в пиридине: А — сумма тозилосигрупп, хлора и двойных связей, В — сумма тозилосигрупп и хлора, С — тозилосигруппы, D — хлор, E — двойные связи, F — пиридинные группы; кривые А—D показывают сумму полимерных скелетных групп и пиридинных анионов. (Условия реакции см. в таблице.)

Исходные данные синтеза ПВТз

№ опыта (соответственно рисунка)	Температура реакции, °C	Исходные реагенты					Исходное количество <i>n</i> -ТЭСI по титрометрическому анализу реакционной смеси		Мольное соотношение <i>n</i> -ТЭСI : ПВС
		ПВС		<i>n</i> -ТЭСI		Пиридин, г			
		г	моль	г	моль				
							г	моль	
1	1±3	2,24	0,050	19,99	0,105	233	18,05	0,095	1,89
2	1±3	2,28	0,051	7,47	0,039	220	6,31	0,033	0,65
3	20±3	2,28	0,051	19,53	0,103	196	18,20	0,096	1,87
4	20±3	12,22	0,274	44,04	0,231	1300	20,4	0,107	0,39

Обсуждение результатов

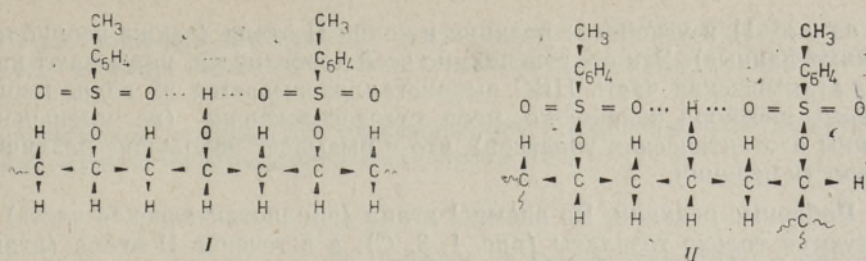
1. Характер кинетических кривых. Они обладают следующими особенностями:

- 1) При избытке *n*-ТзСl (рис. 1, 3) на кривых наблюдаются перегибы, причем некоторые участки между перегибами прямолинейны.
- 2) Существует синхронность в изменениях скорости главной и побочных реакций.
- 3) Скорость побочных реакций изменяется резко в середине реакции (рис. 1, 3).
- 4) При количестве *n*-ТзСl меньше эквимолекулярного (рис. 2, 4) перегибов и прямолинейных участков нет.

Прямолинейность участков кривых (II, III и начало IV этапа) при избытке *n*-ТзСl и непрямолинейность при его недостатке обусловлены тем, что в первом случае скорость реакции определяется разворачиванием полимера, а во втором — диффузией *n*-ТзСl. Прямолинейность кривых, т. е. константность скорости реакции, наблюдается уже при довольно низких концентрациях *n*-ТзСl (*n*-ТзСl : ПВС = 1,9), так как реакция ПВС с *n*-ТзСl протекает медленно по сравнению с диффузией *n*-ТзСl в жидкой фазе.

Интересным является наличие нескольких прямолинейных участков, которое указывает на то, что протекает несколько реакций. Такими «соединениями», которые реагируют с различными скоростями, будут, по всей вероятности, участки полимера различной тактичности. Их три: синдиотактический, изотактический и атактический. Характер кинетических кривых позволяет также предположить, что изотактическая часть полимера реагирует в двух стадиях: вначале образуется продукт с поочередным расположением тозилосигрупп и ОН-групп (на 50% тозилированный ПВС — ПВТз-50; схема, I), который затем реагирует до полного превращения ОН-групп.

Реакция ПВТз-50 с *n*-ТзСl, вероятно, протекает медленно и со склонностью к побочным реакциям, так как при введении тозилосигруппы требуется перестройка углеродного скелета полимера из зигзагообразного (схема, I) в спиралеобразный. В случае синдиотактического ПВС таких трудностей нет (водород синдиотактических ОН-групп не может соединяться с двумя соседними тозильными группами при помощи водород-



ных связей). Помимо этого, кинетические кривые показывают резкое увеличение скорости побочных реакций в середине реакции (рис. 1, 3), т. е. изотактическая часть полимера реагирует во второй половине реакции.

Наряду с различной реакционной способностью участков различной тактичности, по-видимому, важна и их различная растворимость (или набухаемость).

Принимая во внимание все указанные соображения, характер кривых может быть объяснен следующим образом. С наибольшей скоростью реагирует синдиотактическая часть ПВС, которая обладает наибольшей реакционной способностью и самой большой растворимостью (набухаемостью). Этому соответствует на рис. 1, 3 (а также 2, 4) I этап — непрямолинейный из-за сравнительно высокой растворимости данной части ПВС. В течение II этапа реагирует атактическая часть, реакционная способность которой занимает промежуточное положение между реакционной способностью синдиотактической и изотактической частей. III этап соответствует реакции изотактической части до ПВТз-50 и началу ее дальнейшего превращения. Во время IV этапа заканчивается реакция ПВТз-50. Непрямолинейность кривых в конце IV этапа (рис. 1), по-видимому, связана с полным растворением полимера. Прямолинейность кривых в начале IV этапа показывает, что ПВТз-50 после своего образования выкристаллизовывается (образуются кристаллиты) и реагирует дальше гетерогенно.

Интересно отметить, что доли прореагировавшего на каждом этапе ПВС (найденно по кривым, %): I этап — 22—28, II этап — 36—48, III+IV — 29—35) соответствуют количеству синдиотактических, атактических и изотактических триад, найденных по ИК-спектрам [7] (соответственно, %: 25, 39 и 36).

На основе того, что части ПВС различной тактичности реагируют поочередно, могут быть сделаны некоторые предположения о структуре кристаллов (агрегатов) ПВС до реакции, а также о длинах частей молекул ПВС одинаковой или преимущественно одинаковой тактичности. Можно предположить, что ПВС выкристаллизовывается из водно-пиридинового раствора стереоселективно. Внутри кристаллов находится изотактическая часть, на периферии расположена синдиотактическая, атактическая часть занимает промежуточное положение. Части молекул одинаковой или преимущественно одинаковой тактичности должны быть довольно длинными*, а вся система (как это практически и есть) — довольно мелкодисперсной.

Во время проведения опытов замечены некоторые отклонения от приведенных здесь данных: временное уменьшение скорости реакции между I и II этапами (неопубликованные данные, в некоторой степени это вид-

* По ЯМР-спектрам в обычном, полученном полимеризацией винилацетата ПВС чисто синдиотактические и изотактические участки короткие, преобладают участки длиной не более пяти ОН-групп [6]. Таким образом, синдиотактическая и изотактическая части ПВС состоят, скорее всего, из коротких цепочек той же тактичности.

но на рис. 1) и ускорение реакции в конце II этапа (также неопубликованные данные). Эти отклонения, по всей вероятности, указывают на то, что атактическая часть ПВС выкристаллизовывается из водно-пиридинового раствора в какой-то мере стереоселективно (по уменьшению длины изотактических участков), что и вызывает небольшие различия в скорости реакции.

2. Побочные реакции. Во время I этапа (синдиотактическая часть) образуются только тозилаты (рис. 1, 3, *C*), а в течение II этапа (атактическая часть) — также небольшое количество побочных продуктов (кривые *D*, *E*). Побочные реакции наиболее интенсивны во время III и IV этапов (изотактическая часть). Быстрые побочные реакции II—IV этапов связаны с синтезом ПВТз, так как после полного превращения ОН-групп они резко прекращаются. При выдержке ПВТз в реакционной смеси происходит медленное удаление тозилосигрупп всех видов тактичности (рис. 1, 3, V этап); эта реакция протекает медленно и во время I—IV этапов. В конце концов все тозилосигруппы полимера вступают в дальнейшую реакцию (ср. также рис. 2, 4, где из-за частичного тозилирования видны реакции только синдиотактической и атактической частей полимера).

Быстрая замена тозилосигрупп во время II—IV этапов обусловлена, видимо, тозилированием остаточных ОН-групп, водород которых связан с двумя соседними тозильными группами при помощи водородных связей (см. выше об установлении зависимости этапов от тактичности). Тозилаты с остаточными ОН-группами могут образовываться не только в изотактической (ПВТз-50, схема, I), но и в атактической части полимера. В последней содержится некоторое количество изотактических триад; кроме них, с образованием остаточных ОН-групп могут реагировать и изотактические диады (схема, II). В пользу образования атактических остаточных ОН-групп свидетельствует несовпадение количества ОН-групп во II этапе в разных опытах (рис. 1, $\approx 40\%$; рис. 3, $\approx 48\%$), т. е. некоторое количество атактических ОН-групп реагирует одновременно с изотактической частью полимера и аналогично последней.

Изотактический ПВС реагирует при температуре $1 \pm 3^\circ\text{C}$ с образованием тозилата, т. е. ПВТз-50 (рис. 1, III этап; 17% тозилосигрупп — найдено экстраполированием кривой *B* IV этапа до начала III этапа), а при $20 \pm 3^\circ$ — с частичным образованием двойных связей (рис. 3; 9% тозилосигрупп и 9% двойных связей — найдено, как указано выше). Во время дальнейшей реакции ПВТз-50 (IV этап, частично во время III этапа) увеличения содержания тозилосигрупп не происходит (кривая *C*), все поступающие тозилосигруппы (рис. 1), а при более высокой температуре и прежние тозилосигруппы изотактической части (рис. 3) быстро заменяются хлором (кривая *D*), или, чего меньше, образуются двойные связи (рис. 1, *E*).

Выводы

1. Установлено, что синдиотактическая и атактическая части ПВС тозилируются в пиридине почти полностью при температуре $0-20^\circ$ при избытке $n\text{-TzCl}$. Изотактическая часть реагирует в этих условиях с частичным образованием побочных продуктов.
2. При тозилировании изотактического ПВС образуется промежуточный продукт ПВТз-50, в котором чередуются тозилоси- и ОН-группы.
3. ПВС выкристаллизовывается стереоселективно из водно-пириди-

нового раствора при азеотропном удалении воды. Растворимость увеличивается в ряду: изотактическая, атактическая и синдиотактическая части.

4. Кинетические показатели тозирования ПВС позволяют получить дополнительную информацию о тактичности ПВС.

ЛИТЕРАТУРА

1. Izard, E. F., Morgan, P. W. Synthesis of disulfide cross links in polyvinyl alcohol and cellulose derivatives. — *Ind. and Engng Chem.*, 1949, v. 41, N 3, p. 617—621.
2. Reynolds, D. D., Kenyon, W. O. Preparation and reactions of sulfonic esters. I. Preparation of polyvinyl sulfonates. — *J. Amer. Chem. Soc.*, 1950, v. 72, N 4, p. 1584—1587.
3. Cohen, S. G., Haas, H. C., Slotnick, H. Hydroxyethylpolyvinyl alcohol. — *J. Polym. Sci.*, 1953, v. 11, N 3, p. 193—201.
4. Lagache, M. Etude de quelques dérivés de l'alcool polyvinylique. — *Ann. Chim. Ser. 13*, 1956, t. 1, N 1, p. 5—52.
5. Лайсаар С. *n*-Толуолсульфокислые эфиры поливинилового спирта. 1. Синтез. — *Изв. АН ЭССР. Хим.*, 1978, т. 27, № 4, с. 268—272.
6. Wu, T. K., Sheer, M. L. Carbon-13 NMR determination of pentad tacticity of poly(vinyl alcohol). — *Macromolecules*, 1977, v. 10, N 3, p. 529—531.
7. Kenney, J. F., Willcockson, G. W. Structure—property relationships of poly(vinyl alcohol). III. Relationships between stereoregularity, crystallinity, and water resistance in poly(vinyl alcohol). — *J. Polym. Sci. Part A-1*, 1966, v. 4, N 3, p. 679—698.

Институт химии
Академии наук Эстонской ССР

Поступила в редакцию
12/XII 1978

Salme LAISAAR

POLÜVINÜÜLALKOHOLI *p*-TOLUOOLSULFONAADID

2. Sünteesi kineetiliste näitajate ja polümeeri struktuuri vaheline seos

Artiklis on esitatud polüvinüülalkoholi (PVA) ja *p*-toluoolsulfokloriidi vahelise reaktsiooni kineetilised kõverad. Kõverate kujust ilmneb, et PVA reaktsioonivõime sõltub tema taktilisusest. Sündiotaktilised ja ataktilised lõigud reageerivad esimestena, kusjuures moodustuvad hea saagisega *p*-toluoolsulfonaadid. Isotaktiliste lõikude reagerimisel tekib vaheprodukt, milles tosüüloksürühmad ja hüdroksüülrühmad on vaheldumisi. Isotaktilise vaheprodukti edasist tosüleerumist ei toimu, neis tingimustes kulgevad kõrvalreaktsioonid. Reaktsiooni kindel järjekord tuleneb sellest, et enne tosüleerimist kristalliti PVA ümber vee-püridiini lahusest. Isotaktilised lõigud lahustuvad püridiinis vähem kui sündiotaktilised lõigud.

Salme LAISAAR

POLYVINYL *p*-TOLUENESULPHONATES

2. Kinetic data of synthesis in relation to the structure of the polymer

The reaction of polyvinyl alcohol (PVA) with *p*-toluenesulphonyl chloride in pyridine at $1\pm 3^\circ$ and $20\pm 3^\circ\text{C}$ has been studied. From kinetic data it was found that the syndiotactic and atactic sections of polyvinyl alcohol reacted with a formation of tosylate of high yields, but the isotactic sections reacted with a formation of a lot of byproducts at the same temperatures. Reaction of isotactic sections proceeded via intermediate containing, in turn, of tosyloxy and hydroxyl groups.

It was found that PVA precipitated stereospecifically from the pyridine-water solution if water was removed by azeotropic distillation. In this solution, the isotactic sections were less soluble than the syndiotactic ones.