

УДК 678.541.6

ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРНО-ВРЕМЕННЫХ ПАРАМЕТРОВ И СОСТАВА СИСТЕМЫ НА КИНЕТИКУ РЕАКЦИИ АЦЕТАЛИРОВАНИЯ ПРИ ПОЛУЧЕНИИ ПЕНОПОЛИВИНИЛФОРМАЛЯ ИЗ РАСТВОРА ПОЛИВИНИЛОВОГО СПИРТА

© 2022 г. А. А. Акимова^{а, *}, В. А. Ломовской^б, И. Д. Симонов-Емельянов^а

^аМИРЭА – Российский технологический университет (Институт тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова), Москва, Россия

^бИнститут физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина, Москва, Россия

*e-mail: akimova@mirea.ru

Поступила в редакцию 08.06.2022 г.

После доработки 07.07.2022 г.

Принята к публикации 10.07.2022 г.

В работе изучено влияние температурно-временных параметров и состава реакционной системы на кинетику реакции ацеталирования при получении пенополивинилформалья из водных растворов поливинилового спирта. Приведен механизм реакции ацеталирования и приведены уравнения для описания превращения поливинилового спирта в поливинилформаль в присутствии формальдегида и кислотных катализаторов гомогенной и гетерогенной области реакции. Показано, что с увеличением концентрации поливинилового спирта степень превращения по реакции ацеталирования практически не изменяется (0.85–0.87), однако время достижения максимального превращения возрастает в ~2.5 раза (с 11 до 26 мин). Установлены оптимальные концентрации формальдегида и серной кислоты (катализатор) на кинетику реакции ацетилирования поливинилового спирта в водном растворе: концентрация формальдегида – $C_a^0 = 3.3$ моль/л, серной кислоты – $C_{H_2SO_4}^0 = 3.5$ моль/л. Повышение температуры способствует увеличению скорости реакции ацеталирования и сокращению времени синтеза поливинилформалья из водных растворов поливинилового спирта. Показано, что повышать температуру синтеза более 50°C нецелесообразно. Оптимальной температурой получения поливинилформалья из водных растворов поливинилового спирта можно считать ~40–45°C. Полученные данные доказывают, что реакция ацеталирования завершается за время, при котором обеспечивается устойчивость пены из водного раствора поливинилового спирта (не менее 20–30 мин).

Ключевые слова: поливиниловый спирт, водные растворы, концентрация компонентов, реакция и степень ацеталирования, поливинилформаль

DOI: 10.31857/S0040357122060021

ВВЕДЕНИЕ

Получение пористых фильтров для избирательной сорбции воды из углеводородных топлив основано на использовании в качестве исходного сырья пены из поливинилового спирта (ПВС), с последующим проведением химической реакции и образованием поливинилформалья (ППВФ) с выделением новой фазы.

Благодаря наличию в структуре пены из ППВФ развитой поверхности из сообщающихся пор, а также большого количества гидрофильных полярных групп пенополивинилформаль способен избирательно поглощать воду из углеводородных топлив. Поглощение воды может достигать до ~300%, при этом ППВФ практически инертен к углеводородам, входящим в состав топ-

лив (парафиновые, нафтальные и ароматические углеводороды), и не растворим в абсорбируемой воде [1–3]. При фильтрации и поглощении из углеводородных топлив воды материал фильтра набухает, становится эластичным, однако обладает достаточной прочностью и поэтому фильтр можно многократно регенерировать.

Целью работы является исследование влияния температурно-временных параметров процесса формирования структуры открыто пористого материала на основе ППВФ из ПВС – пены в процессе химической реакции ацеталирования.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для получения пены из ПВС использовали порошок поливинилового спирта марки *Mowiol 26-88*

(“Kuraray”, Япония) с молекулярной массой (M_w) 68000. Для удаления крупных агрегатов и слипшихся при хранении частиц порошок ПВС просеивали через сита и отбирали фракцию со средним диаметром частиц ~ 1.0 мм.

Ранее в работе [4] было показано, что для синтеза ППВФ и получения устойчивых пен рекомендуется использовать ~ 10 -ый об. % водный раствор ПВС с молекулярной массой ~ 68000 .

Полученный после растворения 10 об. % водный раствор ПВС охлаждается до 40°C при непрерывном перемешивании со скоростью 800–1200 об/мин. Для образования пористой структуры ППВФ водный раствор поливинилового спирта вспенивают и далее проводят реакционный процесс, путем добавления водометанольного раствора формальдегида (формалин технический ГОСТ 1625-2016) при постоянном перемешивании в течение 5 минут. Затем добавляют при перемешивании ~ 1 об. % поверхностно-активное вещество марки ОП-10, которое обеспечивает достаточную устойчивость пены из ПВС во времени для формирования ППВФ. Затем раствор термостатируют до температуры синтеза ППВФ равной 40°C , после чего приливают необходимое количество 25%-ного раствора серной кислоты, которая является катализатором реакции, при непрерывном перемешивании реакционной смеси.

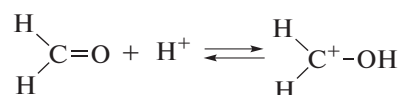
Синтез материала на конечной стадии получения ППВФ можно осуществлять в формах различной геометрии (пластина, цилиндр, куб, шар и д.т.) в зависимости от заданных требований. Сформованное изделие выгружают из формы и тщательно промывают сначала проточной, а затем дистиллированной водой до нейтральной реакции промывных вод ($\text{pH} \approx 8$).

Промытые пористые изделия сушат при температуре не выше 70°C в течении 24 ч.

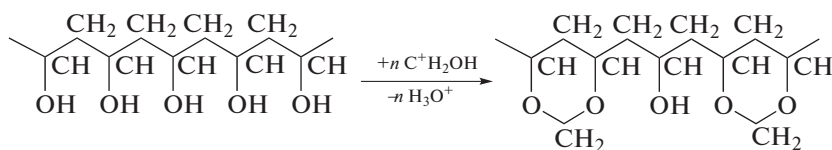
РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

По реакции ацеталирования при взаимодействии ПВС с альдегидами в присутствии кислотных катализаторов получают поливинилацетали [5, 6].

В качестве катализаторов реакции ацеталирования применяют сильные минеральные и органические кислоты. В растворах альдегидов в присутствии веществ, отщепляющих протон, быстро устанавливается равновесие типа:



Ацеталирование ПВС протекает в одну стадию – протонированный альдегид $\text{C}^+\text{H}_2\text{OH}$ реагирует одновременно с парой смежных гидроксильных участка цепи ПВС, замыкая ацетальное кольцо:



Кинетику процесса ацеталирования на начальном этапе с достаточной точностью можно описать уравнением [7]:

$$-\frac{dC_p}{dt} = k_a h_0 C_a C_p, \quad (1)$$

где C_p – концентрация гидроксильных групп полимера, способных вступать в реакцию ацеталирования, C_a – концентрация альдегида, h_0 – функция кислотности Гамметта – $\frac{\gamma_B \alpha_{\text{H}^+}}{\gamma_{\text{BH}^+}}$ (α_{H^+} – активность ионов водорода, γ_B – коэффициент активности нейтрального основания, γ_{BH^+} – коэффициент активности протонированного основания в данной среде), $k_a = k k_0$ (k – константа скорости прямой реакции, k_0 – термодинамическая константа равновесия взаимодействия аль-

дегида с ионом водорода, равная $\frac{[\text{C}^+\text{H}_2\text{OH}]}{h_0 C_a}$), t – время, или:

$$\frac{d\alpha_p}{dt} = k_a h_0 C_p^0 \left(\frac{2C_a^0}{C_p^0} - \alpha_p \right) (1 - \alpha_p), \quad (2)$$

где α_p – степень замещения гидроксильных групп ацетальными, C_p^0 и C_a^0 – начальные значения концентраций соответствующих компонентов.

Энергия активации реакции ацеталирования при взаимодействии ПВС с формальдегидом составляет ~ 72.9 кДж/моль.

Существенным фактором, влияющим на процесс, является образование изолированных гидроксильных групп, не способных к дальнейшему замещению ацетальными группами [8]. Этот эффект, как показал Флори, приводит к снижению

максимальной степени замещения (α_∞) и ее значение не может превышать:

$$\alpha_\infty = 1 - \beta_\infty = 1 - e^{-2} = 0.8647. \quad (3)$$

Расчеты показывают, что доля изолированных гидроксильных групп β при процессах попарного замещения функциональных групп цепных макромолекул является функцией общей степени замещения α_p , т. е., доли общего числа функциональных групп, замещенных к данному моменту времени:

$$\beta = \frac{1 - \alpha_p}{4} \ln^2(1 - \alpha_p). \quad (4)$$

Поправка на образование изолированных гидроксильных групп, которую необходимо ввести в уравнения кинетики ацеталирования, сводится к изменению выражения для действующей концентрации гидроксильных групп:

$$C_p = C_p^0(1 - \alpha_p) \quad (5)$$

выражением

$$\begin{aligned} C_p &= C_p^0(1 - \alpha_p - \beta) = \\ &= C_p^0(1 - \alpha_p) \left[1 - \frac{1}{4} \ln^2(1 - \alpha_p) \right] \end{aligned} \quad (6)$$

или

$$\begin{aligned} \frac{d\alpha_p}{dt} &= k_a h_0 C_p^0 \left(\frac{2C_a^0}{C_p^0} - \alpha_p \right) \times \\ &\times (1 - \alpha_p) \left[1 - \frac{1}{4} \ln^2(1 - \alpha_p) \right]. \end{aligned} \quad (7)$$

Решение приведенного дифференциального уравнения целесообразно представить в следующей форме:

$$V(\alpha_p, b) = k_a h_0 C_p^0 t \quad (8)$$

или

$$bV(\alpha_p, b) = 2k_a h_0 C_a^0 t, \quad (9)$$

где $V(\alpha_p, b)$ – функция от степени замещения гидроксильных групп полимера α_p и от параметра

$b = \frac{2C_a^0}{C_p^0}$ (отношение начальной концентрации

формальдегида к начальной концентрации функциональных групп ПВС), которое можно рассчитать как:

$$V(\alpha_p, b) = \int_0^{\alpha_p} \frac{d\alpha_p}{(b - \alpha_p)(1 - \alpha_p) \left[1 - \frac{1}{4} \ln^2(1 - \alpha_p) \right]} \quad (10)$$

На основе проведенных расчетов была построена зависимость степени превращения α_p от ве-

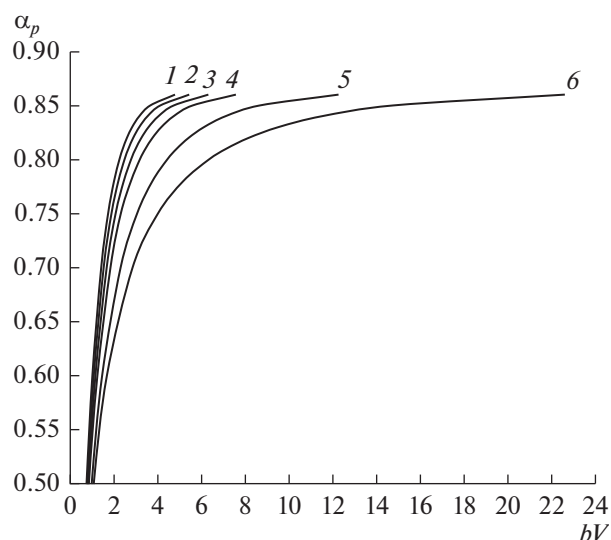


Рис. 1. Зависимость степени превращения α_p функциональных групп ПВС от величины $bV(\alpha_p, b) = 2k_a h_0 C_a^0 t$ при различных значениях $b = \frac{2C_a^0}{C_p^0}$: 1 – 1.00; 2 – 1.25; 3 – 2.00; 4 – 3.00; 5 – 6.00; 6 – ∞ .

личины, пропорциональной времени взаимодействия компонентов $V(\alpha_p, b) = k_a h_0 C_p^0 t$ (рис. 1).

Как видно из рис. 1, с ростом параметра b процесс ацеталирования идет с большей скоростью, при этом максимальная степень превращения практически достигает ~87%. Поскольку, параметр b характеризует отношение начальной концентрации альдегида к начальной концентрации функциональных групп полимера, можно утверждать, что избыток альдегида является положительным фактором при синтезе поливинилформала (ПВФ).

При синтезе ПВФ после смешения раствора ПВС с формальдегидом и серной кислотой система при критической степени замещения (~85 мол. %) гидроксильных групп поливинилового спирта ацетальными становится нерастворимой, стабильный раствор превращается в метастабильный, пересыщенный и происходит расслоение системы с образованием двух фаз, представляющих собой разбавленный (фаза 1) и растворенный в нем концентрированный раствор (фаза 2). Стремясь к равновесному состоянию, капли концентрированного раствора из высоковязкой жидкости превращаются в эластичный студень, из которого формируется микрогетерогенная волокнисто-пористая пространственная структура из ППВФ – конденсационная структура.

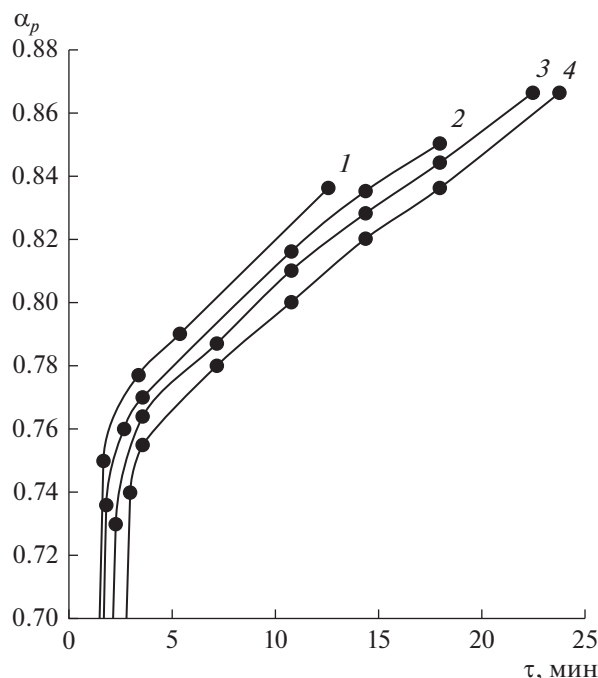


Рис. 2. Зависимость степени ацеталирования от времени реакции взаимодействия ПВС с формальдегидом при различных начальных концентрациях ПВС в водном растворе C_p^0 , г-экв/л: 1 – 0.98; 2 – 1.42; 3 – 1.83; 4 – 1.97. $C_a^0 = 2.62$ моль/л, $C_{H_2SO_4}^0 = 2.52$ моль/л, 40°C.

Таким образом, реакция ацеталирования вначале протекает в гомогенной среде, а затем переходит в гетерогенную.

В этих условиях реакция протекает в гетерогенной структуре и ее кинетику можно описать уравнением вида [7]:

$$\frac{d\alpha_p}{dt} = k_a h_0 \chi (b - \alpha_p)(1 - \alpha_p) \left[1 - \frac{1}{4} \ln^2(1 - \alpha_p) \right]. \quad (11)$$

Уравнение (11) отличается от уравнения (7) для гомогенной системы наличием параметра

$$\chi = \frac{\lambda}{(1 - \nu(1 - \lambda))},$$

где χ – коэффициент, характеризующий замедление реакции в полимерной фазе, λ – коэффициент распределения фаз, не изменяющийся в ходе реакции ацеталирования, ν – объемная доля полимерной фазы (ПВС) в первоначальном общем объеме полимерного раствора.

Дифференциальное уравнение кинетической реакции в гетерогенной структуре (11) может быть представлено в виде:

$$V(\alpha_p, b) = V(\alpha_{p1}, b) + k_a h_0 \chi C_p^0 (t - t_1) \quad (12)$$

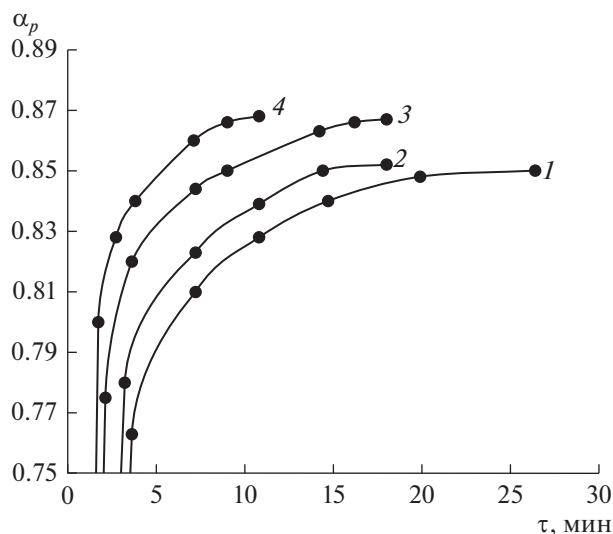


Рис. 3. Зависимость степени ацеталирования ПВС от времени взаимодействия с формальдегидом при различных начальных концентрациях альдегида C_a^0 (моль/л): 1 – 1.00; 2 – 2.00; 3 – 2.62; 4 – 3.30. $C_p^0 = 1.83$ г-экв/л, $C_{H_2SO_4}^0 = 2.52$ моль/л, 45°C.

или

$$bV(\alpha_p, b) = bV(\alpha_{p1}, b) + 2k_a h_0 \chi C_a^0 (t - t_1) \quad (13)$$

t_1 – время реакции, при котором достигается критическая степень ацеталирования α_{p1} .

Отметим, что реакция ацеталирования в гомогенной фазе раствора проходит с большей скоростью, по сравнению с гетерогенной системой.

Из данных работы [7, 9] известно, что исходная концентрация полимера (ПВС) при прочих равных условиях практически не оказывает влияния на кинетику реакции ацеталирования в гетерогенной среде.

На рис. 2. приведена зависимость степени ацеталирования ПВС от времени взаимодействия с формальдегидом при различных начальных концентрациях ПВС (C_p^0) в водном растворе.

Установлено, что увеличение концентрации ПВС практически не влияет на степень превращения – 0.84–0.86. Однако время превращения возрастает с увеличением концентрации ПВС в растворе (рис. 2) с 12 до 24 мин. При степени ацеталирования $\alpha_p \approx 0.75$ происходит выделение новой фазы, формируется гетерогенная среда и скорость реакции ацеталирования снижается. Оптимальная начальная концентрация ПВС в водном растворе для получения поливинилформала составляет ~1.42–1.97 г-экв/л.

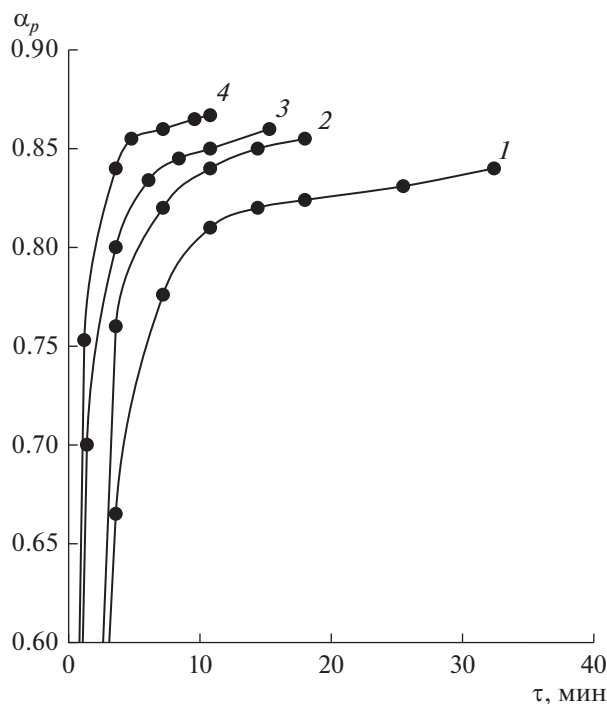


Рис. 4. Зависимость степени ацеталирования ПВХ от времени взаимодействия с формальдегидом при различных концентрациях 25%-ного серной кислоты $C_{H_2SO_4}^0$ (моль/л): 1 – 2.00; 2 – 2.52; 3 – 2.80; 4 – 3.50; $C_p^0 = 1.83$ г-экв/л, $C_a^0 = 3.30$ моль/л; 45°C.

Ниже приведены данные о влиянии концентрации формальдегида на кинетику реакции ацетилирования ПВХ в водном растворе. На рис. 3 приведены зависимости степени ацетилирования ПВХ при взаимодействии с формальдегидом при различных начальных концентрациях альдегида от времени.

С увеличением концентрации формальдегида в водном растворе ПВХ с 1.0 до 3.3 моль/л максимальная степень превращения возрастает с 0.73 до 0.86, а время превращения уменьшается с ~26 до 11 мин (в ~2.5 раза).

Оптимальная концентрация альдегида для синтеза ППВФ составляет ~2.62–3.3 моль/л. При этом достигается степень превращения ПВХ при взаимодействии с формальдегидом 0.86.

Существенное влияние на кинетику реакции ацетилирования оказывает введение катализатора (серная кислота) и его начальная концентрация.

На рис. 4 приведены зависимости степени ацетилирования ПВХ от времени взаимодействия водного раствора ПВХ с формальдегидом при 45°C и различных концентрациях серной кислоты.

Увеличение концентрации серной кислоты с 2 до 3.50 моль/л приводит к ускорению реакции

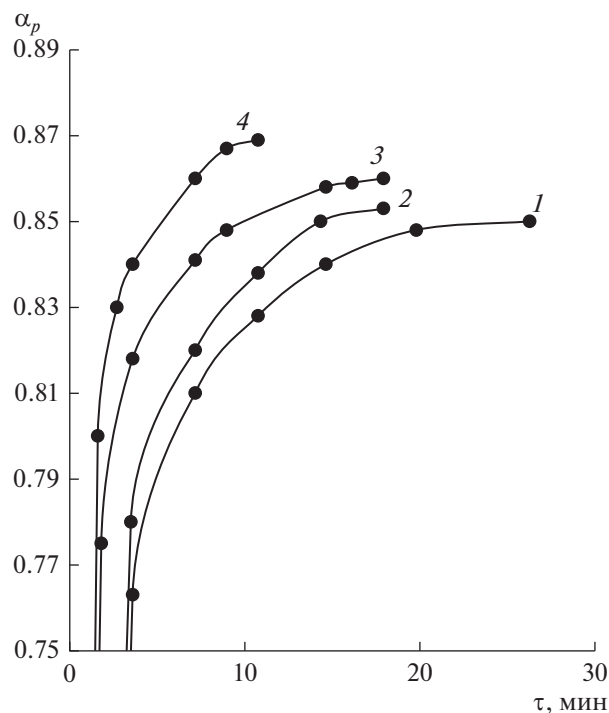


Рис. 5. Зависимость степени ацеталирования от времени взаимодействия с формальдегидом при различных температурах: 1 – 35; 2 – 40; 3 – 45; 4 – 50. $C_p^0 = 1.83$ г-экв/л, $C_a^0 = 3.3$ моль/л; $C_{H_2SO_4}^0 = 3.5$ моль/л.

ацетилирования ПВХ при взаимодействии с формальдегидом в ~3 раза и повышению максимальной степени превращения с ~0.82 до 0.85.

Из полученных данных можно сделать вывод, что оптимальная концентрация катализатора (25%-ный раствор серной кислоты) для получения ППВФ из водного раствора ПВХ составляет ~3.50 моль/л, а необходимое время для завершения синтеза соответственно – 10–20 мин. Следует отметить, что в данном временном интервале сохраняется устойчивость пены ПВХ в воде, что соответствует оптимальному времени проведения синтеза.

На кинетику реакции ацетилирования ПВХ альдегидом, несомненно, будет оказывать влияние температура. На рис. 5. приведены зависимости степени ацетилирования ПВХ от времени реакции при взаимодействии с формальдегидом при различных температурах.

С повышением температуры с 35 до 50°C возрастает скорость реакции ацетилирования, несколько повышается степень превращения – с 0.85 до 0.87 и уменьшается время синтеза с 25 до 11 мин.

Таким образом, можно считать, что необходимая температура для получения поливинилфор-

маля по реакции ацеталирования водного раствора ПВС составляет 40–45°C.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате проведенных исследований были оптимизированы температурно-временные параметры реакции ацеталирования и определены концентрации исходных компонентов и температура для получения ППВФ из водных растворов ПВС: концентрация формальдегида – $C_a^0 = 3.3$ моль/л, серной кислоты – $C_{H_2SO_4}^0 = 3.5$ моль/л и температура синтеза – 40–45°C.

ОБОЗНАЧЕНИЯ

C_p	концентрация гидроксильных групп полимера, способных вступить в реакцию ацеталирования, г-экв/л
C_a	концентрация альдегида, моль/л
h_0	функция кислотности Гамметта
α_{H^+}	активность ионов водорода
γ_B	коэффициент активности нейтрального основания
γ_{BH^+}	коэффициент активности протонированного основания в данной среде
k	константа скорости прямой реакции
k_0	термодинамическая константа равновесия взаимодействия альдегида с ионом водорода
t	время, мин
α_p	степень замещения гидроксильных групп ацетальными
α_∞	максимальная степень замещения
$V(\alpha_p, b)$	функция от степени замещения гидроксильных групп полимера α_p и от параметра b
b	отношение начальной концентрации формальдегида к начальной концентрации функциональных групп ПВС
χ	коэффициент, характеризующий замедление реакции в полимерной фазе

λ	коэффициент распределения фаз, не изменяющийся в ходе реакции ацеталирования
v	объемная доля полимерной фазы (ПВС) в первоначальном общем объеме полимерного раствора

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ломовской В.А., Абатурова Н.А., Ломовская Н.Ю., Хлебникова О.А., Саков Д.М., Галушко Т.Б., Бартенева А.Г. 5-ая Научная конференция “Физическая химия поверхностных явлений и адсорбции”. 1–6 июля 2013г. Плес: Труды конференции / ФБГОУ ВПО Иван. гос. хим.-технол. ун-т. Иваново, 2014. С. 52.
2. Лысаков В.Н. Методы получения и исследования свойств пенных составов, перспективных для создания звукоизоляционных покрытий // Молекулярные технологии. 2008. № 2. С. 61–79.
3. Панов Ю.Т. Научные основы создания пенопластов второго поколения: монография. Владимир: Ред.-издат. комплекс ВлГУ, 2003. 176 с. ISBN 5-89368-379-X.
4. Акимова А.А., Ломовской В.А., Симонов-Емельянов И.Д. Кратность вспенивания и устойчивость пен на основе водных растворов поливинилового спирта с разной вязкостью // Полимерные материалы и технологии. 2021. Т. 7. № 3. С. 74–79.
5. Ушаков С.Н., Поливиниловый спирт и его производные: в 2 т. М.Л.: Изд. АН СССР, 1960. Т. 1. 552 с.
6. Nagarkar R., Patel J. Polyvinyl Alcohol: A Comprehensive Study // Acta Scientific Pharmaceutical Sciences 3.4 (2019): 34–44.
7. Сеницына Г.М., Влодавец И.Н. Кинетика гомогенного взаимодействия поливинилового спирта с формальдегидом в водных растворах // Докл. АН СССР. 1963. Т. 150. № 5. С. 1087–1090.
8. Влодавец И.Н. Влияние образования уединенных групп на кинетику попарного замещения функциональных групп линейного полимера // 1967. Т. А(IX). № 12. С. 2687–2692.
9. Сеницына Г.М., Влодавец И.Н. Кинетика гетерогенного ацеталирования конденсационных структур поливинилформаля // 1968. Т. А(X). № 6. С. 1240–1250.