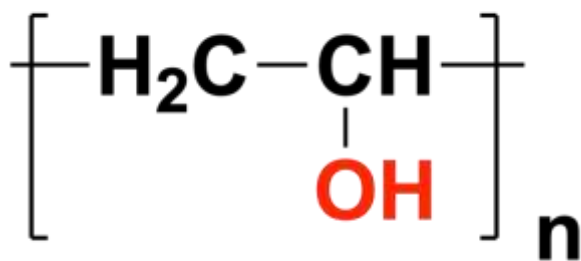


ІТМО

В.Н. Кузьмин, Ю.Э. Бурункова, Е.О. Самуйлова

СТРУКТУРА, СВОЙСТВА И ПРИМЕНЕНИЕ ПОЛИВИНИЛОВОГО СПИРТА



Санкт-Петербург
2026

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

УНИВЕРСИТЕТ ИТМО

В.Н. Кузьмин, Ю.Э. Бурункова, Е.О. Самуйлова

**СТРУКТУРА, СВОЙСТВА И ПРИМЕНЕНИЕ
ПОЛИВИНИЛОВОГО СПИРТА**

УЧЕБНОЕ ПОСОБИЕ

РЕКОМЕНДОВАНО К ИСПОЛЬЗОВАНИЮ В УНИВЕРСИТЕТЕ ИТМО
по направлениям подготовки 12.03.04 и 12.04.04 – «Биотехнические системы и
технологии» в качестве учебно-методического пособия для реализации
основных профессиональных образовательных программ высшего
образования бакалавриата и магистратуры

ИТМО

Санкт-Петербург
2026

Кузьмин В.Н., Бурункова Ю.Э., Самуйлова Е.О. Структура, свойства и применение поливинилового спирта – Санкт-Петербург: Университет ИТМО, 2026. – 47 с.

Рецензент:

Настоящее учебное пособие для студентов в области химической инженерии поливинилового спирта представляет собой руководство, охватывающее аспекты физико-химических свойств полимера. Разделы сопровождается вопросами и расчетными задачами, направленными на закрепление знаний и углубленное понимание взаимосвязи структуры-свойство. Пособие предусмотрено для студентов университета ИТМО, обучающихся по направлениям подготовки 12.03.04 и 12.04.04 – «Биотехнические системы и технологии», а также может быть рекомендовано студентам со специализацией в области естественных наук.

ИТМО

ИТМО (Санкт-Петербург) – национальный исследовательский университет, научно-образовательная корпорация. Альма-матер победителей международных соревнований по программированию. Приоритетные направления: IT и искусственный интеллект, фотоника, робототехника, квантовые коммуникации, трансляционная медицина, Life Sciences, Art&Science, Science Communication.

Лидер федеральной программы «Приоритет-2030», в рамках которой реализовывается программа «Университет открытого кода». С 2022 ИТМО работает в рамках новой модели развития – научно-образовательной корпорации. В ее основе академическая свобода, поддержка начинаний студентов и сотрудников, распределенная система управления, приверженность открытому коду, бизнес-подходы к организации работы. Образование в университете основано на выборе индивидуальной траектории для каждого студента.

ИТМО пять лет подряд – в сотне лучших в области Automation & Control (кибернетика) Шанхайского рейтинга. По версии SuperJob занимает первое место в Петербурге и второе в России по уровню зарплат выпускников в сфере IT. Университет в топе международных рейтингов среди российских вузов. Входит в топ-5 российских университетов по качеству приема на бюджетные места. Рекордсмен по поступлению олимпиадников в Петербурге. С 2019 года ИТМО самостоятельно присуждает ученые степени кандидата и доктора наук.

© Университет ИТМО, 2026

© Кузьмин В.Н., Бурункова Ю.Э., Самуйлова Е.О.

СОДЕРЖАНИЕ

Введение.....	5
Раздел 1 Номенклатура, изомерия и физические свойства поливинилового спирта	6
1.1. Номенклатура и изомерия	6
1.2. Физические свойства	8
Раздел 2 Способы получения поливинилового спирта	9
2.1. История открытия	9
2.2. Щелочной алкоголиз поливинилацетата (промышленный способ).....	10
2.3. Кислотный алкоголиз поливинилацетата	11
Раздел 3 Химическая модификация поливинилового спирта.....	14
3.1. Ацетализация.....	14
3.2. Этерификация.....	16
3.3. Кетализация	18
3.4. Уретанирование.....	19
3.5. Сульфирование	20
3.6. Прививка	20
3.7. Сшивание	21
3.7.1 Химическое сшивание	22
3.7.2 Физическое сшивание.....	23
Раздел 4 Биодegradация и деструкция поливинилового спирта.....	26
4.1. Деструкция.....	26
4.2 Биодegradация	28
Раздел 5 Применение поливинилового спирта	31
5.1. Обзор применения.....	31
Раздел 6 Старение и придание нерастворимости поливинилового спирту	34
6.1. Старение.....	34
6.2. Придание нерастворимости.....	37
Раздел 7 Задания для подготовки и углубленного изучения	41
7.1. Задания для подготовки.....	41
7.2. Задание для углубленного изучения	43
7.3. Задание для углубленного изучения	44
Список литературы	45

ВВЕДЕНИЕ

Поливиниловый спирт занимает особое место в современной индустрии полимерных материалов благодаря своему уникальному сочетанию свойств, таким как водорастворимость, биоразлагаемость, высокая адгезия и пленкообразующая способность. Широчайший спектр применения этого продукта, охватывающий текстильную и бумажную промышленность, производство упаковочных материалов, строительство, медицину и даже нефтегазовый сектор, делает его стратегически важным объектом для химической технологии. Однако получение поливинилового спирта с заданными характеристиками является сложной многостадийной задачей, где конечные свойства материала напрямую зависят от условий проведения процесса. Именно поэтому изучение инженерии с позиции химии поливинилового спирта становится фундаментальной основой для понимания того, как лабораторный синтез трансформируется в эффективное и безопасное промышленное производство.

В настоящем учебном пособии рассмотрены ключевые аспекты химии и технологии поливинилового спирта. Материал пособия структурирован по следующим основным разделам: номенклатура, изомерия и физические свойства поливинилового спирта; способы его получения, включая историю открытия и методы алкоголиза поливинилацетата; химическая модификация (ацетализация, этерификация, кетализация, уретанирование, сульфирование, прививка и сшивание); процессы деструкции и биодegradации; многообразные области применения поливинилового спирта в биомедицине, экологии и других сферах; вопросы старения и придания нерастворимости. Для углубленного изучения материала в пособии представлены практические задания.

Данное пособие направлено на формирование у обучающихся системных знаний о свойствах и структуре поливинилового спирта (ПВС), методах его модификации в рамках освоения дисциплины «Наноматериалы в биоинженерии». В пособии приведена информация о композиционных материалах на основе поливинилового спирта для решения профессиональных задач, а именно для производства матриц для наноматериалов, биосовместимых покрытий и биоразлагаемой упаковки.

В результате ознакомления с пособием обучающийся должен:

Знать: особенности химического строения ПВС, методы получения и модификации ПВС, методы анализа критерии биоразлагаемости полимерных материалов. Уметь: интерпретировать данные о структуре композитов на основании полученных экспериментальных данных, прогнозировать поведение ПВС-содержащих материалов, проводить критический анализ научной литературы по теме. Владеть: Навыками расчета и оценки эффективности проводимых технологических операций (получение, модификация, разложение и др.), выбора экологически безопасных компонентов при создании композитов.

Материалы, изложенные в пособии направлены на формирование следующих компетенций ПК-3 (Проводит управление процессом переработки полимерных и композиционных материалов), ПК-6 (Организация и проведение научных исследований в области биоинженерии и медицины).

Методические рекомендации по работе с пособием для преподавателей. В первую очередь следует обратить внимание обучающихся на важность междисциплинарного подхода при изучении ПВС, на его характеристики с точки зрения химии полимеров, физики твердого тела и экологии. Во-вторых, в связи с большим объемом научных исследований в данной области, синтезом новых веществ, а также развитием и усложнением методов анализа при подготовке к практическим занятиям (подготовке презентаций и докладов) рекомендуется использовать актуальные исследования, опубликованные в рецензируемых российских и зарубежных журналах. Вместе с тем при проведении как лекционных, так и практических занятий текстовое описание протекающих процессов рекомендуется сопровождать графическими примерами (технологические схемы, спектры, реакции и др.)

Настоящее пособие будет также полезно для студентов химико-технической направленности, обучающихся по специальностям, связанным с технологией переработки полимеров, химической технологией и инженерией.

Автор подтверждает, что при подготовке рукописи инструменты искусственного интеллекта использовались исключительно для литературного редактирования, проверки грамматики и коррекции стиля. Весь содержательный контент, логика изложения и научные выводы созданы автором самостоятельно.

РАЗДЕЛ 1 НОМЕНКЛАТУРА, ИЗОМЕРИЯ И ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОЛИВИНИЛОВОГО СПИРТА

1.1. Номенклатура и изомерия

Поли(виниловый спирт): *англ. poly(vinyl) alcohol* – водорастворимый синтетический полимер, структурная формула которого приведена на рис.1.1.

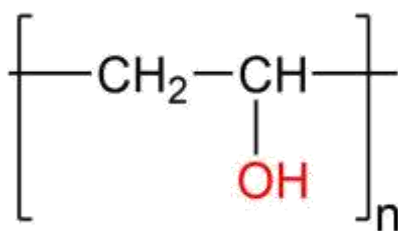


Рисунок 1.1 – Структурная формула поливинилового спирта

Систематическое название поливинилового спирта (ПВС) по ИЮПАК – *поли(1-гидроксиэтилен)*. Сокращенно в международных изданиях поливиниловый спирт обозначают как **PVOH**, **PVA**, или **PVAI**.

Структура макромолекулы поливинилового спирта характеризуется регулярным чередованием метиленовых и вторичных спиртовых звеньев. Каждый атом углерода, несущий гидроксильную группу, является асимметрическим центром, так как связан с четырьмя различными заместителями: атомом водорода, гидроксильной группой и двумя различными фрагментами полимерной цепи. Вследствие этого для ПВС возможна

только тактическая изомерия (изотактическая, синдиотактическая, атактическая формы), обусловленная наличием хиральных центров в каждом звене полимерной цепи (рис. 1.2).

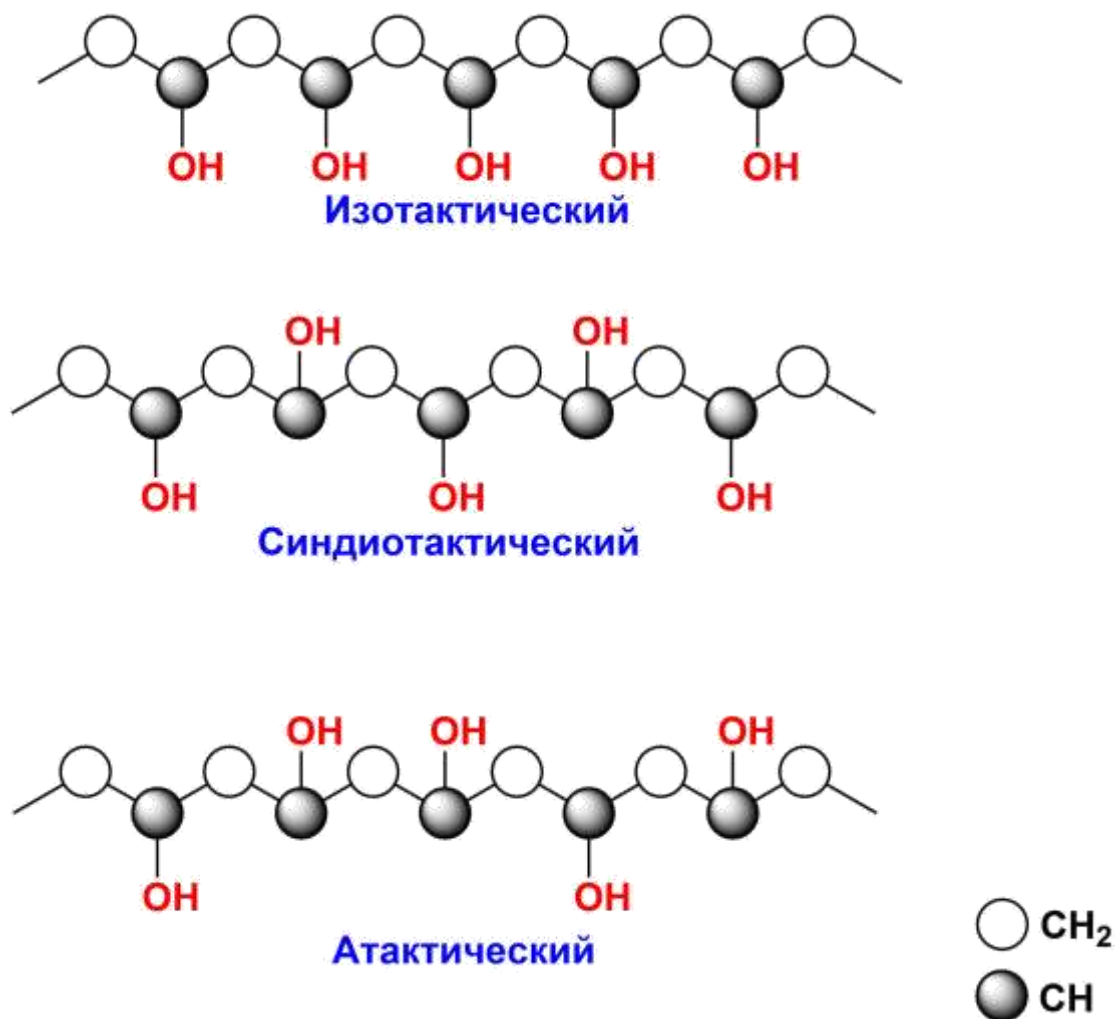


Рисунок 1.2 – Тактическая изомерия поливинилового спирта

Тактическая изомерия – это вид стереоизомерии, характеризующий упорядоченность расположения заместителей относительно основной цепи полимера в повторяющемся звене. Определяется пространственным расположением боковых групп (заместителей) при асимметричных атомах углерода вдоль полимерной цепи.

Атактический полимер – полимер, в котором заместители расположены беспорядочно: по одну и по другую сторону от основной полимерной цепи.

Изотактический полимер – полимер, в котором заместители расположены в пространстве по одну сторону от основной полимерной цепи.

Синдиотактический полимер – полимер, в котором заместители расположены поочередно по разные стороны от основной цепи, что соответствует регулярному чередованию *d*- и *l*-конфигураций асимметричных атомов углерода вдоль цепи.

1.2. Физические свойства

Молекулярная масса его повторяющегося звена составляет 44. Средняя молекулярная масса полимера составляет 120000. Степень гидролиза варьируется в пределах 70-100% (мол.). В сухом виде ПВХ представляет собой гранулы или порошок белого или кремового цвета, не имеющий запаха и вкуса. Его водные растворы прозрачны, нейтральные или слабокислые по реакции среды. 4-5%-ый раствор поливинилового спирта имеет рН от 5,0 до 6,5. Температура кипения (при давлении 760 мм рт.ст.) приблизительно 360°C. Температура плавления полимера превышает 200°C, а температура вспышки составляет около 79°C. При температуре около 228°C начинает разлагаться. При нагревании до температуры разложения выделяет едкий дым и раздражающие пары. Растворимость в воде увеличивается с уменьшением молекулярной массы ПВХ. Слаборастворим в этаноле, но нерастворим в других органических растворителях. Плотность варьируется от 1,19 г/см³ до 1,31 г/см³. Давление насыщенного пара пренебрежительно мало. Вязкость $\eta > 4,8-5,8$ мПа·с (4% раствор при 20°C), что соответствует средней молекулярной массе 26000-30000 Да. Показатель преломления: 1,49-1,53. Кислотное число ≤ 3000 . Рейтинг нестабильности NFPA – 0. Огнестойкость NFPA – 2. Рейтинг здоровья NFPA – 0. Легковоспламеняющееся вещество.

ВОПРОСЫ И ЗАДАЧИ К РАЗДЕЛУ 1

Вопросы для подготовки

1. Объясните, почему в структуре ПВХ возможна только тактическая изомерия, а другие виды стереоизомерии отсутствуют.
2. Как различие тактических форм ПВХ влияет на его кристалличность, растворимость и механические свойства? Ответ подтвердите научными литературными источниками (приведите не менее трех источников).
3. Как степень гидролиза поливинилового спирта влияет на его взаимодействие с растворителем и вязкость раствора? Ответ подтвердите научными литературными источниками (приведите не менее трех источников).
4. Как можно увеличить растворимость ПВХ с высокой степенью гидролиза без изменения температуры воды?

Задачи

1. Рассчитайте, сколько граммов поливинилового спирта нужно растворить в 250 мл воды, чтобы получить 8% раствор.
2. Для лабораторной работы необходимо приготовить 500 мл 5%-ного раствора ПВХ с минимальной вязкостью. Какую температуру воды вы выберете и какие действия предпримете для равномерного растворения?
3. Сравните скорость растворения двух образцов ПВХ: с молекулярной массой 50000 и 200000, оба с полной степенью гидролиза. Как это повлияет на приготовление раствора?

РАЗДЕЛ 2 СПОСОБЫ ПОЛУЧЕНИЯ ПОЛИВИНИЛОВОГО СПИРТА

2.1. История открытия

ПВС был впервые получен в 1924 году Германом и Хенелем в результате реакции омыления жидкого поливинилового эфира гидроксидом калия (рис.2.1).

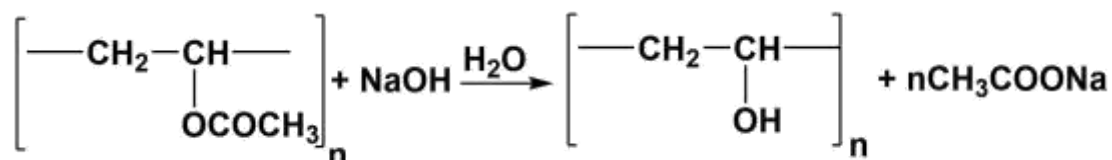


Рисунок 2.1 – Уравнение реакции омыления поливинилового эфира

ПВС не получают прямой полимеризацией винилового спирта. Виниловый спирт нестабилен, он изомерен с ацетальдегидом. Енольная форма винилового спирта термодинамически менее выгодна, чем карбонильная форма (ацетальдегид) (рис.2.2). Поэтому он мгновенно изомеризуется и не может существовать в заметных количествах. Связь С=О (в альдегиде) значительно прочнее, чем С=C (в еноле). Энергия молекулы ацетальдегида ниже, чем у винилового спирта – разница составляет около 42-50 кДж/моль. Карбонильная группа стабилизирована резонансом и полярностью, чего нет у простого енола без введения дополнительных заместителей.



Рисунок 2.2 – Кето-енольная таутомерия

Таутомерия – это обратимая изомерия, при которой изомеры (таутомеры) быстро переходят друг в друга за счёт миграции атома водорода и смещения кратной связи, находясь в динамическом равновесии. Выделяют различные виды изомерии: кето-енольную, лактам-лактимную, кетимин-енаминную, нитро-изонитрозо, нитро-изонитро.

Полученный ПВС в результате реакции Германа и Хенеля имеет атактическую цепочечную структуру и, следовательно, является аморфным. Однако его можно растягивать в кристаллические волокна. Небольшой размер ОН-групп позволяет им вписываться в кристаллическую решетку. ПВС выпускается в различных сортах, отличающихся молекулярной массой и степенью гидролиза, которая определяет растворимость полимера в воде. На рис.2.3 представлена общая схема реакции, иллюстрирующая синтез ПВС из винилацетата.

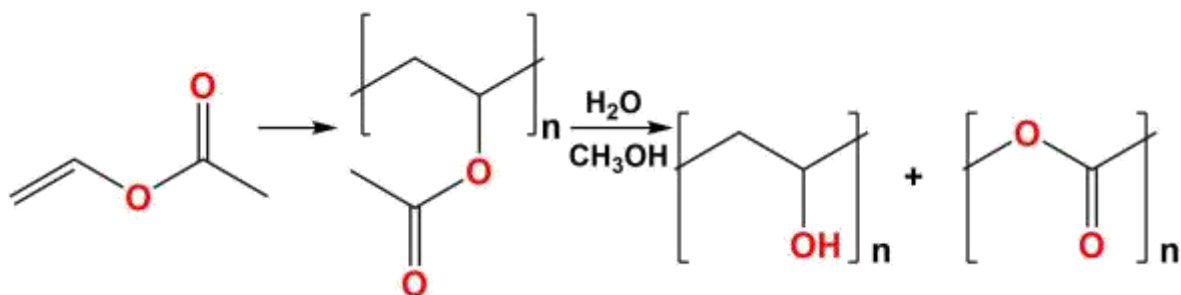


Рисунок 2.3 – Схема реакции синтеза ПВС из винилацетата

2.2. Щелочной алкоголиз поливинилацетата (промышленный способ)

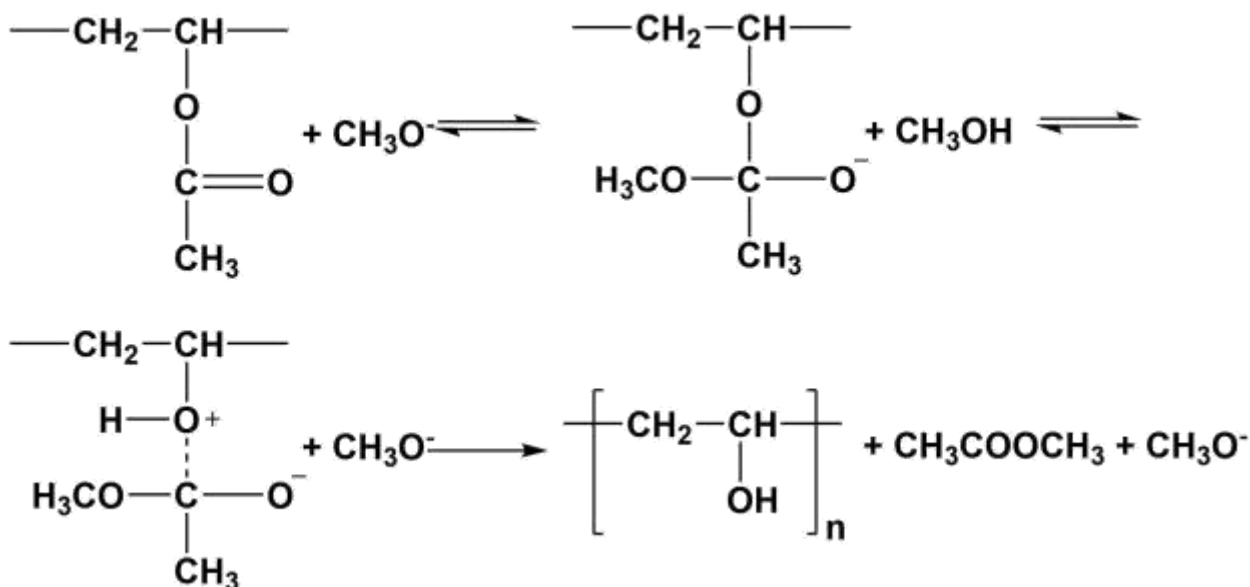


Рисунок 2.4 – Схема реакции щелочного алкоголиза поливинилацетата

Щелочной алкоголиз (рис.2.4) поливинилацетата является промышленным методом получения поливинилового спирта и основан на реакции этерификации сложноэфирных групп полимера в среде низших спиртов, чаще всего метанола, в присутствии щелочи. В качестве исходного сырья используется поливинилацетат – продукт радикальной полимеризации винилацетата. Процесс проводят в растворе метанола при добавлении гидроксида натрия или калия, которые выполняют роль катализатора и одновременно инициируют образование активных алкоксид-ионов.

Химическая сущность процесса заключается в нуклеофильной атаке метоксид-иона на карбонильный атом углерода ацетатной группы в звене поливинилацетата. В результате образуется промежуточный тетраэдрический комплекс, который далее распадается с образованием метилацетата и звена полимера, содержащего гидроксильную группу. Таким образом, сложноэфирная группа $-\text{OCOCH}_3$ превращается в гидроксильную группу $-\text{OH}$, а побочным низкомолекулярным продуктом реакции является метилацетат.

Теоретически, в случае избытка щелочного агента побочным продуктом реакции могут выступать ацетаты, а целевым – поливиниловый спирт. Реакция щелочного алкоголиза поливинилацетата с избытком щелочи протекает по цепному механизму. Таким образом, может образовываться ПВС, но с меньшей растворимостью.

Цепной механизм реакции – это класс последовательных многостадийных реакций, в ходе которых исходные вещества с участием активных частиц (свободных радикалов, атомов и возбужденных молекул) превращаются в продукты через ряд повторяющихся элементарных реакций. В результате реакций также происходит образование новых активных частиц, помимо продукта. Выделяют несколько стадий механизма цепной реакции: зарождение, развитие и обрыв цепи.

Массовая доля ацетатных групп – это доля ацетатных групп в пересчете на сухой продукт (выражается в %). По ГОСТ 10779-78 определяется обратным методом кислотно-основного титрования. Также, в современном мире массовую долю ацетатных групп возможно определить методом ИК-спектроскопии, измерением интенсивности полос поглощения для ацетатных и гидроксильных групп.

Степень омыления поливинилового спирта – это характеристика, которая отражает долю ацетатных групп в поливинилацетате, превращенных в гидроксильные (выражается в %).

*Марка (или маркировка) поливинилового спирта – это стандартное сокращенное обозначение, которое указывает на свойства продукта и степень омыления поливинилацетата. Пример, ПВС 5/9: цифра 5 – указывает на значение вязкости (измеряется в мПа*с), цифра 9 – условный номер, указывает на степень омыления. Точное значение указывается в паспорте качества продукта.*

Щелочной алкоголиз поливинилацетата в промышленности происходит при температуре 20-60°C. После получения готового продукта для контроля качества рассчитывается массовая доля ацетатных групп, и, продукт относят к определенной марке.

После завершения реакции проводят нейтрализацию щелочи, отмывку побочных продуктов и сушку полимера. Метилацетат и метанол регенерируют и возвращают в процесс, что делает технологию экономически эффективной. Щелочной алкоголиз поливинилацетата является ключевой стадией производства поливинилового спирта, широко применяемого в производстве плёнок, волокон, клеевых композиций и водорастворимых материалов.

2.3. Кислотный алкоголиз поливинилацетата

Кислотный алкоголиз поливинилацетата (рис.2.5) представляет собой процесс кислотно-катализируемой этерификации сложноэфирных групп полимера в среде спирта. В отличие от щелочного варианта, реакция протекает в присутствии протонных кислот, которые активируют карбонильную группу ацетатного фрагмента за счёт протонирования атома кислорода карбонила. Это приводит к увеличению электрофильности карбонильного атома углерода и облегчает нуклеофильную атаку молекулы спирта.

На первой стадии происходит присоединение протона к карбонильному кислороду сложноэфирной группы звена поливинилацетата, в результате чего образуется активированный катионный интермедиат. Затем молекула спирта ROH атакует карбонильный атом углерода с образованием промежуточного комплекса. Внутримолекулярные перегруппировки и перенос протона приводят к распаду этого комплекса с отщеплением уксусной кислоты и формированием нового сложноэфирного звена либо, при глубоком протекании процесса, к образованию гидроксильной группы в макромолекуле.

В результате кислотного алкоголиза ацетатные группы $-\text{OCOCH}_3$ частично или полностью замещаются на $-\text{OH}$, а низкомолекулярным продуктом реакции является соответствующий сложный эфир уксусной кислоты или сама уксусная кислота, в зависимости от условий процесса. Кислота в ходе реакции регенерируется, выполняя роль катализатора.

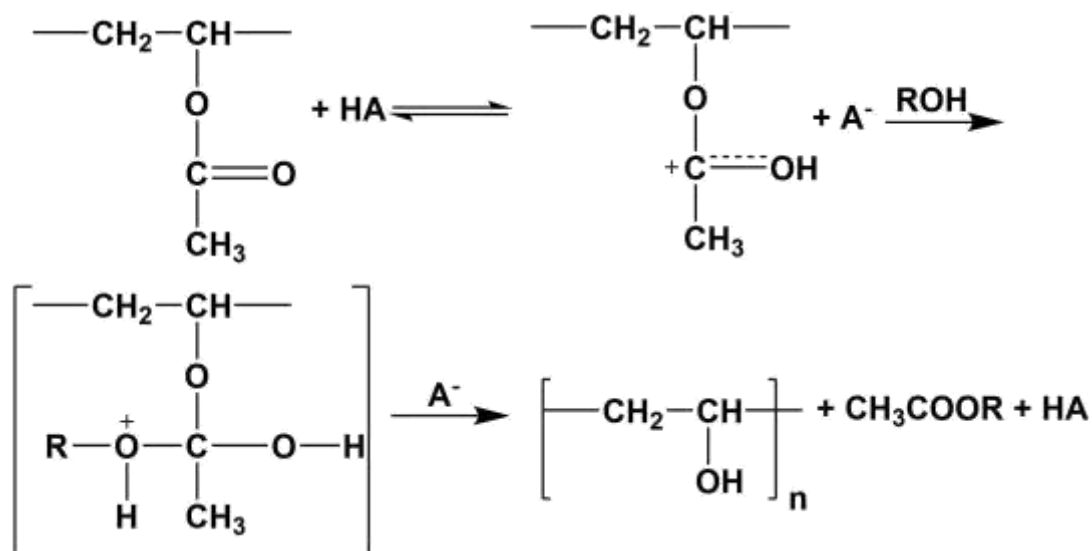


Рисунок 2.5 – Схема реакции кислотного алкоголиза поливинилацетата

Процесс обычно проводят в растворе спирта при повышенных температурах, обеспечивающих достаточную скорость реакции. В отличие от щелочного алкоголиза, кислотный механизм менее селективен и может сопровождаться побочными реакциями, включая деструкцию макромолекулярной цепи вследствие кислотного гидролиза, что приводит к снижению молекулярной массы полимера. Поэтому в промышленной практике данный метод применяется реже, уступая щелочному способу, который обеспечивает более мягкие условия и лучшее сохранение структуры полимера.

Тем не менее кислотный алкоголиз представляет интерес с точки зрения механизма реакции и используется в лабораторных исследованиях для изучения кинетики этерификации и влияния природы спирта и кислоты на глубину превращения ацетатных групп в поливиниловом эфире или поливиниловом спирте.

ВОПРОСЫ И ЗАДАЧИ К РАЗДЕЛУ 2

Вопросы для подготовки

1. Что такое поливиниловый спирт и как его получают промышленным способом?
2. Каким образом осуществляется гидролиз поливинилацетата для получения ПВС?
3. Какие факторы влияют на степень гидролиза ПВС и как это отражается на свойствах полимера?

На вопросы 4-10 ответьте, применяя аргументацию из доступной научной литературы.

4. Чем отличается полный гидролиз ПВС от частичного, и в каких случаях используется каждая форма?
5. Какие методы термического и химического гидролиза применяются для получения ПВС?
6. Почему контроль температуры и pH среды важен при гидролизе поливинилацетата?
7. Какие дополнительные химические реакции могут происходить при гидролизе ПВС и как они влияют на конечный продукт?
8. Какие преимущества промышленного гидролиза поливинилацетата перед прямым синтезом поливинилового спирта?
9. Как степень гидролиза ПВС влияет на его растворимость в воде и органических растворителях?
10. Какие промышленно применяемые технологии позволяют регулировать молекулярную массу и вязкость получаемого ПВС?

Задачи

1. Поливинилацетат гидролизован до ПВС с 92% степенью гидролиза. Рассчитайте, какая доля ацетатных групп осталась в полимере.
2. Для гидролиза 500 г поливинилацетата до ПВС с 95% степенью гидролиза используют раствор NaOH. Рассчитайте массу гидроксида натрия, необходимую для реакции, если весь полимер состоит из повторяющихся единиц $\text{CH}_2\text{CH}(\text{O}_2\text{CCH}_3)$.
3. Если исходный ПВА имеет молекулярную массу 100 000 г/моль, а при частичном гидролизе 85% ацетатных групп превращаются в гидроксильные, как изменится средняя молекулярная масса повторяющейся единицы ПВС?
4. Для гидролиза 1 кг поливинилацетата используется 90 г NaOH. Определите степень гидролиза, если исходный полимер полностью состоит из ацетатных единиц.
5. Для получения ПВС с 80% степенью гидролиза смешивают исходный ПВА с полностью гидролизованным ПВС. Рассчитайте массовые доли исходных полимеров для получения заданного состава.

РАЗДЕЛ 3

ХИМИЧЕСКАЯ МОДИФИКАЦИЯ ПОЛИВИНИЛОВОГО СПИРТА

3.1 Ацетализация

В присутствии кислоты и при нагревании альдегиды (формальдегид, бутиральдегид) реагируют с гидроксильными группами ПВС, образуя циклические ацетильные связи $-O-CH(R)-O-$. Реакция обратима и сопровождается выделением воды. Для получения продукта реакцию проводят с избытком альдегида или с удалением образующейся воды (рис.3.1).

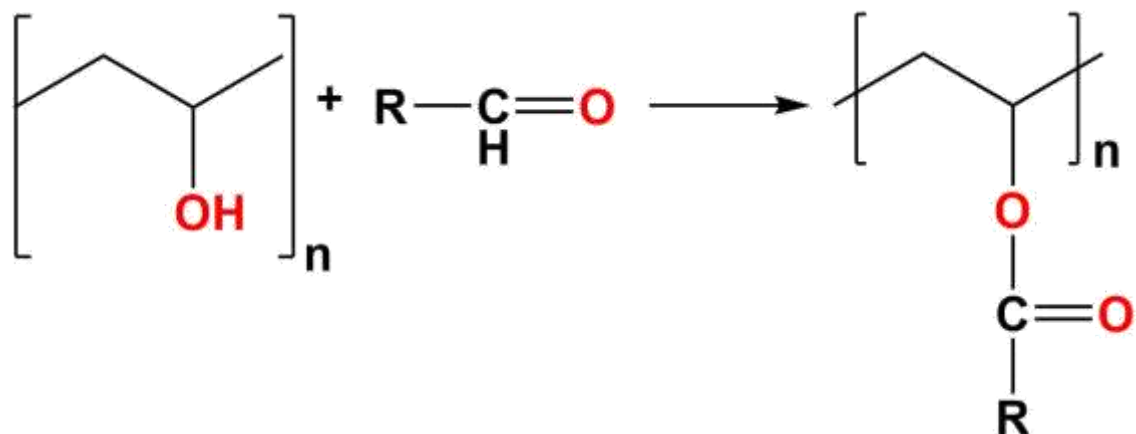


Рисунок 3.1 – Схема реакции ацетализации поливинилового спирта

Механизм реакции включает протонирование карбонильной группы альдегида, нуклеофильное присоединение гидроксильной группы полимера с образованием полуацетального промежуточного соединения и последующее взаимодействие со второй гидроксильной группой с формированием устойчивой ацетальной связи. В зависимости от условий реакции возможно образование как внутримолекулярных циклических структур, так и межмолекулярных сшивок, что приводит к частичному пространственному структурированию материала.

В результате ацетализации существенно изменяется комплекс свойств полимера. Снижается гидрофильность, поскольку часть полярных гидроксильных групп замещается менее полярными ацетальными фрагментами, ослабевает способность к образованию водородных связей с молекулами воды. Растворимость в воде уменьшается; при высокой степени ацетилирования полимер теряет способность растворяться и лишь набухает в водной среде. Повышаются водостойкость и химическая стойкость материала, особенно по отношению к действию влаги и разбавленных растворов кислот и щелочей.

Одновременно улучшаются механические характеристики: прочность и модуль упругости пленок возрастают за счет ограничения подвижности макромолекулярных цепей и частичного формирования сетчатой структуры. Снижается склонность к ползучести и растворению во влажной среде. Наиболее известным промышленным продуктом ацетализации является поливинилбутираль, получаемый взаимодействием ПВС с бутиральдегидом; он широко применяется в производстве многослойного

безопасного стекла, лакокрасочных материалов и клеевых композиций благодаря сочетанию прочности, адгезии и устойчивости к воздействию влаги.

Степень ацетилирования – это количественная характеристика, которая показывает, какая доля гидроксильных групп ($-OH$) в полимерной цепи поливинилового спирта прореагировала с альдегидом и превратилась в ацетальные группы. Может выражаться в мольных процентах (моль %). Так как технический ПВС никогда не бывает предельно чистым, его цепь состоит из трёх типов звеньев: спиртовых – остались непрореагировавшими, ацетатных – остатки от синтеза (недогидролизованые), ацетальные – полученные в реакции. Сумма их долей всегда равна 100%.

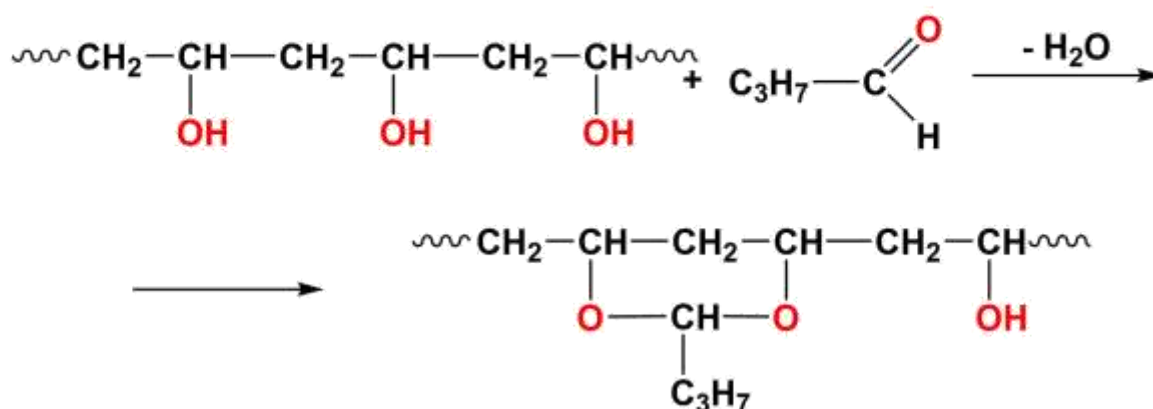


Рисунок 3.2 – Схема получения бутирального альдегида в результате ацетилирования поливинилового спирта масляным альдегидом

При использовании бутирального альдегида (его схема получения приведена на рис.3.2) в реакции ацетализации формируются ацетальные фрагменты с объёмными гидрофобными бутильными заместителями, что дополнительно снижает полярность макромолекулы и уменьшает её сродство к воде. В результате образуется поливинилбутираль – термопластичный полимер, сочетающий пониженную гидрофильность с высокой эластичностью и способностью к прочному сцеплению с различными неорганическими поверхностями, прежде всего со стеклом.

Структура поливинилбутираля представляет собой сополимерную систему, содержащую ацетализованные звенья, остаточные гидроксильные группы и небольшое количество непрореагировавших ацетатных фрагментов. Наличие остаточных $-OH$ групп обеспечивает высокую адгезию за счёт образования водородных связей и межфазного взаимодействия, тогда как бутильные радикалы придают материалу гибкость, ударопрочность и устойчивость к воздействию влаги. Такое сочетание полярных и неполярных участков обуславливает оптимальный баланс прочности и пластичности.

Поливинилбутираль отличается прозрачностью, хорошими оптическими свойствами, стойкостью к ультрафиолетовому излучению и способностью эффективно поглощать механическую энергию удара. Благодаря этим характеристикам он широко используется в производстве многослойного безопасного стекла, где выполняет функцию промежуточного слоя, удерживающего осколки при разрушении. Кроме того, материал применяется в лакокрасочных покрытиях, клеевых композициях и электроизоляционных материалах, где важны его адгезионные свойства, химическая стойкость и механическая прочность.

3.2. Этерификация

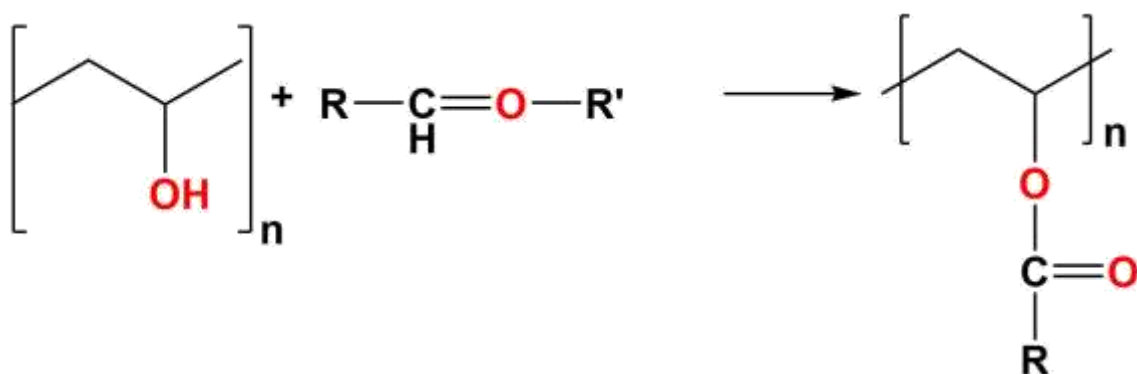


Рисунок 3.3 – Схема реакции этерификации поливинилового спирта

Этерификация поливинилового спирта (общая схема приведена на рис.3.3) представляет собой реакцию взаимодействия гидроксильных групп макромолекулы с карбоновыми кислотами, их ангидридами или хлорангидридами (рис.3.4), в результате которой образуются сложноэфирные связи и выделяется вода либо галогеноводород. В данном случае под этерификацией поливинилового спирта подразумевается его модификация. Таким образом, этерификация – это есть реакция, происходящая по одностадийному бимолекулярному механизму нуклеофильного замещения S_N2 , в результате которой происходит атака нуклеофила (гидроксильная группа поливинилового спирта) и отщепление уходящей группы (в случае реакции: с карбоновой кислотой – вода, с ангидридом – карбоксилат-ион, с хлорангидридом – хлорид-ион).

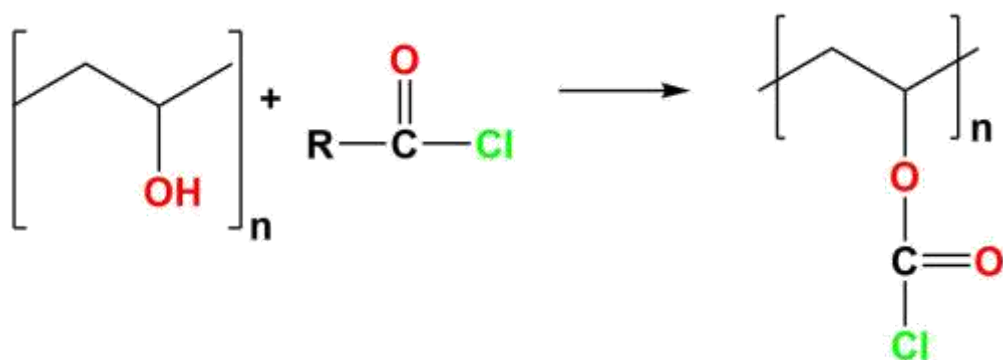


Рисунок 3.4 – Схема модификации поливинилового спирта хлорангидридами

Модификация поливинилового спирта в результате этерификации способствует улучшению химической стойкости и адгезии к гидрофобным поверхностям, и, повышению температуры разложения. Одним из распространенных способов улучшения данных свойств является модификация термической этерификацией. Способ используется при повышенных температурах.

***Термическая этерификация** – термическая реакция ($>90^{\circ}\text{C}$) между молекулой ПВС и карбоновой кислоты (ди-, трикарбоновые кислоты и пр.). Проводится без добавления катализаторов. В процессе реакции происходит образование сложноэфирных связей за счет дегидратации в результате испарения. Метод позволяет улучшить механические свойства и водостойкость в результате сшивания.*

Использование линейных алифатических кислот (таких как янтарная и глутаровая) позволяет создать материал с оптимальным соотношением кристалличности и эластичности, что важно для создания «умных упаковочных материалов». Высокореакционные кислоты (малоновая и малеиновая) образуют плотносшитые структуры, которые используются во влагонепроницаемых покрытиях и быстроотвердевающих клеях. Высокая реакционная способность малоновой и малеиновой кислот обуславливается отрицательным индуктивным эффектом (-I) и небольшим размером молекул. Полифункциональные кислоты востребованы в биомедицине, но, стоит учитывать, что избыточная сшивка может привести к разложению под действием воды. Поэтому, стоит отметить, этерификацию хлорангидридами (рис.3.4) из-за процесса в мягких условиях или без действия растворителя. В зависимости от структуры ангидрида образующаяся структурная сеть ПВС может обладать различной величины гибкости, жесткости и гидрофильности.

Существуют данные о процессе твердофазной этерификации поливинилового спирта малоновой кислотой без применения катализаторов и повышенных температур. Исходно гидрогели ПВС с добавкой малоновой кислоты получали методом замораживания-оттаивания, при котором формируется физически сшитая сетка за счёт кристаллитов ПВС и системы водородных связей. Ключевым этапом являлась последующая сушка образцов при комнатной температуре. В процессе удаления воды расстояние между гидроксильными группами ПВС и карбоксильными группами кислоты уменьшалось, что создавало условия для протекания реакции этерификации в твёрдой фазе. Образующаяся вода удалялась из системы, способствуя смещению равновесия в сторону образования сложноэфирных связей. Формирование сложноэфирных групп подтверждено ИК-спектроскопией и рентгеноструктурным анализом, а также модельной реакцией малоновой кислоты с этиленгликолем при комнатной температуре. После сушки и повторного набухания гидрогели становились нерастворимыми в горячей воде и устойчивыми к действию разрушителей водородных связей, что свидетельствует о появлении ковалентных поперечных сшивок. Малоновая кислота может связывать две цепи ПВС, образуя химические узлы сетки, либо образовывать одну эфирную связь с одновременным участием второй карбоксильной группы в водородном связывании. В результате увеличивается плотность сшивки и существенно улучшаются механические свойства материала. Данный способ

модификации является довольно простым в техническом плане для химической инженерии. Сам процесс описывается в соответствии с уравнением на рисунке 3.5.



Рисунок 3.5 – Общее уравнение реакции поливинилового спирта и малоновой кислоты

3.3. Кетализация

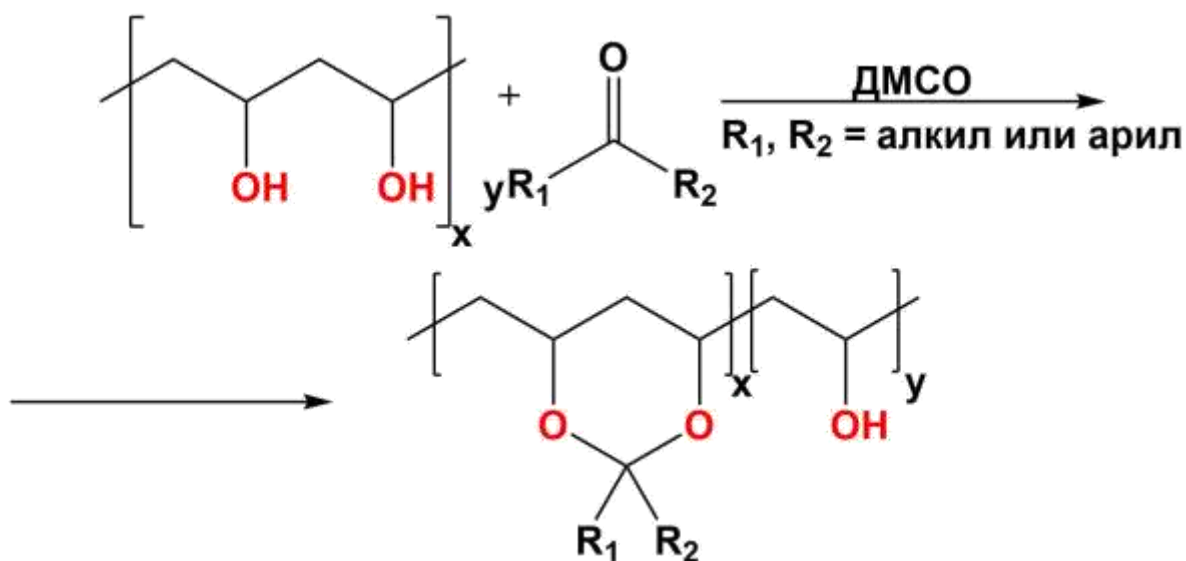


Рисунок 3.6 – Модификация поливинилового спирта в результате кетализации

Кетализация (рис.3.6) представляет собой химическую модификацию поливинилового спирта, при которой гидроксильные группы макромолекулы реагируют с альдегидами или кетонами с образованием циклических групп. Реакция протекает по механизму нуклеофильного присоединения гидроксильной группы к карбонильному углероду с последующим внутримолекулярным циклированием, в результате чего формируется стабильная циклическая структура. Наиболее часто используют формальдегид, ацетон, глиоксаль и их производные, что позволяет вводить в полимерную цепь пяти- или шестичленные кольца, повышающие термическую и химическую стойкость. Кетализация проводится в безводной или маловодной среде, обычно в органических растворителях, таких как метанол, этанол или ацетон, при контролируемой температуре 20-60 °С для предотвращения побочных реакций с водой. Степень модификации регулируется мольным соотношением альдегида и гидроксильных групп ПВС, продолжительностью реакции и кислотностью среды, поскольку часто используют кислотные катализаторы, например паратолуолсульфокислоту. В результате кетализации уменьшается гидрофильность полимера, снижается его растворимость в воде и улучшаются механические свойства и термостабильность пленок. Кетализованные производные ПВС находят применение в

производстве водо- и химически стойких покрытий, пленок, клеев и композиционных материалов с повышенной устойчивостью к влаге и растворителям.

3.4. Уретанирование

Уретанирование поливинилового спирта – это введение уретановых групп в макромолекулы поливинилового спирта, в результате взаимодействия его гидроксильных групп с изоцианатами. Протекает по механизму нуклеофильного присоединения A_N . Нуклеофилом выступает атом кислорода гидроксильной группы, который атакует электрофильный атом углерода изоцианатной группы. В результате взаимодействий образуется уретановая связь, как это показано на рисунке 3.7.

В качестве модифицирующих агентов используют моно-, ди- и полиизоцианаты (толуилендиизоцианат, гексаметилендиизоцианат и метилendifенилдиизоцианат). Применение диизоцианатов позволяет осуществлять сшивание макромолекул ПВС с образованием пространственно-сшитых структур.

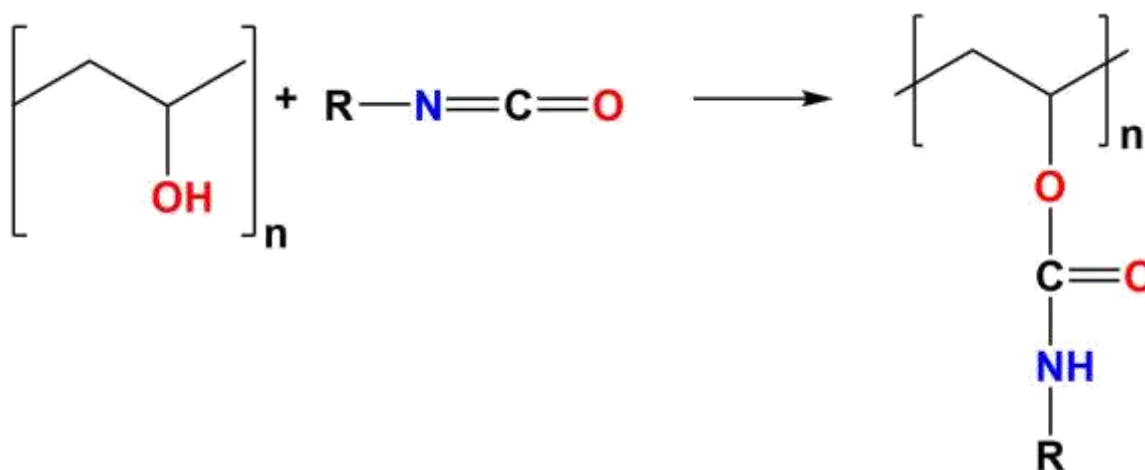


Рисунок 3.7 – Схема реакции уретанирования поливинилового спирта

Процесс уретанирования проводят в безводной среде, так как изоцианатные группы активно реагируют с водой с образованием мочевинных производных и диоксида углерода. В качестве растворителей используют диметилформамид, диметилсульфоксид или другие апротонные полярные среды. Температура реакции обычно составляет 40-90°C. Для ускорения процесса могут применяться катализаторы, например третичные амины или соединения олова. Степень модификации регулируется мольным соотношением изоцианатных и гидроксильных групп, температурой, продолжительностью реакции и концентрацией реагентов.

В результате уретанирования снижается гидрофильность ПВС, уменьшается его растворимость в воде, повышаются термическая стойкость, механическая прочность и адгезионные характеристики. При частичной модификации материал сохраняет пленкообразующую способность и эластичность, тогда как при высокой степени замещения и сшивке образуются водонерастворимые термореактивные композиции. Уретанированные производные ПВС применяются для получения покрытий, клеевых

композиций, мембран и композиционных материалов с регулируемыми барьерными и прочностными свойствами.

3.5. Сульфирование

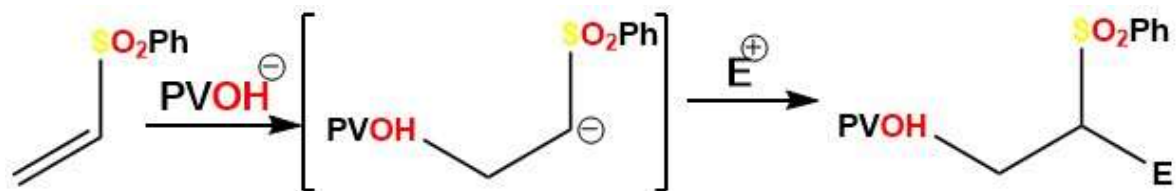


Рисунок 3.8 – Модификация поливинилового спирта в ходе сульфирования

Модификация поливинилового спирта сульфированием возможна только через введение сульфогрупп в процессе сшивания, то есть не прямым способом. Это позволяет сделать поливиниловый спирт нерастворимым гелем с протоннообменной активностью.

В данном контексте можно рассмотреть реакцию Михаэля (рис.3.8), как метод получения сульфопроизводных. В роли нуклеофила выступает гидроксильная группа поливинилового спирта, которая атакует бета-углеродный атом двойной связи винилсульфона (или его производных). Таким образом, сульфогруппа связывается с полимерной сеткой через эфирный мостик. Введение сульфогрупп в поливиниловый спирт способствует повышению ионной проводимости. Реакция по Михаэлю позволяет избежать жестких условий: в случае с концентрированной серной кислотой наступает деструкция полимерной цепи.

3.6. Прививка

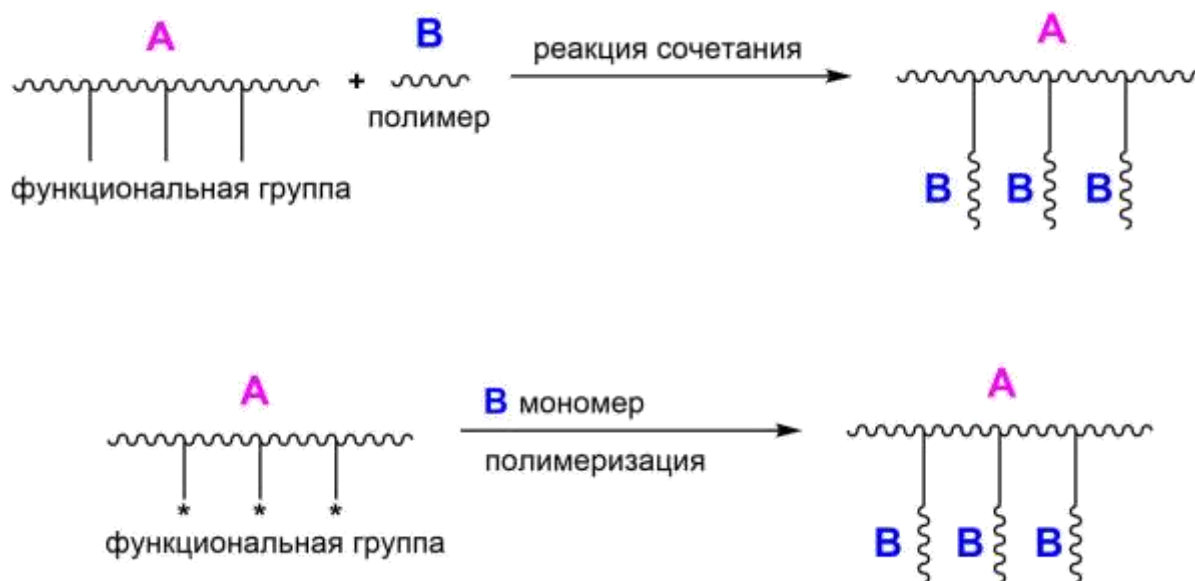


Рисунок 3.9 – Схематичное изображение метода прививки

Прививка (рис.3.9) представляет один из наиболее эффективных и гибких методов химической модификации поливинилового спирта. Этот метод позволяет изменять физико-химические свойства за счет введения боковых цепей других полимеров или функциональных групп на основную цепь поливинилового спирта. Сущность процесса заключается в иницировании новых полимерных цепей, которые «привиты» от активных центров поливинилового спирта. В результате образуется разветвленная структура с комбинированными свойствами исходного полимера и привитого компонента. Можно выделить следующие виды прививки: объемная и поверхностная.

Объемная прививка – это вид модификации, которая происходит по всему материалу. При таком виде используется, как правило, свободнорадикальная полимеризация (с участием инициаторов $AIBN$, $(BzO)_2$, $(NH_4)_2S_2O_8$). Радикалы инициаторов вступают в реакцию с мономерами, что приводит к ковалентному присоединению функциональных групп. За счет объемной прививки улучшаются функциональные свойства.

Поверхностная прививка – это целенаправленный вид модификации, которая происходит только на поверхности материала без изменения объема. Метод используется в тех областях, где решающее значение играют поверхностные свойства материала (биомедицина и тканевая инженерия).

3.7. Сшивание

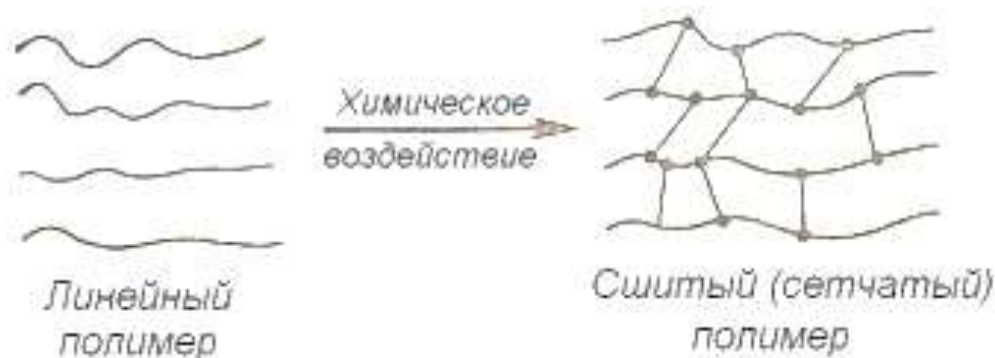


Рисунок 3.10 – Схема сшивания

Сшивание (рис.3.10) представляет собой ключевой процесс химической и физико-химической модификации поливинилового спирта, направленный на формирование пространственной сетчатой структуры за счёт образования поперечных связей между отдельными макромолекулами. В исходном состоянии поливиниловый спирт является линейным полимером, цепи которого удерживаются главным образом межмолекулярными водородными связями. При введении сшивающих агентов или воздействии специальных физических факторов между цепями формируются

ковалентные или координационные мостики, объединяющие их в единую трёхмерную сеть. В результате линейный термопластичный материал превращается в нерастворимый и, как правило, неплавкий сетчатый полимер, обладающий принципиально иным комплексом эксплуатационных свойств.

1.7.1 Химическое сшивание

Химическое сшивание поливинилового спирта представляет собой процесс формирования прочной трёхмерной сети за счёт образования ковалентных связей между отдельными полимерными цепями. В отличие от физического взаимодействия, такого как водородные связи, эти химические связи являются необратимыми, что значительно повышает структурную целостность материала и стабилизирует его свойства. Реакция сшивания происходит за счёт взаимодействия гидроксильных групп ПВС с функционально активными группами сшивающих агентов, включая альдегиды, органические и неорганические кислоты, ди- и полифункциональные изоцианаты (рис.3.11) и эпоксиды (рис.3.12).

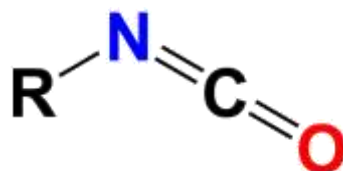


Рисунок 3.11 – Изоцианатная функциональная группа

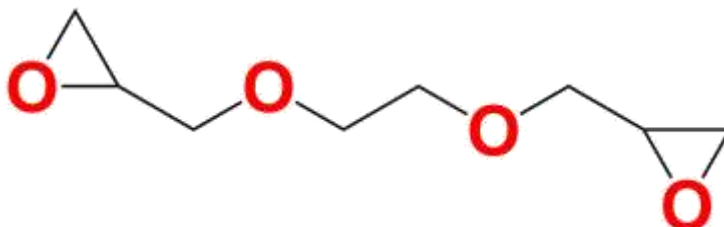


Рисунок 3.12 – Диглицидиловый эфир этиленгликоля (пример эпоксида)

Примером часто используемых сшивающих агентов служат глутаровый альдегид (рис.3.13) и лимонная кислота (рис.3.14). Глутаровый альдегид вступает в реакцию с гидроксильными группами ПВС, образуя стабильные ацетальные мостики, тогда как лимонная кислота связывает цепи посредством конденсации с образованием сложноэфирных соединений. В обоих случаях формируются прочные, необратимые ковалентные связи, которые повышают механическую прочность, устойчивость к влаге и термостойкость материала. Степень сшивки можно регулировать путём точного контроля концентрации сшивающего агента, что позволяет получать полимеры с заданными характеристиками для конкретных областей применения, от гибких гидрогелей до твёрдых плёнок и композитных материалов.

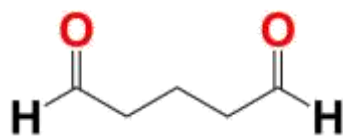


Рисунок 3.13 – Глутаровый альдегид

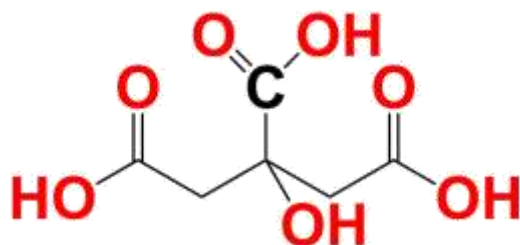


Рисунок 3.14 – Лимонная кислота

Свойства химически сшитого ПВС во многом зависят от условий проведения реакции. Температура, длительность обработки и pH среды оказывают ключевое влияние на плотность сетки и, как следствие, на механические и физико-химические характеристики материала. Химическое сшивание поливинилового спирта позволяет ему приобретать ряд функциональных свойств в нефтедобывающей промышленности, биомедицине, биоэнергетике (очистка воды).

Таким образом, химическое сшивание ПВС является универсальной технологией, позволяющей создавать материалы с регулируемой структурой и свойствами. Комбинированное использование химических и природных сшивающих агентов, вместе с оптимизацией условий реакции, открывает перспективы для разработки высокопроизводительных, экологически безопасных и долговечных полимерных материалов, способных удовлетворять требования современных инженерных, медицинских и промышленных приложений. В дальнейшем исследования должны быть направлены на расширение спектра биоосновных сшивающих агентов, повышение масштабируемости процессов и минимизацию экологического воздействия, что позволит внедрять эти материалы в широкомасштабное производство и устойчивое развитие отраслей.

1.7.2 Физическое сшивание

Метод физического сшивания поливинилового спирта (рис.3.15) представляет многократное чередование циклов замораживания и оттаивания. Линейная структура ПВС и большое количество –ОН-групп приводит к образованию упорядоченных структур за счет внутримолекулярных водородных связей. В результате происходит образование кристаллической сшитой сеточной структуры. Образованию гидрогеля способствует несколько циклов замораживания и оттаивания.

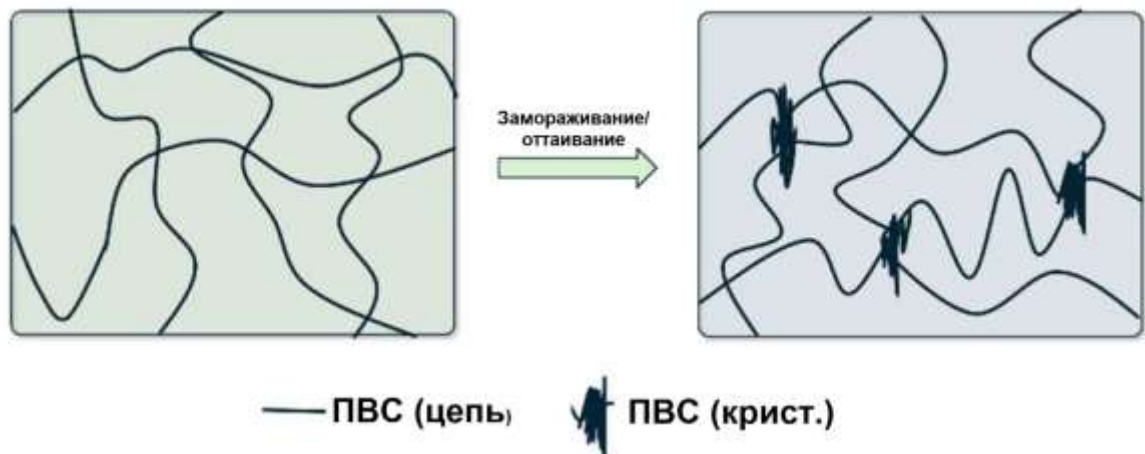


Рисунок 3.15 – Метод «замораживания-оттаивания»

Метод «замораживания-оттаивания» (или крио-метод) поливинилового спирта – это процесс, при котором водные растворы поливинилового спирта последовательно замораживают, выдерживают в замороженном состоянии и оттаивают для образования криогеля. Метод не требует дополнительных реагентов (сшивающих веществ или инициаторов).

Криогель на основе поливинилового спирта – это макропористый гелевый гетерофазный материал. Нековалентный полимерный гель, где цепи макромолекулы последовательно соединены друг с другом водородными связями в зонах микрокристалличности (узлы надмолекулярной сетки).

К ключевым факторам гидрогелей, полученных данным методом является: продолжительность процесса, температура и число циклов замораживания-оттаивания. Дополнительно влияние оказывают молекулярная масса, концентрация и степень гидролиза поливинилового спирта. Повышение температуры гелеобразования приводит к увеличению прочности материала и снижению его водопоглощения. Также можно установить зависимости, что чем выше степень гидролиза ПВС, тем более высокой механической прочностью он обладает. Это оказывает существенное влияние на размер пор и водопоглощение.

ВОПРОСЫ И ЗАДАЧИ К РАЗДЕЛУ 3

Вопросы

1. Что понимается под модификацией поливинилового спирта и какие цели она преследует?
2. В чем заключается различие между физической и химической модификацией ПВС?
3. Как физическое сшивание ПВС влияет на его механические свойства и способность удерживать воду?
4. Какие реакции относятся к химической модификации ПВС и какие изменения структуры они вызывают?

5. Как этерификация ПВС влияет на кристалличность, прочность и гидрофильность полимера?

6. В чем заключается процесс уретанирования ПВС и какие свойства материала он улучшает?

7. Какие цели преследует кетализация ПВС и как она изменяет растворимость и термостабильность полимера?

8. Как сульфирование и фосфорилирование ПВС изменяют его ионные свойства и потенциал для биосенсорных приложений?

9. Что дает прививка малых молекул или полимеров к ПВС и как это влияет на механические и биологические свойства материала?

10. Как аминирование гидроксильных групп ПВС улучшает иммобилизацию ферментов и функциональность биосенсорных платформ?

11. Какие преимущества получают гидрогели ПВС после химической модификации по сравнению с немодифицированными полимерами?

12. Как степень сшивания или химической модификации влияет на пористость, гибкость и способность к самовосстановлению ПВС?

13. Какие комбинации методов модификации используются для биомедицинских приложений и почему?

14. Как выбор модификации ПВС влияет на его термостабильность и долговечность в гидрогелях и пленках?

15. Почему важно контролировать условия химической модификации (температуру, pH, концентрацию реагентов) при получении ПВС с заданными свойствами?

Задачи

1. ПВС с молекулярной массой повторяющейся единицы 44 г/моль реагирует с уксусным ангидридом для получения ацетатных эфиров. Составьте уравнение реакции и рассчитайте, сколько граммов ангидрида потребуется для полной этерификации 100 г ПВС.

2. ПВС с 95% гидроксильных групп вступает в реакцию с изоцианатом в количестве 20% молярного избытка. Составьте уравнение образования уретановых связей и определите оставшуюся долю свободных –ОН групп.

3. Составьте уравнение реакции сульфирования ПВС хлорсульфоновой кислотой и рассчитайте массу реагента, необходимую для обработки 50 г ПВС с полной функционализацией 80% гидроксильных групп.

4. При ацетиловании ПВС выделяется уксусная кислота. Рассчитайте массу уксусной кислоты, образующейся при полном этерифицировании 200 г ПВС с повторяющейся единицей 44 г/моль.

5. Составьте уравнение реакции замещения –ОН на –NH₂ с использованием этилендиамина и рассчитайте, сколько граммов реагента потребуется для обработки 100 г ПВС с полной функционализацией 60% гидроксильных групп.

6. ПВС подвергается уретанированию и затем прививке малой молекулы. Рассчитайте теоретическую массу реагентов для 50 г полимера и составьте последовательные уравнения реакций.

7. Для ПВС с 80% гидроксильных групп необходимо модифицировать 40% –ОН через этерификацию с ангидридом. Рассчитайте молярное соотношение реагента и полимера и составьте схему реакции.

РАЗДЕЛ 4 ДЕСТРУКЦИЯ И БИОДЕГРАДАЦИЯ ПОЛИВИНИЛОВОГО СПИРТА

4.1. Деструкция

В процессе переработки и эксплуатации изделия из ПВС подвергаются воздействию различных деструктирующих факторов, среди которых наиболее значимыми являются термоокислительная, гидролитическая и радиационная деструкция. Понимание механизмов этих процессов необходимо для оптимизации технологических режимов экструзии и литья, прогнозирования срока службы материалов и разработки методов их утилизации.

Термоокислительная деструкция (рис.4.1) является доминирующим процессом при высокотемпературной переработке полимера (170-230°C) в присутствии атмосферного кислорода. Механизм данного процесса протекает по цепному радикальному типу. Под действием тепловой энергии происходит отрыв атома водорода от углеродного скелета, преимущественно в α -положении к гидроксильной группе, что приводит к образованию свободных макрорадикалов. Продукты данного вида деструкции поливинилового спирта при $>170^\circ\text{C}$ содержат непредельные углеводороды, альдегиды, органические кислоты и окись углерода. Термодеструкция поливинилового спирта может приводить к различным продуктам реакции, как показано на рисунке: возможно как переходное состояние с участием водорода и кислорода, так и внутримолекулярная перегруппировка.

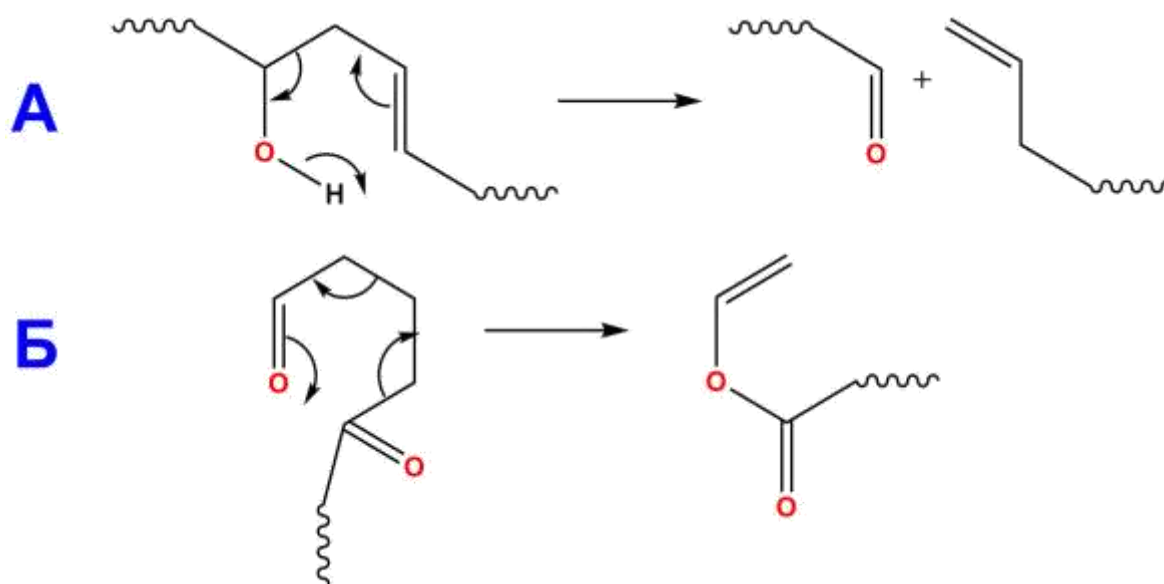


Рисунок 4.1 – Процесс термодеструкции поливинилового спирта, приводящий к образованию: А) альдегидных и алкеновых двойных групп, Б) винилового эфира

Гидролитическая деструкция поливинилового спирта представляет собой процесс разрушения макромолекулы под действием воды. В ходе деструкции происходит нуклеофильная атака молекул воды на полимерную цепь, приводящая к разрыву связей и снижению молекулярной массы полимера. Интенсивность деструкции зависит от степени гидролиза ПВС. Остаточные группы винилацетата обладают высокой реакционной способностью, – тем самым повышается доступ воды к цепи макромолекулы. В этом контексте полностью гидролизованный ПВС (к примеру, марка 98 или 99) – обладает высокой степенью кристалличности и устойчивости к гидролизу. На рисунке 4.2 представлен комбинированный случай ферментативной и гидролитической деструкции. На первом этапе под действием ферментов происходит окисление поливинилового спирта до образования бета-дикетонных структур, а на втором этапе классический пример гидролитического разрыва цепи.

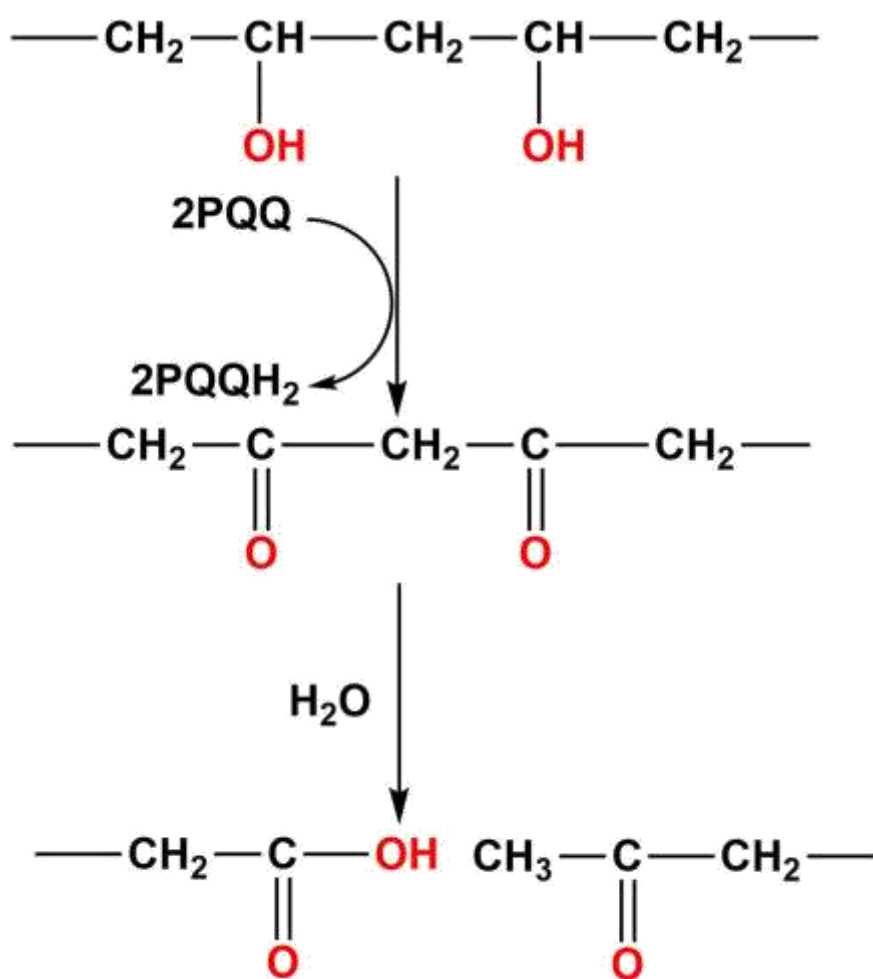


Рисунок 4.2 – Расщепление макромолекулы поливинилового спирта под воздействием ферментов

Радиационная деструкция представляет процесс разрушения макромолекулы поливинилового спирта под воздействием ионизирующего излучения. Под воздействием γ -излучения в водных растворах ПВС образуются реакционноспособные радикалы, которые впоследствии инициируют разрыв полимерной цепи с образованием кетонов

или енолов до дальнейшего полного окисления. Возможные пути радиационной деструкции представлены на рисунке 4.3.

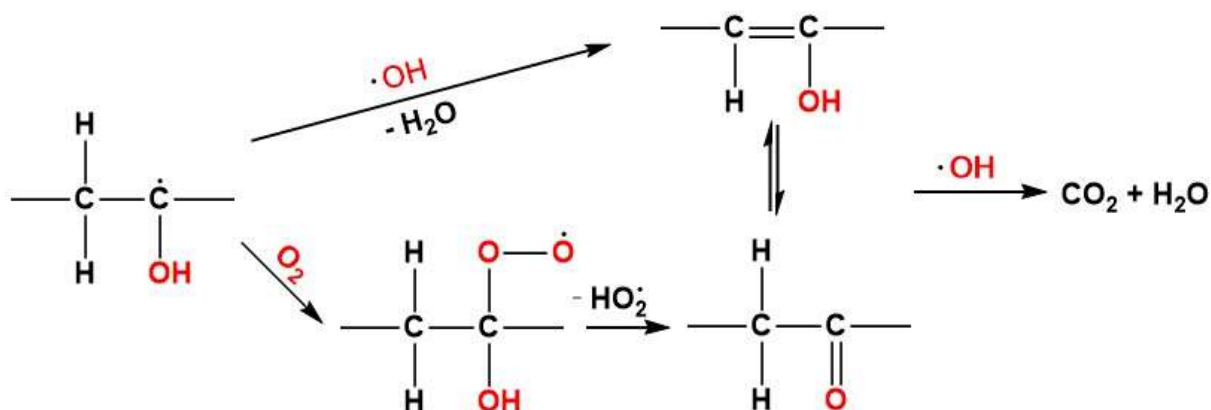


Рисунок 4.3 – Схема с возможными реакциями радиационной деструкции поливинилового спирта

4.2 Биодegradация

Поливиниловый спирт занимает уникальное положение среди синтетических полимеров, являясь одним из немногих водорастворимых материалов, способных подвергаться полной биодegradации при наличии подходящих микроорганизмов. В контексте растущей экологической проблемы загрязнения окружающей среды одноразовыми пластиками, изучение возможностей утилизации ПВС приобретает критическую важность. Несмотря на то, что ПВС считается биоразлагаемым синтетическим полимером еще с 1930-х годов, его разложение в естественных условиях часто ограничено отсутствием специфических микроорганизмов, способных метаболизировать данный материал. Эффективная биодegradация возможна преимущественно в средах, подверженных постоянному загрязнению ПВС, таких как сточные воды бумажных или текстильных производств, где происходит естественная акклиматизация микробных сообществ. В обычных почвенных или компостных условиях разложение чистого ПВС протекает крайне медленно или незначительно из-за сильной адсорбции полимера на минеральных и органических компонентах почвы, что ограничивает доступ ферментов к полимерным цепям, а также из-за низкой распространенности специфических деструкторов в природных матрицах.

Биохимический механизм биодegradации поливинилового спирта представляет собой многоступенчатый процесс, опосредованный специфическими ферментативными системами, продуцируемыми бактериями родов *Pseudomonas*, *Alcaligenes* и *Bacillus*, а также некоторыми видами грибов и дрожжей. Разрушение макромолекулы начинается внеклетки. Под действием ферментов (оксидаз и дегидрогеназ) при наличии кофакторов (рис.4.4) – происходит окисление гидроксильных групп до кетогрупп (образуются дикетонные структуры – рис.4.5 и рис.4.6). Дegradация может происходить как «по механизму случайного разрыва макромолекулы в растворе», так и «последовательным растегиванием цепи внутри клеток».

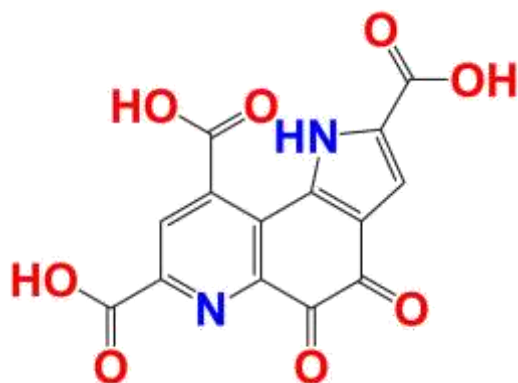


Рисунок 4.4 – Структурная формула пирролохинолинового хинона

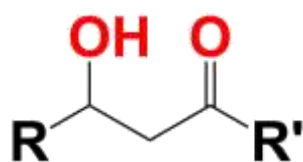


Рисунок 4.5 – Структурная формула бета-гидроксикетона

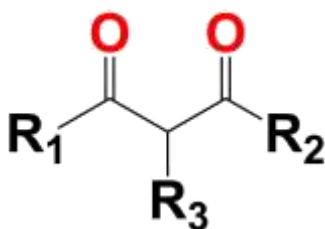


Рисунок 4.6 – Структурная формула 1,3-дикетона



Рисунок 4.7 – Структурная формула крахмала

Скорость и полнота биodeградации ПВС напрямую зависят от его молекулярной архитектуры: степени полимеризации и гидролиза. Чем длиннее цепь макромолекулы поливинилового спирта, тем сложнее ферментам «ухватиться» за нее. Слишком длинные цепи разрушаются медленнее. ПВС с высокой степенью гидролиза (практически без ацетатных групп) обладают более ярко выраженными гидрофильными свойствами и разрушаются чуть медленнее, поскольку ферментам трудно связаться с необходимым

участком цепи. Чтобы молекула поливинилового спирта разлагалась быстрее, то его смешивают с природными полимерами – например, с кукурузным крахмалом и гидроксипропилметилцеллюлозой (рис.4.7). Эти добавки увеличивают влагу и помогают микроорганизмам легче проникать в материал, что ускоряет его разрушение в почве.

Оценка биodeградации поливинилового спирта и его композиций требует применения комплекса аналитических методов, позволяющих отслеживать как минерализацию полимера, так и изменения его физико-химических свойств. Наиболее распространенным методом является респирометрический анализ, основанный на измерении выделения углекислого газа в процессе инкубации образцов с микробными культурами или в компосте, что позволяет количественно оценить степень минерализации углерода полимерной цепи. Для исследований в твердых средах широко используется тест почвенного захоронения, при котором образцы помещаются в контролируемую почвенную среду с поддержанием влажности, и степень деградации определяется по потере массы образцов за определенные промежутки времени. Дополнительно применяются инструментальные методы, такие как гель-проникающая хроматография для мониторинга изменения молекулярно-массового распределения, инфракрасная спектроскопия для выявления химических изменений функциональных групп, и дифференциальная сканирующая калориметрия для анализа термических свойств. При использовании йодометрического титрования для определения концентрации ПВС необходимо учитывать, что отклик метода существенно зависит от молекулярной массы и степени гидролиза полимера, что может приводить к ошибкам при оценке концентрации деградированных фрагментов.

ВОПРОСЫ И ЗАДАЧИ К РАЗДЕЛУ 4

Вопросы для подготовки

На вопросы 1-13 ответьте, применяя аргументацию из доступной научной литературы.

1. Какие типы деструкции характерны для ПВС?
2. В чём отличие термической деструкции от фотодеструкции ПВС?
3. Как степень гидролиза ПВС влияет на его устойчивость к разрушению?
4. Какие функциональные группы ПВС наиболее чувствительны к окислению?
5. Почему ПВС считается водорастворимым, но не всегда быстро биоразлагаемым?
6. Как молекулярная масса ПВС влияет на скорость его деструкции?
7. Какие продукты образуются при термоокислительной деструкции ПВС?
8. Как влияет наличие пластификаторов на устойчивость ПВС?
9. Какие механизмы разрыва цепи характерны для ПВС?
10. Какую роль играют ферменты (например, ПВС-дегидрогеназа) в процессе биodeградации?
11. Почему частично гидролизованный ПВС разлагается быстрее полностью гидролизованного?
12. Как влияет температура на скорость биodeградации?
13. Какие стадии включает процесс биodeградации ПВС?

Задачи

1. Образец поливинилового спирта (ПВС) имел средневесовую молекулярную массу 90 000 г/моль, после термоокислительной обработки она снизилась до 54 000 г/моль; определить степень деструкции полимера, используя выражение $\alpha = (M_0 - M)/M_0$.

2. Плёнка ПВС массой 3,0 г была выдержана в почвенной среде 45 суток, после чего её масса составила 1,8 г; определить процент биodeградации и среднюю скорость разложения в %/сут, считая процесс равномерным во времени.

РАЗДЕЛ 5 ПРИМЕНЕНИЕ ПОЛИВИНИЛОВОГО СПИРТА

5.1. Обзор применения

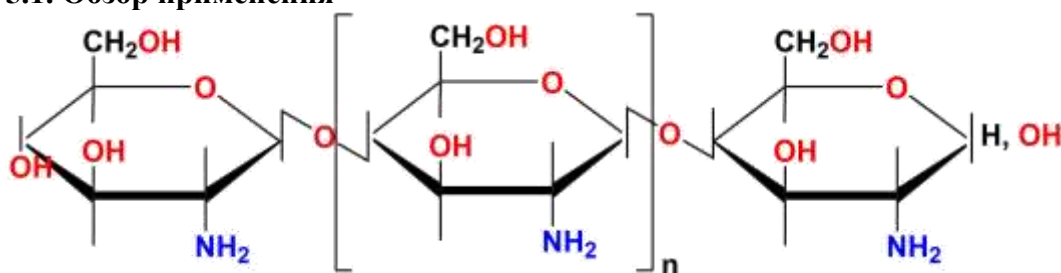


Рисунок 5.1 – Структурная формула хитозана

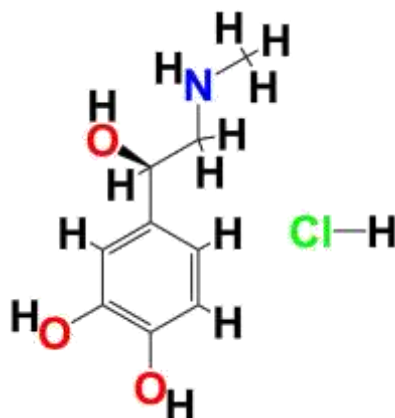


Рисунок 5.2 – Структурная формула желатина

Поливиниловый спирт является универсальным полимером для различных задач, связанных с его применением. ПВС сшивается с самыми различными добавками. Свойства конечного материала зависят от выбора конкретной добавки. В результате сшивки с небольшими молекулами (лимонной кислотой, борной кислотой, бурой) или природными полимерами (хитозан, желатин, коллаген, серицин шелка – рис.5.1-5.4) получаются «мягкие гидрогели». Они эластичные, обладают хорошими влагопоглощающими свойствами и биосовместимостью. На наноуровне или в сложных структурах типа «ядро-оболочка» ПВС комбинируют с наночастицами кремнезема, шёлковым фиброином, хитозаном или формируют волокна с желатиновой оболочкой и ПВС-сердцевинной. Такие материалы выдерживают большие механические нагрузки.

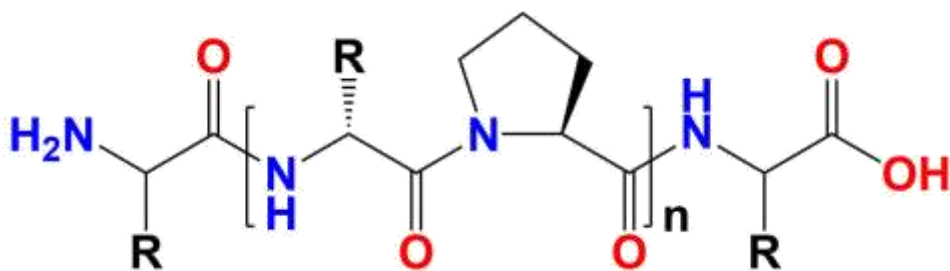


Рисунок 5.3 – Структурная формула коллагена

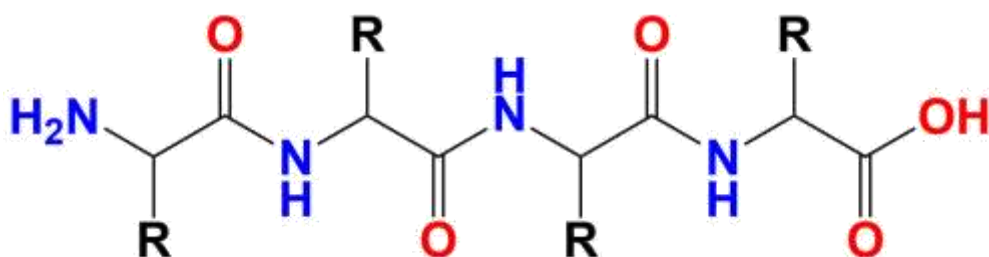


Рисунок 5.4 – Структурная формула серина

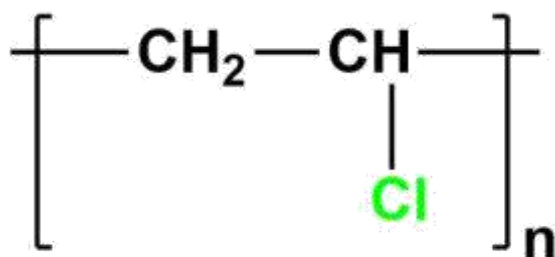


Рисунок 5.5 – Структурная формула поливинилхлорида

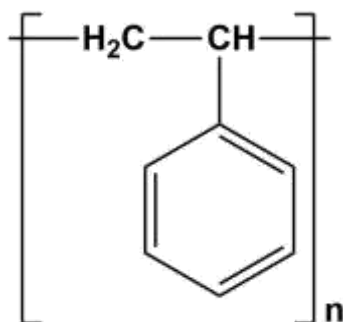


Рисунок 5.6 – Структурная формула полистирола

В химической технологии и производстве полимеров поливиниловый спирт незаменим в качестве стабилизатора эмульсий и суспензий при синтезе других полимеров, таких как поливинилхлорид и полистирол (рис.5.5-5.6). Механизм действия

ПВС в этих процессах основан на его способности адсорбироваться на границе раздела фаз, предотвращая коалесценцию капель мономера и обеспечивая получение продукта с заданным размером частиц и узким распределением по фракциям. Контролируя степень гидролиза и молекулярную массу используемого ПВС, технологи могут точно управлять морфологией получаемого полимерного порошка, его пористостью и насыпной плотностью, что напрямую влияет на качество последующей переработки пластика и свойства конечных изделий из него.

Производство клеевых композиций и адгезивов также базируется на широком использовании поливинилового спирта благодаря его способности создавать прочные клеевые швы как на пористых, так и на непористых материалах. На основе ПВС изготавливаются высокопрочные клеи для склеивания бумаги, картона, древесины, тканей и некоторых видов пластмасс, которые отличаются отсутствием токсичности, пожаробезопасностью и устойчивостью к действию масел и растворителей. Такие клеи часто применяются в упаковочном производстве, книжном переплете и мебельной промышленности, где они обеспечивают надежное соединение деталей, сохраняя эластичность шва и устойчивость к старению в течение длительного времени эксплуатации. Основные отрасли применения ПВС показаны на рисунке 5.7.



Рисунок 5.7 – Основные отрасли применения поливинилового спирта

ВОПРОСЫ И ЗАДАЧИ К РАЗДЕЛУ 5

Вопросы для подготовки

На вопросы 1-11 ответьте, применяя аргументацию из доступной научной литературы.

1. Какие физико-химические свойства поливинилового спирта определяют его широкое применение в промышленности?
2. Почему ПВС широко используется как плёнкообразователь и связующее вещество?
3. В чём преимущества ПВС по сравнению с полиэтиленом при создании водорастворимых упаковок?
4. Как степень гидролиза ПВС влияет на его растворимость и область применения?
5. Какие свойства делают ПВС востребованным в медицине и фармацевтике?
6. В каких целях ПВС используется при производстве клеев и адгезивов?
7. Почему ПВС применяют в производстве капсул для моющих средств?
8. Как влияет молекулярная масса ПВС на вязкость его водных растворов?
9. Какие экологические преимущества имеет ПВС по сравнению с полипропиленом?
10. Почему ПВС используется как компонент гидрогелей?
11. Какие ограничения существуют при использовании ПВС в условиях повышенной влажности?

Задачи

1. Раствор ПВС готовят растворением 12 г полимера в 188 г воды; определить массовую долю ПВС в растворе в процентах.
2. Для изготовления водорастворимой плёнки требуется получить 5 кг 8%-ного раствора ПВС; определить, сколько граммов ПВС и воды необходимо взять для приготовления раствора.
3. В процессе производства клея используется 15%-ный раствор ПВС плотностью 1,05 г/см³; определить массу ПВС, содержащуюся в 2 литрах такого раствора.
4. При формировании плёнки из раствора ПВС массой 500 г с массовой долей сухого вещества 10% после испарения воды определить массу полученной сухой плёнки.
5. В лаборатории исследовали вязкость раствора ПВС: известно, что для приготовления 250 мл 6%-ного раствора использовали 15 г полимера; проверить правильность приготовления раствора, рассчитав фактическую массовую долю вещества.

РАЗДЕЛ 6 СТАРЕНИЕ И ПРИДАНИЕ НЕРАСТВОРИМОСТИ ПОЛИВИНИЛОВОМУ СПИРТУ

6.1. Старение

Поливиниловый спирт, как и любой полимер, подвержен процессам старения. Причины старения могут быть самыми разными. В результате старения поливинилового спирта могут происходить различные реакции: гидролиз, окисление, деградация макроцепи, структурные перестройки кристаллических и аморфных областей. При длительном хранении поливинилового спирта снижается его молекулярная масса, ухудшаются прочностные и эластические свойства.

Старение полимера – комплекс физико-химических свойств, происходящих с полимером со временем: изменение механической прочности, диэлектрических свойств, окраски, прозрачности. Причины старения полимеров могут быть различны: воздействие тепла, света, окисление кислородом воздуха, механические воздействия, ультразвуки, излучение и многое другое.

Как известно, наибольшей реакционной способностью по отношению к кислороду, которые содержат изолированные двойные связи в молекуле. Наличие такой связи ослабляет силы взаимодействия между С–С и С–Н атомами в α-метиленовой группе. Соответственно, чем выше энергия сопряжения, тем более стабильна система. При образовании аллильного радикала система получает дополнительную стабилизацию за счет сопряжения. Аллильный радикал становится более устойчивым (рис.6.1).

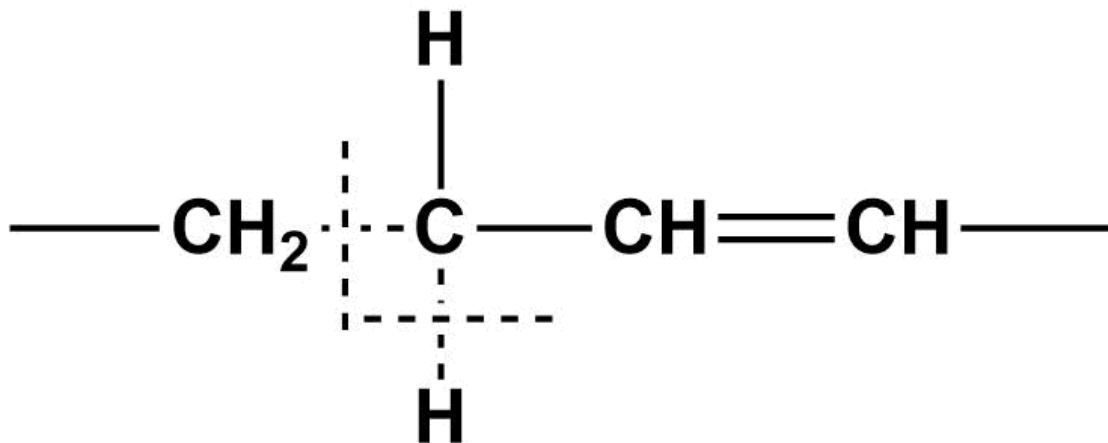


Рисунок 6.1 – Сопряжение в аллильном радикале

Под действием и тепла ПВХ может вступать в различных реакции окисления, поскольку происходит цепной свободно-радикальный процесс с образованием начальных активных центров, что приводит к постепенному снижению растворимости и изменению вязкости растворов. Окисление под действием кислорода воздуха может привести к образованию пероксидных и карбонильных групп. Их накопление усиливает хрупкость и изменение окраски полимерного материала. В составе смесей могут находиться примеси-ингибиторы, которые замедляют окисление. Ингибиторы не препятствуют присоединению кислорода к полимеру, но связывают образующиеся активные центры – перекисные радикалы. Когда эти радикалы ROO• образуются, то они забирают атом водорода не от макромолекулы, а от самого ингибитора. Водород ингибитора легче отрывается. Образовавшийся радикал ингибитора малоактивен и не может продолжать цепную реакцию окисления. Данный процесс очень важен для стабилизации полимерных материалов и «защиты от старения».

При длительном хранении или при повышенных температурах происходит частичная деградация полимерных цепей, что проявляется снижением молекулярной массы, ухудшением механической прочности, эластичности и стабильности пленок и

гидрогелей. Воздействие кислорода и ультрафиолетового излучения приводит к окислительной деструкции макромолекул, формированию пероксидных и карбонильных групп, повышению хрупкости и изменению цвета материала.

Степень гидролиза напрямую объясняет гидрофильность макромолекулы поливинилового спирта. Чем выше количество гидроксильных групп, тем более сильно материал взаимодействует с водой. Это приводит к повышению чувствительности материала к влаге и ускоряет его старение. Существует исследование, что по мере снижения содержания связанной воды ниже критического уровня происходит резкое ухудшение механических свойств материала, что свидетельствует о роли связанной воды с макромолекулой в замедлении процессов старения гидрогелевых систем на основе поливинилового спирта (рис.6.2).

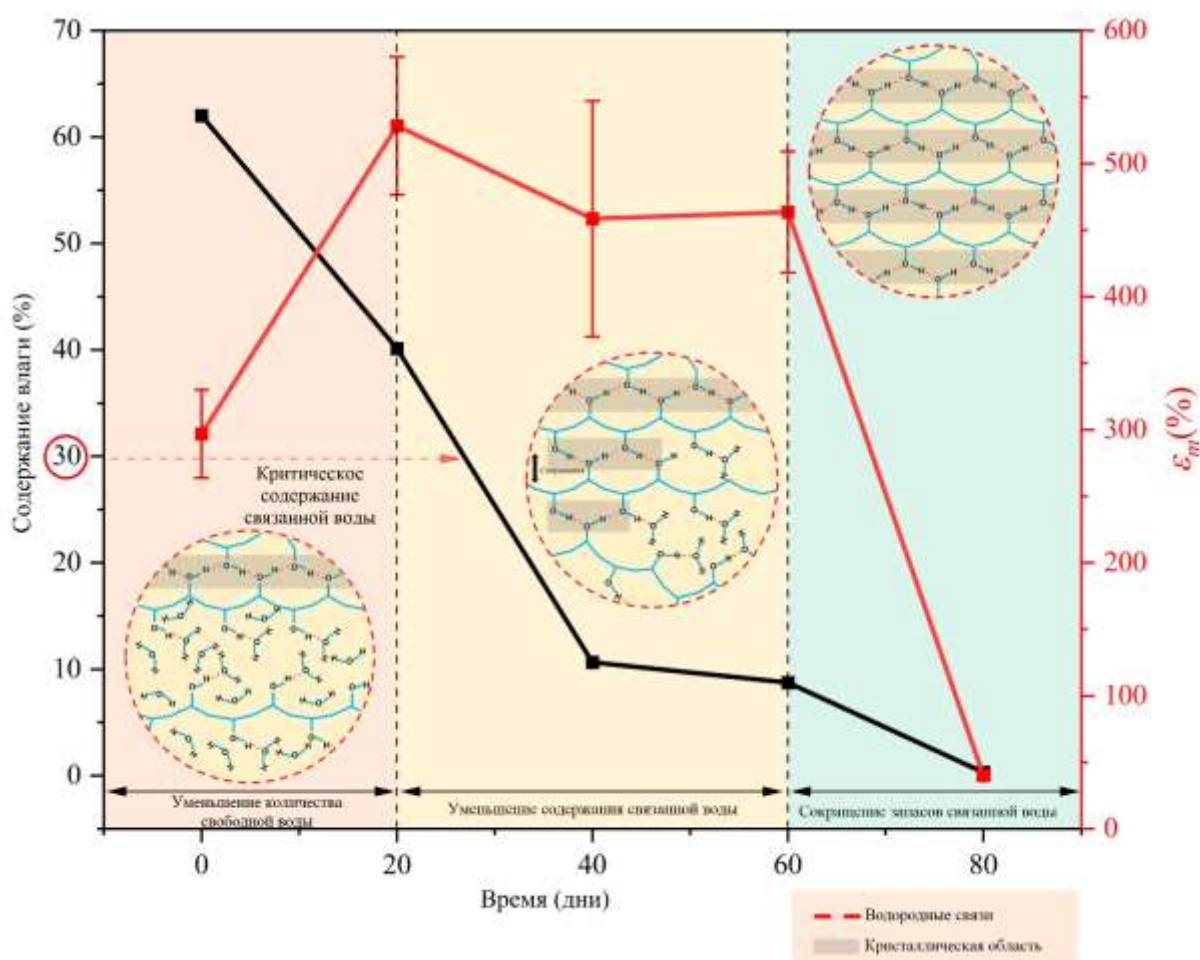


Рисунок 6.2 – Исследование процесса «старения» поливинилового спирта

Сшивание и введение функциональных групп в макромолекулу поливинилового спирта повышает устойчивость к старению. Ковалентные поперечные связи ограничивают подвижность цепей, снижается скорость диффузии кислорода и влаги в объем материала и, таким образом, сохраняется структурная целостность при механическом и термическом влиянии. Однако даже сшитые и функционализированные структуры не могут обеспечить абсолютную стабильность.

При долгом хранении водных растворов поливинилового спирта в них возможно возникновение помутнений, выпадение осадка или «слипание» частиц из-за хаотической агломерации в растворе. Длинные полимерные цепи макромолекулы непрерывно перестраиваются, что приводит к «комкообразованию».

Пленки поливинилового спирта со временем становятся более хрупкими, в особенности, если их хранят при воздействии света. Гибкие структурные участки полимера застывают, что приводит к кристаллизации. В сухом виде плёнки из ПВС со временем становятся твёрже и более хрупкими: гибкие участки полимера «застывают», и материал частично кристаллизуется.

Материалы из поливинилового спирта важно хранить в защищенных от внешних воздействий факторов: в прохладном сухом месте и без воздействия ультрафиолета. Если говорить о наличии внутренних факторов, то о них мы говорили ранее. Возможно замедление старения поливинилового спирта при добавлении различных стабилизаторов и антиоксидантов.

Изучение механизмов и факторов старения поливинилового спирта имеет большое практическое значения. Контролируя процесс, мы защищаем его от старения, и, продлеваем срок службы материалов, изготовленных из поливинилового спирта.

6.2. Придание нерастворимости

Придание растворимости поливинилового спирту может происходить различными способами модификации, о которых мы говорили в разделе 3. Это ацетализация, этерификация, кетализация, уретанирование, прививка, сшивание и многое другое. Все эти методы способствуют образованию прочных трехмерных сетчатых структур, которые ограничивают растворение полимера в воде. В данном разделе более подробно рассмотрим некоторые способы физической модификации поливинилового спирта: фотохимическая обработка, термическое воздействие и криообработка.

Фотохимическая обработка основана на инициировании процессов сшивания под действием ультрафиолетового излучения и представляет собой один из наиболее технологически управляемых способов модификации ПВС. Под действием УФ-квантов происходит возбуждение хромофорных групп или специально введённых фотоактивных добавок, что приводит к образованию свободных радикалов на макромолекулярной цепи. Эти радикалы могут формироваться как вследствие гомолитического разрыва связей в полимерной цепи, так и в результате абстракции атомов водорода от гидроксильных групп. Возникшие активные центры обладают высокой реакционной способностью и рекомбинируют между собой либо иницируют образование поперечных связей между соседними цепями. В результате формируется пространственная сетка, препятствующая растворению материала в воде. Введение фотоинициаторов позволяет существенно повысить эффективность процесса, снизить необходимую дозу облучения и обеспечить более равномерное распределение сшивок по объёму образца. На степень структурирования влияют длина волны излучения, его интенсивность, продолжительность экспозиции, концентрация полимера, наличие кислорода и толщина обрабатываемого слоя. Существенным преимуществом фотохимического метода является возможность пространственно-селективной

обработки, что позволяет получать материалы с градиентной структурой или заданным рисунком сшивки.

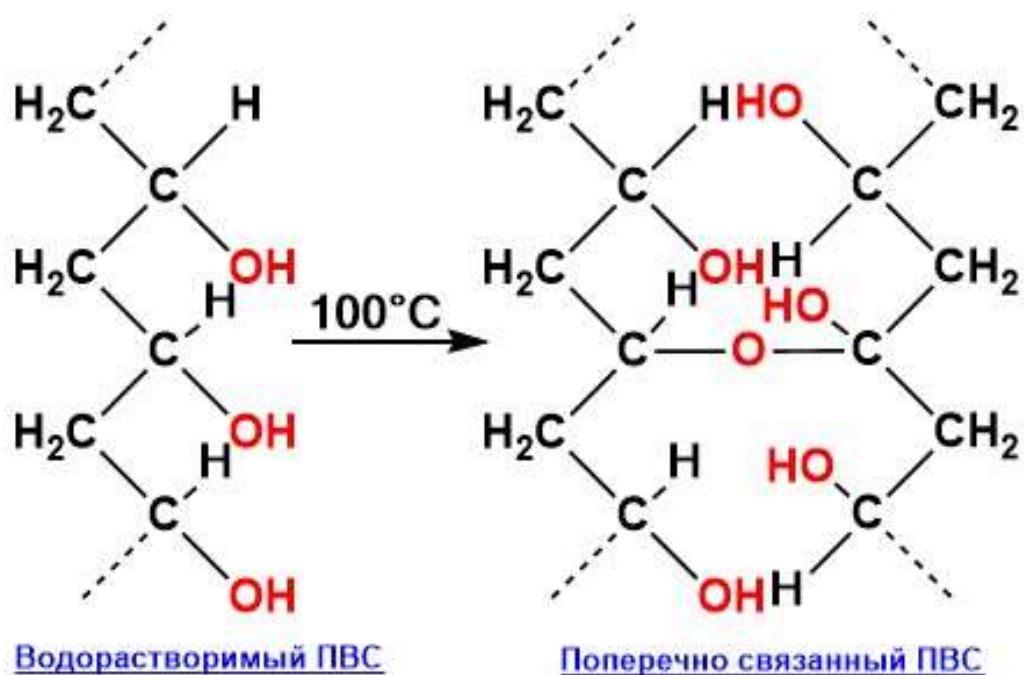


Рисунок 6.3 – Схема термического воздействия на поливиниловый спирт

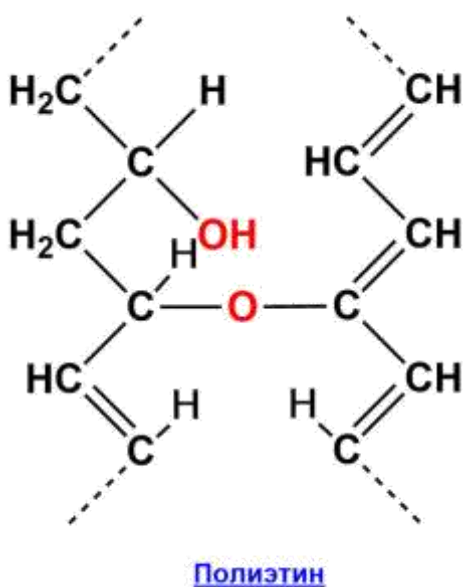


Рисунок 6.4 – Структура полиэтинов

Термическая обработка (рис.6.3) приводит к снижению растворения поливинилового спирта за счет подвижных надмолекулярных перегруппировок. Известно, что при нагревании выше 250°C поливиниловый спирт образуются «полиэтины» (рис.6.4). Это нерастворимые темноокрашенные продукты. Их получают при наличии сопряженности в цепи, сочетающейся с поперечными связями.

При более высоких температурах может происходить частичная дегидратация с образованием межцепных связей, дополнительно стабилизирующих структуру. Степень повышения водостойкости определяется температурой обработки, временем выдержки, скоростью нагрева и охлаждения, а также исходной молекулярной массой и степенью гидролиза ПВС. Медленный нагрев и выдержка при оптимальной температуре способствуют формированию более совершенных кристаллитов, тогда как резкое термическое воздействие может приводить к возникновению внутренних напряжений и дефектов. Следует учитывать, что чрезмерное повышение температуры вызывает процессы термоокислительной деструкции, сопровождающиеся разрывом цепей, изменением цвета и ухудшением механических характеристик. Поэтому термическая обработка требует точного подбора режима и часто применяется в сочетании с предварительным формованием плёнок или волокон, когда необходимо обеспечить баланс между водостойкостью, прочностью и эластичностью материала.

Нерастворимость поливинилового спирта достигается методом циклического замораживания и оттаивания его водных растворов, в результате чего формируются физические узлы сшивки трёхмерной сетки за счёт образования микрокристаллических областей. Исходный водный раствор поливинилового спирта заданной концентрации готовят при повышенной температуре при постоянном перемешивании до полного растворения полимера, после чего раствор охлаждают до комнатной температуры и удаляют воздушные пузырьки. Полученный раствор разливают в формы и подвергают многократным циклам замораживания при отрицательной температуре с последующим оттаиванием при комнатной температуре. В процессе замораживания происходит концентрирование полимерных цепей в незамёрзших микрообъёмах раствора, их упорядочение и формирование водородных связей, что приводит к образованию кристаллитов, выполняющих роль физических сшивок. При оттаивании часть менее упорядоченных структур может разрушаться, однако многократное повторение циклов способствует накоплению стабильных кристаллических областей и упрочнению пространственной сетки геля. Степень кристалличности и, соответственно, стабильность получаемого гидрогеля зависят от концентрации полимера в исходном растворе, температуры и продолжительности замораживания и оттаивания, а также от числа повторяемых циклов. Увеличение числа циклов и времени замораживания способствует росту кристаллитов и повышению механической прочности геля, тогда как более короткие циклы позволяют получать менее плотные структуры с большей степенью набухания. Образованные кристаллиты обеспечивают стабильность геля при температурах, близких к физиологическим, в течение продолжительного времени, тогда как при повышении температуры выше определённого порога происходит плавление кристаллических областей и потеря структурной целостности. Важным преимуществом данного подхода является отсутствие необходимости в использовании химических сшивающих агентов, что позволяет получать ультрачистые гидрогели, пригодные для биомедицинского применения, без риска выделения токсичных остатков реагентов. Контроль степени нерастворимости осуществляют методом равновесного набухания в водной среде, а также аналитическими методами, основанными на комплексообразовании с борной кислотой, что позволяет количественно оценивать долю

полимера, перешедшего в раствор в результате вымывания аморфных фракций, не включённых в кристаллическую сетку.

ВОПРОСЫ И ЗАДАЧИ К РАЗДЕЛУ 6

Вопросы для подготовки

На вопросы 1-15 ответьте, применяя аргументацию из доступной научной литературы.

1. Какие физические и химические процессы лежат в основе старения поливинилового спирта?
2. Чем отличается термическое старение ПВС от фотостарения?
3. Как влияет влажность окружающей среды на изменение свойств ПВС при хранении?
4. Почему при старении ПВС возрастает его хрупкость?
5. Как изменение степени кристалличности влияет на растворимость ПВС?
6. Какие механизмы межмолекулярного взаимодействия усиливаются со временем в структуре ПВС?
7. Какие химические агенты применяют для придания ПВС нерастворимости?
8. В чём заключается механизм сшивания ПВС альдегидами?
9. Почему обработка ПВС формальдегидом приводит к образованию ацеталей?
10. Как влияет степень гидролиза ПВС на эффективность его сшивания?
11. Какие изменения происходят в структуре ПВС при термообработке?
12. В каких областях требуется получение нерастворимого ПВС (мембраны, покрытия, волокна)?
13. Как сшивание влияет на механическую прочность и набухаемость ПВС?
14. Чем отличается физическая модификация ПВС от химической?
15. Какие экологические ограничения связаны с использованием альдегидов для модификации ПВС?

Задачи

1. Образец плёнки ПВС массой 4,0 г после термического старения при 120 °С в течение 5 часов потерял 0,32 г массы вследствие удаления влаги и летучих компонентов; определить процент потери массы и сделать вывод о степени изменения материала.
2. Для сшивания ПВС используют 5%-ный раствор глутарового альдегида; если для обработки 10 г ПВС требуется количество альдегида, равное 8% от массы полимера, определить массу чистого альдегида и объём его 5%-ного раствора, необходимый для реакции.
3. Плёнка ПВС после химического сшивания имела степень набухания 150%, при этом исходная сухая масса составляла 2,0 г; определить массу набухшей плёнки после выдерживания в воде.
4. В процессе старения средневесовая молекулярная масса ПВС увеличилась с 70000 до 84000 г/моль вследствие структурирования; определить относительное изменение молекулярной массы в процентах.

РАЗДЕЛ 7

ЗАДАНИЯ ДЛЯ ПОДГОТОВКИ И УГЛУБЛЕННОГО ИЗУЧЕНИЯ

7.1. Задания для подготовки

1. Образец ПВС получен частичным гидролизом поливинилацетата. Известно, что молярная масса элементарного звена полностью гидролизованного ПВС составляет 44 г/моль, а звена поливинилацетата – 86 г/моль. Экспериментально определенная средняя молярная масса повторяющегося звена образца равна 52 г/моль. Рассчитайте степень гидролиза данного образца в процентах и определите мольное соотношение гидроксильных и ацетатных звеньев в полимерной цепи.

2. Сухая пленка сшитого ПВС массой 2,00 г после выдерживания в воде при 298 К в течение 24 часов увеличила массу до 3,45 г. Принимая плотность полимера равной 1,3 г/см³, а плотность воды – 1,0 г/см³, рассчитайте степень набухания образца в процентах по массе, равновесное содержание воды в набухшем геле (в массовых процентах), а также оцените объёмную долю полимера в равновесном набухшем состоянии.

3. В результате фотоокислительного старения под действием УФ-излучения среднечисловая молекулярная масса поливинилового спирта снизилась с 95000 до 68000 г/моль. Рассчитайте процент деградации полимера по молекулярной массе и сделайте вывод о возможном изменении прочностных характеристик материала.

4. Определите степень полимеризации поливинилового спирта, если его средневесовая молярная масса составляет 88000 г/моль, а также рассчитайте число гидроксильных групп в одной макромолекуле, предполагая, что каждая элементарная единица содержит одну –ОН группу.

5. Рассчитайте массу поливинилового спирта, которую можно получить из 500 г поливинилацетата при степени гидролиза 75%, если молярная масса звена поливинилацетата равна 86 г/моль, а звена поливинилового спирта – 44 г/моль, учитывая, что процесс сопровождается потерей ацетатных групп.

6. Вычислите осмотическое давление раствора ПВС при температуре 298 К, если 22 г полимера растворены в 2 л раствора, а средняя молярная масса макромолекулы составляет 44000 г/моль; сравните полученное значение с давлением идеального раствора низкомолекулярного вещества той же массы.

7. Определите, какой объём воды необходимо добавить к 300 г 15%-ного раствора ПВС, чтобы понизить концентрацию до 3%, и одновременно рассчитайте конечную массу раствора.

8. При приготовлении водного раствора ПВС часть воды испарилась, и концентрация увеличилась с 5% до 8%. Рассчитайте, какая доля воды (в процентах от первоначальной массы раствора) испарилась, если начальная масса раствора составляла 400 г.

9. Рассчитайте степень гидролиза поливинилацетата, если известно, что в образце полимера массовая доля гидроксильных групп составляет 32%, считая, что полностью гидролизованный ПВС содержит 38,6% гидроксильных групп.

10. Определите среднюю молярную массу ПВС по данным вискозиметрии, если известно, что характеристическая вязкость $[\eta]$ связана с молярной массой уравнением Марка–Куна–Хаувинка: $[\eta] = 1,2 \cdot 10^{-4} \cdot M^{0,76}$, а измеренное значение $[\eta]$ равно 0,85 дл/г.

11. Рассчитайте массу сухого ПВС, полученного после высушивания 250 г 12%-ного раствора, если в процессе сушки дополнительно происходит термическое разложение 5% полимера.

12. Определите, какое количество тепла потребуется для испарения воды из 100 г 10%-ного раствора ПВС, если удельная теплота испарения воды равна 2260 Дж/г, и пренебrecь теплоёмкостью раствора.

13. Рассчитайте число макромолекул ПВС в 1 г вещества, если его средняя молярная масса составляет 72 000 г/моль, и определите общее число гидроксильных групп в этом образце.

14. Определите среднечисловую молярную массу поливинилового спирта, если известно, что образец содержит 40% макромолекул с молярной массой 20000 г/моль, 35% – 50000 г/моль и 25% – 100000 г/моль, и затем рассчитайте полидисперсность, если средневесовая молярная масса равна 62 000 г/моль.

15. Рассчитайте конверсию гидролиза поливинилацетата во времени, если реакция подчиняется кинетике первого порядка с константой скорости $0,15 \text{ ч}^{-1}$, и определите степень превращения через 5 часов.

16. Рассчитайте изменение концентрации ПВС в растворе при диализе, если из 1 л 10%-ного раствора удалилось 80% низкомолекулярных примесей (считать, что масса полимера не изменилась, а объём остался постоянным).

17. Определите степень замещения гидроксильных групп, если при реакции этерификации было замещено 15% всех –ОН групп в образце ПВС, и рассчитайте, сколько молей реагента израсходовано на 100 г полимера (молярная масса звена 44 г/моль).

18. Определите, во сколько раз изменится осмотическое давление раствора ПВС при увеличении температуры с 298 К до 350 К, если концентрация остаётся постоянной.

19. Рассчитайте долю кристаллической фазы в ПВС, если известно, что аморфная часть составляет 35% массы образца, и определите массу кристаллической части в 200 г материала.

20. Определите число разрывов цепи, если средняя степень полимеризации уменьшилась с 2000 до 500, и рассчитайте, сколько разрывов приходится на одну исходную макромолекулу.

21. Рассчитайте массу ПВС, которая останется после экстракции, если известно, что из 50 г образца удаляется 12% низкомолекулярных фракций и 5% основного полимера теряется механически.

22. Определите, какое количество вещества ПВС содержится в плёнке объёмом 2 см^3 , если плотность полимера равна $1,3 \text{ г/см}^3$, и затем рассчитайте число макромолекул в этом объёме при молярной массе 65000 г/моль.

23. Рассчитайте изменение вязкости раствора ПВС, если известно, что она пропорциональна $M^{0,8}$, и молярная масса увеличилась с 30 000 до 90 000 г/моль.

7.2. Задание для углубленного изучения

На рисунках 29-31 представлены ИК-спектры различных форм поливинилового спирта, в таблечках KBr и взятые из спектральной базы органических соединений SDBS; используя доступную справочную литературу по ИК-спектроскопии, необходимо проанализировать каждый спектр, идентифицировать и указать частоты характерных полос поглощения, соответствующих функциональным группам поливинилового спирта, обосновать принадлежность данных спектров к ПВС на основе найденных характеристических сигналов, а также провести сравнительный анализ трёх представленных зависимостей, описать наблюдаемые различия и объяснить их возможными факторами, такими как степень гидролиза, молекулярная масса, кристалличность или особенности подготовки образцов.

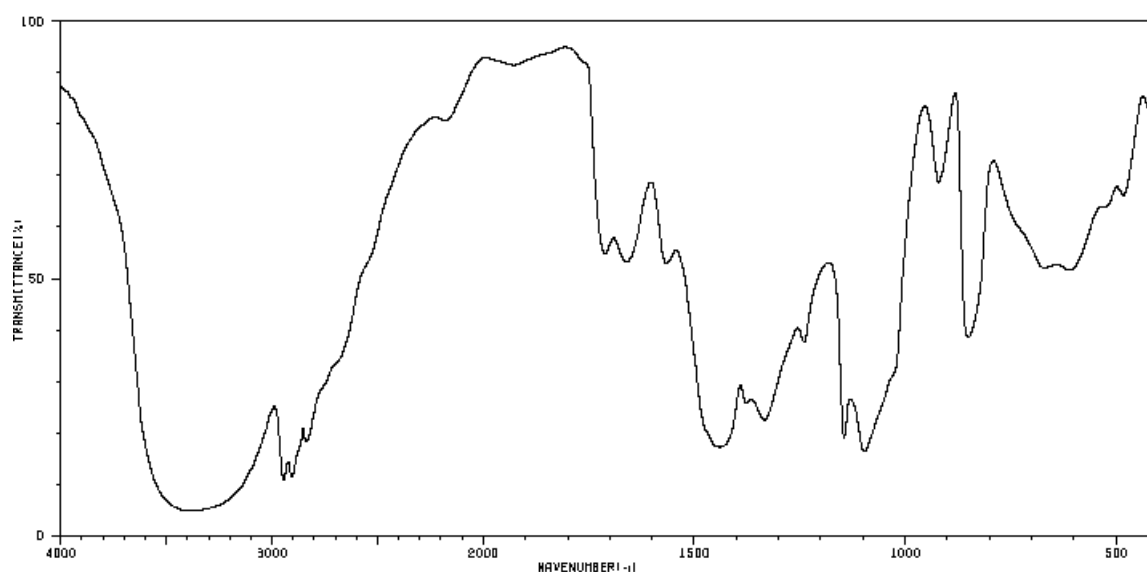


Рисунок 7.1 – ИК-спектр ПВС №1

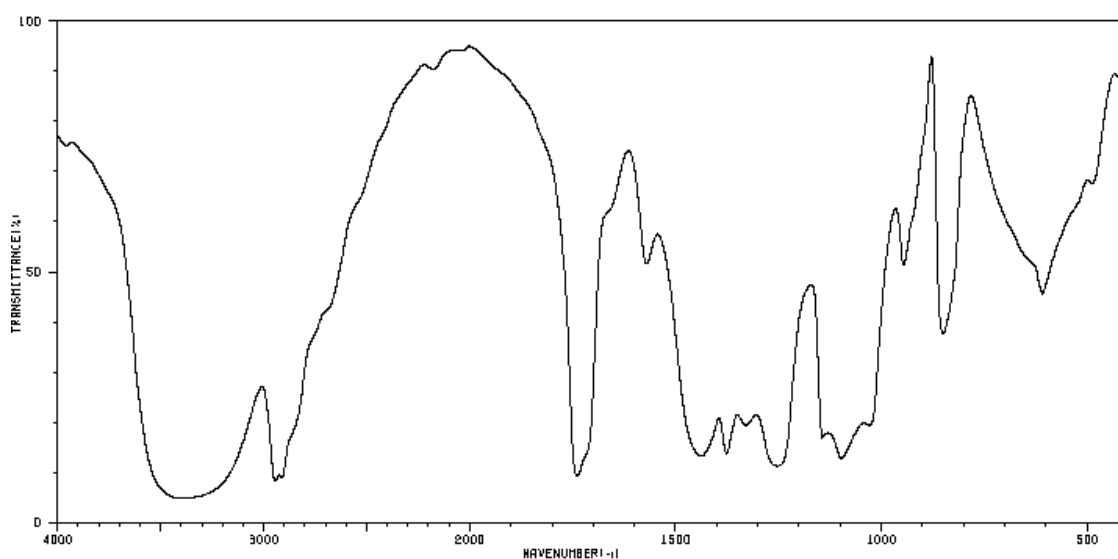


Рисунок 7.2 – ИК-спектр ПВС №2

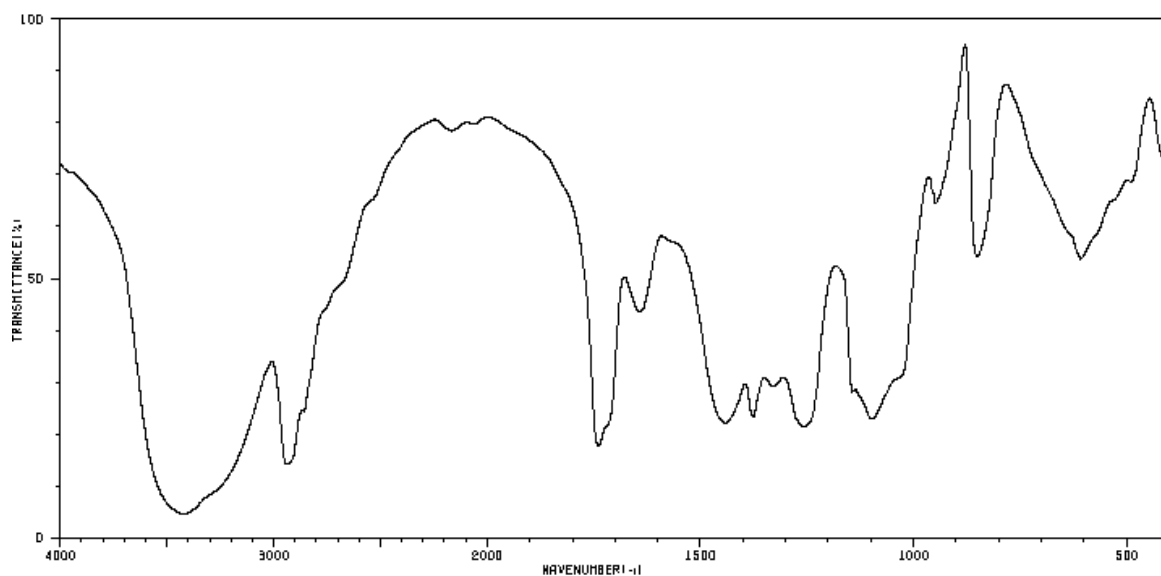


Рисунок 7.3 – ИК-спектр ПВС №3

7.3. Задание для углубленного изучения

Для твёрдого поливинилового спирта экспериментально получено значение изобарной молярной теплоёмкости $C_p=45,9$ Дж/(моль·К) при температуре 245 К, измеренное в интервале 58-245 К, причём указанное значение является несглаженным экспериментальным данным, а молярная масса элементарного звена ПВС составляет 44 г/моль; используя эти сведения, необходимо рассчитать количество теплоты, требуемое для нагревания 100 г твёрдого ПВС от 240 К до 245 К в предположении постоянства теплоёмкости в данном интервале, определить изменение энтропии образца при нагревании в указанном температурном диапазоне, а также сравнить полученное значение молярной теплоёмкости с классическим пределом Дюлонга-Пти, и сделать вывод о том, достиг ли ПВС к температуре 245 К области высокотемпературного предела.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Liu T. et al. Solid-phase esterification between poly (vinyl alcohol) and malonic acid and its function in toughening hydrogels // *Polymer Chemistry*. – 2020. – T. 11. – №. 29. – С. 4787-4797. DOI: <https://doi.org/10.1039/D0PY00023J>
2. Morgan P. W. Esterification of polyvinyl alcohol with trifluoroacetic acid or anhydride // *Journal of the American Chemical Society*. – 1951. – T. 73. – №. 2. – С. 860-861. DOI: <https://doi.org/10.1021/ja01146a518>
3. Chen C. et al. Research on the thermal aging mechanism of polyvinyl alcohol hydrogel // *Polymers*. – 2024. – T. 16. – №. 17. – С. 2486. DOI: <https://doi.org/10.3390/polym16172486>
4. Tanigami T. et al. Ageing of poly (vinyl alcohol) gels prepared from dimethylsulfoxide/water solutions // *Polymer*. – 1994. – T. 35. – №. 12. – С. 2573-2578. DOI: [https://doi.org/10.1016/0032-3861\(94\)90381-6](https://doi.org/10.1016/0032-3861(94)90381-6)
5. Dole M. Calorimetric studies of states and transitions in solid high polymers // *Fortschritte Der Hochpolymeren-Forschung*. – Berlin, Heidelberg : Springer Berlin Heidelberg, 2006. – С. 221-274. DOI: <https://doi.org/10.1007/BFb0050500>
6. Hassan C. M., Trakampan P., Peppas N. A. Water solubility characteristics of poly (vinyl alcohol) and gels prepared by freezing/thawing processes // *Water soluble polymers: solutions properties and applications*. – Boston, MA : Springer US, 2002. – С. 31-40. DOI: https://doi.org/10.1007/0-306-46915-4_3
7. Halima N. B. Poly (vinyl alcohol): review of its promising applications and insights into biodegradation // *RSC advances*. – 2016. – T. 6. – №. 46. – С. 39823-39832. DOI: <https://doi.org/10.1039/C6RA05742J>
8. Solaro R., Corti A., Chiellini E. Biodegradation of poly (vinyl alcohol) with different molecular weights and degree of hydrolysis // *Polymers for Advanced Technologies*. – 2000. – T. 11. – №. 8-12. – С. 873-878. DOI: [https://doi.org/10.1002/1099-1581\(200008/12\)11:8/12%3C873::AID-PAT35%3E3.0.CO;2-V](https://doi.org/10.1002/1099-1581(200008/12)11:8/12%3C873::AID-PAT35%3E3.0.CO;2-V)
9. Chiellini E. et al. Biodegradation of poly (vinyl alcohol) based materials // *Progress in Polymer science*. – 2003. – T. 28. – №. 6. – С. 963-1014. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0079-6700\(02\)00149-1](https://doi.org/10.1016/S0079-6700(02)00149-1)
10. Elgharbawy A. S. et al. Enhancing the biodegradability, water solubility, and thermal properties of polyvinyl alcohol through natural polymer blending: An approach toward sustainable polymer applications // *Polymers*. – 2024. – T. 16. – №. 15. – С. 2141. DOI: <https://doi.org/10.3390/polym16152141>
11. Vu N. Q. et al. Engineering functional PVA: A comprehensive review of chemical modifications and prospective developments // *ACS Polymers Au*. – 2025. – T. 6. – №. 1. – С. 33-60. DOI: <https://doi.org/10.1021/acspolymersau.5c00133>
12. National Toxicology Program et al. Institute of Environmental Health Sciences, National Institutes of Health (NTP). 1992 // *National Toxicology Program Chemical Repository Database*. Research Triangle Park, North Carolina.
13. Lewis R. J., Sax N. Sax's dangerous properties of industrial materials // *New York*. – 1996. – T. 3. – С. 1928.

14. Cantillo A. Y. *Standard and reference materials for marine science*. – US Department of Commerce, National Oceanic and Atmospheric Administration, National Ocean Service, 1989. – T. 51.
15. Aslam M., Kalyar M. A., Raza Z. A. *Polyvinyl alcohol: A review of research status and use of polyvinyl alcohol based nanocomposites* // *Polymer Engineering & Science*. – 2018. – T. 58. – №. 12. – C. 2119-2132. DOI: <https://doi.org/10.1002/pen.24855>
16. Baker M. I. et al. *A review of polyvinyl alcohol and its uses in cartilage and orthopedic applications* // *Journal of Biomedical Materials Research Part B: Applied Biomaterials*. – 2012. – T. 100. – №. 5. – C. 1451-1457. DOI: <https://doi.org/10.1002/jbm.b.32694>
17. Liu B., Zhang J., Guo H. *Research progress of polyvinyl alcohol water-resistant film materials* // *Membranes*. – 2022. – T. 12. – №. 3. – C. 347. DOI: <https://doi.org/10.3390/membranes12030347>
18. Filimon A. et al. *Polyvinyl alcohol-based membranes: a review of research progress on design and predictive modeling of properties for targeted application* // *Polymers*. – 2025. – T. 17. – №. 8. – C. 1016. DOI: <https://doi.org/10.3390/polym17081016>
19. Chen C. et al. *Research on the thermal aging mechanism of polyvinyl alcohol hydrogel* // *Polymers*. – 2024. – T. 16. – №. 17. – C. 2486. DOI: <https://doi.org/10.3390/polym16172486>
20. Zhang S. J., Yu H. Q. *Radiation-induced degradation of polyvinyl alcohol in aqueous solutions* // *Water Research*. – 2004. – T. 38. – №. 2. – C. 309-316. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.watres.2003.09.020>
21. Kishida S. et al. *The gene pvaB encodes oxidized polyvinyl alcohol hydrolase of Pseudomonas sp. strain VM15C and forms an operon with the polyvinyl alcohol dehydrogenase gene pvaA* The DDBJ accession number for the sequence reported in this paper is AB008494 // *Microbiology*. – 2000. – T. 146. – C. 649-657. DOI: <https://doi.org/10.1099/00221287-146-3-649>
22. Holland B. J., Hay J. N. *The thermal degradation of poly (vinyl alcohol)* // *Polymer*. – 2001. – T. 42. – №. 16. – C. 6775-6783. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0032-3861\(01\)00166-5](https://doi.org/10.1016/S0032-3861(01)00166-5)
23. Liang X. et al. *Polyvinyl alcohol (PVA)-based hydrogels: recent progress in fabrication, properties, and multifunctional applications* // *Polymers*. – 2024. – T. 16. – №. 19. – C. 2755. DOI: <https://doi.org/10.3390/polym16192755>
24. Ушаков, С. Н. *Поливиниловый спирт и его производные* / С. Н. Ушаков. – Том 1. – Ленинград : Издательство Академии наук СССР, 1960. – 552 с.

Кузьмин Владислав Николаевич
Бурункова Юлия Эдуардовна
Самуйлова Евгения Олеговна

Структура, свойства и применение поливинилового спирта

Учебно-методическое пособие

В авторской редакции
Редакционно-издательский отдел Университета ИТМО
Зав. РИО.
Подписано к печати
Заказ №
Тираж
Отпечатано на ризографе

Н.Ф. Гусарова

Редакционно-издательский отдел
Университета ИТМО
197101, Санкт-Петербург, Кронверкский пр., 49, литер А