

КАРБОЦЕПНЫЕ ПОЛИМЕРЫ И СОПОЛИМЕРЫ

ХХV. ДЕЙСТВИЕ ХЛОРАНГИДРИДОВ НЕНАСЫЩЕННЫХ КИСЛОТ
НА ПОЛИВИНИЛОВЫЙ СПИРТ*Дээн Хань-мин, Г. С. Колесников*

Известно, что действием альдегидов (формальдегида, масляного альдегида и других) можно превратить поливиниловый спирт в полиацетали, обладающие свойствами, отличающимися от свойств поливинилового спирта. Обработка поливинилового спирта формальдегидом применяется, например, при получении волокна «Винилон». В то же время в литературе нет сведений о том, как изменяются свойства поливинилового спирта при действии на него хлорангидридами ненасыщенных кислот, способных полимеризоваться.

Нами было найдено, что при действии хлорангидрида метакриловой кислоты на порошкообразный поливиниловый спирт и последующей обработке метиловым спиртом поливиниловый спирт теряет способность растворяться в воде и в органических растворителях и при нагревании разлагается, не плавясь. На рис. 1 приведена термомеханическая кривая поливинилового спирта, обработанного хлорангидридом метакриловой кислоты при комнатной температуре в течение 4 суток и затем обработанного метиловым спиртом в течение 30 мин., промытого метиловым спиртом и водой и высушенного. По данным рентгеноструктурного анализа (см. рис. 2) полученный продукт отличается от поливинилового спирта меньшей упорядоченностью. Если обработать хлорангидридом метакриловой кислоты пленку из поливинилового спирта, затем обработать ее метиловым спиртом, промыть водой и высушить, то свойства пленки изменяются, причем изменение свойств зависит от продолжительности действия хлорангидрида метакриловой кислоты и температуры. Так, если обработать пленку из поливинилового спирта хлорангидридом метакриловой кислоты в течение 4 суток при комнатной температуре, затем — спиртом, промыть и высушить, то образуется пленка, не растворимая в органических растворителях и набухающая в воде; ее термомеханические свойства показаны на рис. 1. Если же обработку хлорангидридом метакриловой кислоты проводить при комнатной температуре в течение двух суток, а затем в течение 1,5 час. при 55–60°, то после обработки метиловым спиртом, промывки и сушки образуется пленка, не растворимая и не набухающая ни в воде, ни в органических растворителях, окрашенная в светло-коричневый цвет с фиолетовым оттенком. Термомеханические свойства этой пленки приведены на рис. 1, а механические свойства — в таблице.

Из таблицы видно, что в результате обработки хлорангидридом метакриловой кислоты прочность пленки возрастает в два раза, а разрывное удлинение падает в 11 раз. В случае вытянутой пленки разница в механических свойствах меньше, но все же и в этом случае прочность пленки возрастает на 40%, а разрывное удлинение уменьшается в два раза. Для определения термомеханических свойств обработанные пленки измельчили и из них прессовали таблетки. Перегиб на термомеханических кри-

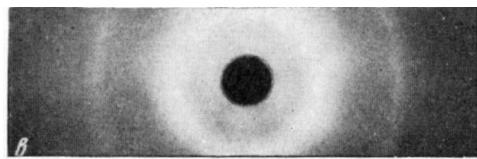
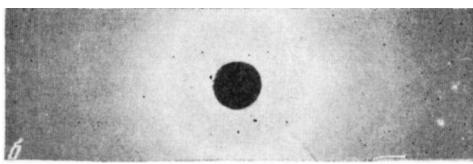
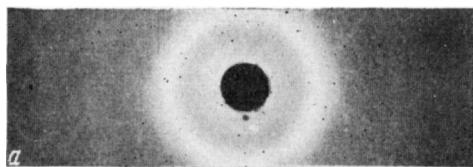


Рис. 2. Рентгенограммы ПВС, обработанного хлорангидридом метакриловой кислоты:

a — исходный ПВС; *b* — ПВС II; *c* — ПВС I

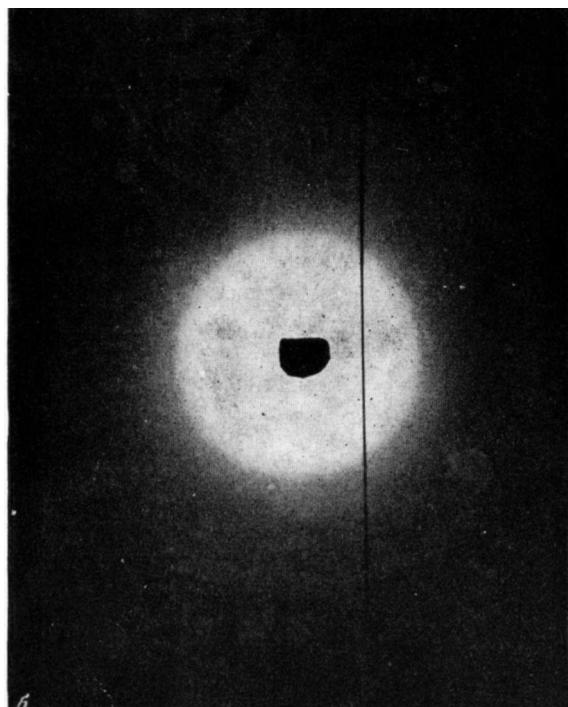
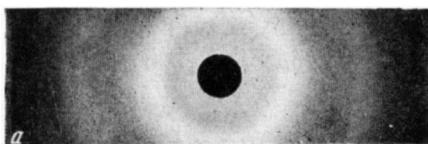


Рис. 4. Рентгенограммы ПВС, обработанного хлорангидридом винилфосфиновой кислоты:

a — 2 часа при 50° ; *b* — 2 суток при комнатной температуре и 2 часа при 50°

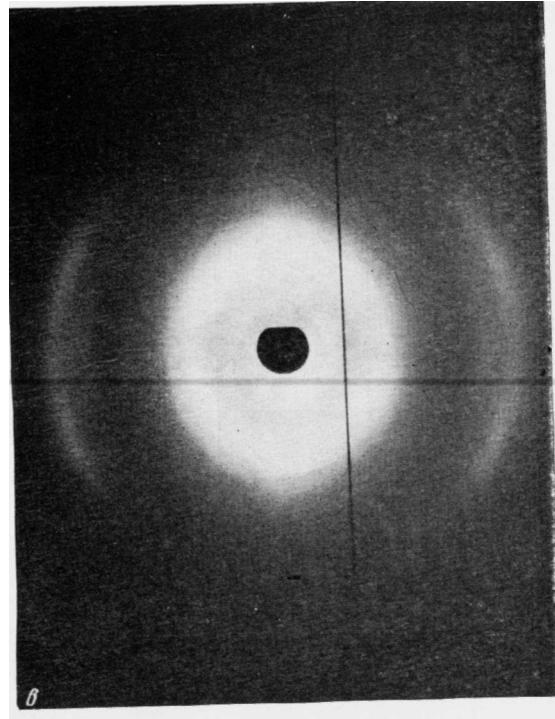
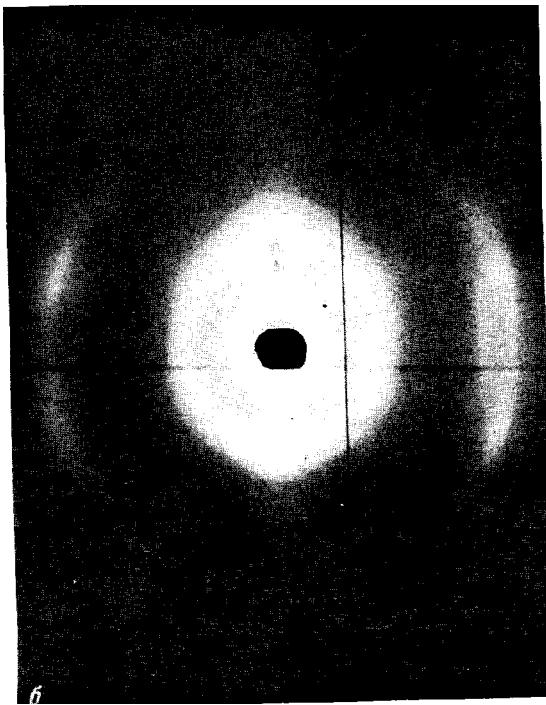
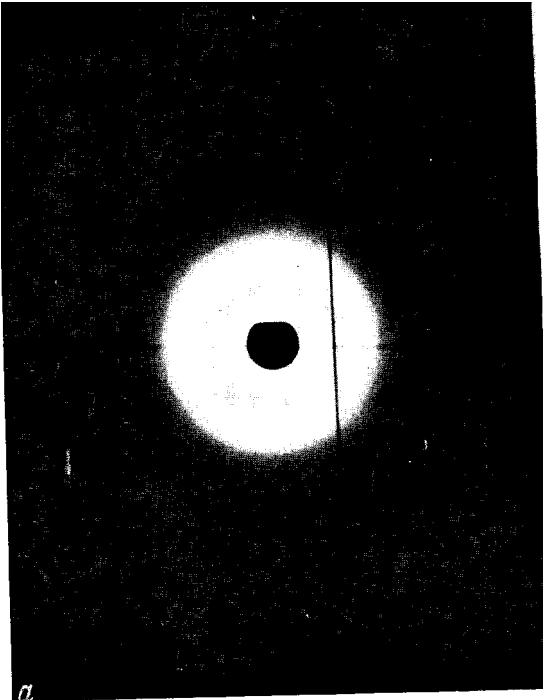


Рис. 3. Рентгенограммы ПВС III
а — до ориентации; б — после пятикратной вытяжки, в — ПВС после пятикратной вытяжки

вых при температуре $\sim 400^\circ$ связан с разложением продукта реакции, а не с плавлением его.

Механические свойства пленки из поливинилового спирта до и после обработки хлорангидридом метакриловой кислоты

Образец пленки	Разрывная прочность kG/cm^2	Разрывное удлинение, %
Исходная	630	200
Обработанная хлорангидридом метакриловой кислоты	1300	18
Исходная, после пятикратной вытяжки	3000	35
Обработанная хлорангидридом метакриловой кислоты, после пятикратной вытяжки	4300	10

На рис. 2, б приведена рентгенограмма пленки, обработанной хлорангидридом метакриловой кислоты в течение 4 суток при комнатной температуре; эта рентгенограмма практически не отличается от рентгенограммы исходного поливинилового спирта (рис. 2, а). Рентгеноструктурный анализ пленки, обработанной хлорангидридом метакриловой кислоты в течение двух суток при комнатной температуре и затем в течение 1,5 час. при $55-60^\circ$, показал, что пленка имеет аморфное строение (рис. 3, а); на рентгенограмме имеется сравнительно сильное аморфное гало ($d = 4,56 \text{ \AA}$) и слабая развитая линия ($d = 2,14 \text{ \AA}$). После того как эта пленка была подвергнута пятикратной вытяжке, основная часть макромолекул оказалась ориентированной вдоль направления вытяжки. Период по оси равен приблизительно $2,40 \text{ \AA}$; поскольку для плоской цепи период составляет $2,54 \text{ \AA}$, то цепи несколько «скручены». В плоскости, перпендикулярной оси цепи, центры цепей уложены в ближнем (аморфном) порядке. Рентгенограмма этой пленки (рис. 3, б) практически не отличается от рентгенограммы ориентированной пленки из поливинилового спирта, полученной также пятикратной вытяжкой (рис. 3, в).

При действии хлорангидрида винилфосфиновой кислоты на пленку из поливинилового спирта в течение 2 час. при 50° и последующей обработке метиловым спиртом (30 мин.), промывки и сушки была получена пленка, содержащая 3,7% фосфора. Эта пленка обладает разрывной прочностью 1000 kG/cm^2 и разрывным удлинением 20%, не растворима в воде и органических растворителях и негорюча. Рентгенограмма этой пленки (рис. 4, а) практически не отличается от рентгенограммы поливинилового спирта. При более длительном действии хлорангидрида винилфосфиновой кислоты (2 суток при комнатной температуре и 2 часа при 50°) пленка становится аморфной (рис. 4, б).

Мы полагаем, что при обработке поливинилового спирта хлорангидридом ненасыщенной кислоты протекают следующие процессы. Хлорангидрид кислоты взаимодействует с гидроксильными группами поливини-

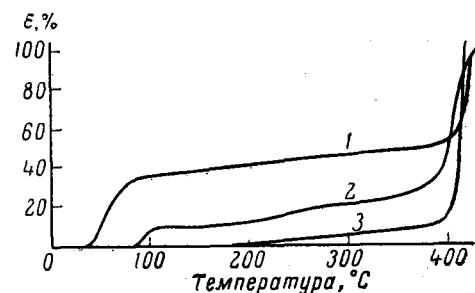


Рис. 1. Термомеханические свойства поливинилового спирта (ПВС), обработанного хлорангидридом метакриловой кислоты:

1 — пленка из ПВС, обработанная в течение 4 суток при комнатной температуре (ПВС I); 2 — порошкообразный ПВС, обработанный так же, как ПВС I (ПВС II); 3 — пленка из ПВС, обработанная в течение 2 суток при комнатной температуре и 1,5 часа при $55-60^\circ$ (ПВС III)

лового спирта, в результате чего образуется сополимер винилового спирта с виниловым эфиром ненасыщенной кислоты; при полном использовании гидроксильных групп может образоваться полимер винилового эфира ненасыщенной кислоты, однако это представляется нам маловероятным. Естественно, что этерификация поливинилового спирта легче протекает на поверхности; степень этерификации внутренних слоев пленки зависит от продолжительности действия хлорангидрида ненасыщенной кислоты, от температуры и природы кислоты. Следующей стадией является полимеризация «фиксированных» остатков ненасыщенной кислоты, причем в образовании новых полимерных цепей принимают участие остатки ненасыщенной кислоты, «фиксированные» на различных полимерных молекулах поливинилового спирта; в результате полимеризации происходит образование пространственной сетчатой структуры с различной плотностью сетки. Возможна также полимеризация остатков ненасыщенной кислоты, принадлежащей к одной и той же полимерной молекуле. Наряду с полимеризацией, приводящей к образованию сетчатой структуры, может происходить прививка боковых ветвей полимерного хлорангидрида ненасыщенной кислоты в результате полимеризации хлорангидрида по «фиксированным» остаткам ненасыщенной кислоты. При последующей обработке метиловым спиртом происходит замена атомов хлора на метоксильные группы; метиловый спирт может быть заменен любым соединением, содержащим активный атом водорода. Если пленку, обработанную хлорангидридом ненасыщенной кислоты, обработать не метиловым спиртом, а водой, то боковые ветви будут иметь кислый характер и такие пленки могут обладать ионообменными свойствами.

Авторы выражают искреннюю благодарность Г. Л. Слонимскому и А. И. Китайгородскому и их сотрудникам за определение механических и термомеханических свойств и рентгеноструктурный анализ полученных продуктов.

Выходы

Показано, что свойства поливинилового спирта могут быть изменены обработкой его хлорангидридами ненасыщенных кислот.

Институт элементоорганических
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
4 III 1960

CARBOCHAIN POLYMERS AND COPOLYMERS. XXV. THE ACTION OF UNSATURATED ACID CHLORIDES ON POLYVINYLALCOHOL

Tsen Khan-min, H. S. Kolesnikov

S u m m a r y

By the interaction of polyvinylalcohol with unsaturated acid chlorides products are formed the properties of which differ from those of the initial polyvinylalcohol. Treatment of polyvinylalcohol films with vinylphosphinyl chloride makes them inflammable; films treated with methacrylyl chloride possess greater tensile strength and less extensibility than the initial products.