

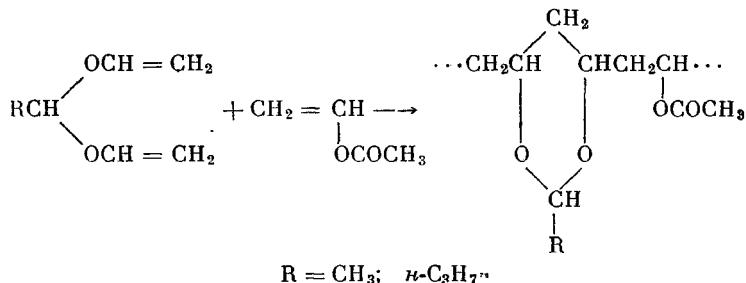
ИССЛЕДОВАНИЕ В ОБЛАСТИ ЦИКЛИЧЕСКОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ И СОПОЛИМЕРИЗАЦИИ

V. СОВМЕСТНАЯ ЦИКЛИЧЕСКАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ДИВИНИЛАЦЕТАЛЕЙ С ВИНИЛАЦЕТАТОМ

С. Г. Мацоян, М. Г. Аветян, М. Г. Восканян

Ранее нами была отмечена возможность сополимеризации дивинил-ацеталей с винильными мономерами с образованием циклов [1].

В настоящей работе мы исследовали совместную циклическую полимеризацию дивинилэтаналя и дивинилбутираля с винилацетатом



Сополимеризацию этих дивинилацеталей с винилацетатом проводили в массе при 60°. В качестве инициатора применяли перекись бензоила и динитрил азоизомасляной кислоты. Исходное молярное соотношение дивинилацеталей : винилацетат изменяли в пределах от 10 : 90 до 90 : 10. Состав сополимеров определяли по результатам анализа на ацетальные и ацетатные группы. Данные о синтезе и результатах анализа сополимеров дивинилэтаналя и дивинилбутираля с винилацетатом приведены в табл. 1 и 2.

Таблица 1

Сополимеризация дивинилэтаналя с винилацетатом в присутствии 1 мол.% перекиси бензоила

Взято в исходной смеси, г	Продолжительность сополимеризации, часы	Глубина сополимеризации, вес. %	Содержание групп в сополимере, вес. %		Сумма звеньев дивинилэтаналя и винилацетата в сополимере, мол. %	
			этанальных	ацетатных		
дивинил-этаналя	винилацетата					
0,445	3,02	3	65,2	6,23	59,19	98,82
0,89	2,68	3	59,6	13,84	50,97	100,94
0,89	1,56	4	56,4	20,23	42,85	100,76
1,78	2,01	11	50,7	22,61	42,49	100,78
1,78	1,34	11	48,3	29,04	31,46	100,02
2,67	1,34	11	39,5	34,41	24,51	100,24
5,34	1,73	22	38,5	38,28	17,70	100,75
5,34	1,01	22	29,2	43,79	10,31	98,43
5,34	0,45	22	25,1	47,75	7,15	101,66

Таблица 2

Сополимеризация дивинилбутираля с винилацетатом в присутствии 1 мол. % динитрила азоизомасляной кислоты

Взято в исходной смеси, г	Продолжительность сополимеризации, часы	Глубина сополимеризации, вес. %	Содержание групп в сополимере, вес. %		Сумма звеньев дивинилбутираля и винилацетата в сополимере, мол. %	
			бутиральных	ацетатных		
дивинилбутираля	винилацетата					
0,87	4,74	7	91,0	9,91	58,22	100,47
0,87	2,1	7	90,5	18,49	48,06	99,88
0,87	1,22	7	90,2	25,67	40,55	100,42
0,87	0,79	7	90,0	31,60	34,09	100,65
0,87	0,52	7	81,3	36,13	26,66	99,36
1,74	0,70	7	75,0	44,73	19,17	100,14
1,74	0,44	14	60,6	47,97	14,83	100,24
2,61	0,39	14	54,6	54,65	8,41	100,92
3,48	0,232	14	49,6	57,32	4,98	99,55

Установлено, что при увеличении содержания дивинилацеталей в исходной смеси мономеров и при замене динитрила азоизомасляной кислоты перекисью бензоила реакция сополимеризации замедляется и заметно уменьшается конечная глубина превращения.

На основании результатов анализа построены графики состава сополимеров дивинилэтанала и винилацетата (рис. 1, а) и дивинилбутираля и винилацетата (рис. 1, б).

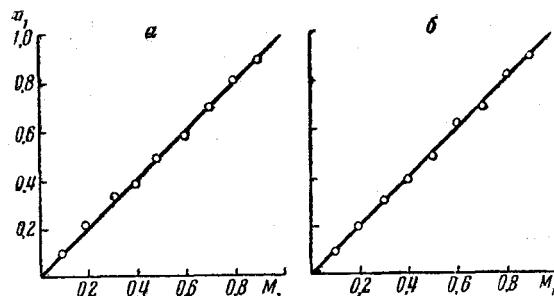


Рис. 1. Зависимость состава сополимеров от состава исходной смеси: а — дивинилэтанала и винилацетата; б — дивинилбутираля и винилацетата.

M_1 — молярная доля дивинилацетала в смеси мономеров; m_1 — молярная доля дивинилацетала в сополимере

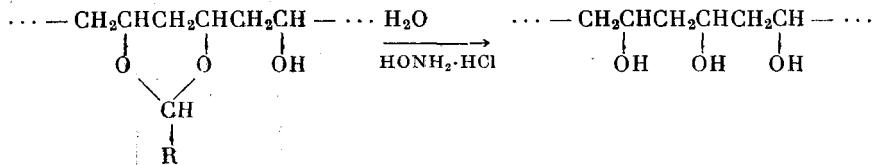
Как видно из рис. 1, а и б, совместная циклическая полимеризация дивинилацеталей с винилацетатом в любых молярных соотношениях при принятой глубине полимеризации приводит к образованию сополимеров, составы которых практически совпадают с составами исходных смесей.

Полученные сополимеры дивинилэтанала и винилацетата представляют собой легкоплавкие белые порошки, а сополимеры дивинилбутираля и винилацетата — каучукоподобные массы. Они практически не содержат двойных связей¹ и легко растворяются в бензоле, ацетоне и хлороформе, что указывает на циклический механизм реакции сополимеризации.

С целью введения в цепь полимера звеньев винилового спирта полученные сополимеры были подвергнуты омылению. Омыление проводили при помешивании 5%-ного спиртового раствора щелочи. В омыленном сополимере определяли содержание ацетальных, гидроксильных и остаточных ацетатных групп. В частности, в табл. 3 приведены результаты анализа омыленного сополимера дивинилбутираля (61,40 мол.%) и винилацетата (39,04 мол.%).

¹ Результаты спектральных исследований будут опубликованы отдельно.

Строение омыленных сополимеров было доказано гидролизом, который приводит к образованию поливинилового спирта:



Наличие циклических 1,3-диоксановых звеньев в сополимерах подтверждается окислением полученного поливинилового спирта известной методикой в щавелевую кислоту.

Экспериментальная часть

Сополимеризация дивинилацеталей с винилацетатом. После введения соответствующих количеств свежеперегнанных дивинилацеталей, винилацетата и инициатора (1 мол. % от общего количества мономеров) ампулу охлаждают, продувают азотом, откачивают в вакууме и нагревают в термостате при 60°. Сополимер освобождают от непрореагировавших мономеров перегонкой с водяным паром и сушат в вакууме (10—20 мм) при 54° до постоянного веса. Глубину сополимеризации определяют по выходу сополимеров.

Содержание ацетильных групп в полученных сополимерах определяют методом гидролитического оксимирирования при помощи водно-спиртового раствора солянокислого гидроксиамина. Содержание ацетатных групп определяют омылением сополимера 0,5 н. спиртовым раствором едкого натра. Результаты этих определений приведены в табл. 1 и 2.

Омыление сополимеров дивинилацеталей и винилацетата. В качестве примера приводим омыление сополимера дивинилбутираля и винилацетата молярного состава 61,40 : 39,04.

В трехгорлую колбу, снабженную мешалкой, обратным ходильником и капельной воронкой, вносят 6,65 г сополимера и 45 мл абсолютного спирта. К реакционной смеси при перемешивании по каплям в течение 4 час. при 30—50° добавляют 17,7 г 5%-ного спиртового раствора едкого натра. Затем реакционную массу нагревают при 70° до образования гомогенного раствора (4 час.). Продукт омыления осаждают внесением реакционной смеси по каплям в воду при энергичном перемешивании, промывают водой донейтральной реакции и сушат в вакууме (10—20 мм) при 54° до постоянного веса. В омыленном сополимере определяют содержание бутиральных, гидроксильных (методом ацетилирования в пиридине) и остаточных ацетатных групп. Для контроля параллельно проводят анализ промыщенного серийного поливинилбутираля. Результаты этих определений приведены в табл. 3.

Таблица 3

Анализ омыленного сополимера дивинилбутираля и винилацетата 61,40 : 39,04

Поливинилбутираль	Содержание групп, вес. %			Содержание звеньев, мол. %		
	бутираль- ных	гидро- ксильных	ацетатных	дивинил- бутираль	винило- вый спирт	винил- ацетат
Получен омылением сополимера	49,50	7,35	0,73	55,81	42,93	1,23
Промыплленный серийный образец	47,40	8,50	0,77	51,07	47,28	1,60

Полученный полимер представляет собой белый порошок с т. разм. 80—110°, легко растворяется в бензольно-спиртовой смеси (1 : 1) и обладает хорошими адгезионными свойствами.

Аналогичным образом проводят омыление сополимеров дивинилацеталей и винилацетата других составов, однако в каждом случае подбирают соответствующие условия для выделения продукта омыления.

Гидролиз омыленного сополимера дивинилэтана-ля и винилацетата. Смесь 2 г омыленного сополимера молярного состава дивинилэтанала : виниловый спирт 70,5 : 28,8 и 1 г солянокислого гидроксиамина в 2 мл воды нагревают на кипящей водяной бане в течение 1,5 час. Реакционную смесь центрифугируют, продукт реакции растворяют в воде и осаждают спиртом. При окислении [2] полученного поливинилового спирта разбавленной азотной кислотой (20%) была выделена щавелевая кислота.

Выводы

1. Изучена совместная полимеризация дивинилэтанала и дивинилбутираля с винилацетатом в присутствии радикальных инициаторов. Показано, что реакция сополимеризации протекает по циклическому механизму с образованием 1,3-диоксановых циклов.

2. Установлено, что циклическая сополимеризация дивинилэтанала и дивинилбутираля с винилацетатом при степени конверсии 25—91 вес.% приводит к образованию сополимеров, составы которых совпадают с составами исходных смесей.

3. Изучено омыление полученных сополимеров.

Институт органической химии
АН АрмССР

Поступила в редакцию
12 IX 1960

ЛИТЕРАТУРА

1. С. Г. М а ц о я н, М. Г. А в е т я н, М. Г. В о с к а н я н, Высокомолек. соед., **2**, 314, 1960; С. Г. М а ц о я н, Международный симпозиум по макромолекулярной химии, СССР, Москва, июнь 1960 г., секция I, стр. 101.
2. В. В. К о р ш а к, В. А. З а м я т и н а, Ж. прикл. химии, **14**, 809, 1944.

STUDIES IN CYCLIC POLYMERIZATION AND COPOLYMERIZATION.

V. CYCLIC COPOLYMERIZATION OF DIVINYLCETALS WITH VINYL ACETATE

S. G. Matsoyan, M. G. Avetyan, M. G. Voskanyan

S u m m a r y

The copolymerization of divinylethanal and divinylbutyral with vinyl acetate in the presence of radical initiators has been studied. It has been shown that the copolymerization takes place according to the cyclic mechanism. Cyclic copolymerization of divinylethanal and divinylbutyral with vinyl acetate affords copolymers that for 25 to 91% by weight conversion have the same composition as the initial mixture. The saponification of the copolymer acetate groups has been investigated.