

678.744

ПОЛУЧЕНИЕ И СВОЙСТВА СОПОЛИМЕРОВ
ВИНИЛОВОГО СПИРТА И ВИНИЛАМИНА

*А. Ф. Николаев, С. Н. Ушаков, Л. П. Вишневецкая,
Н. А. Боронова*

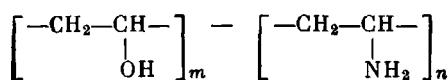
В настоящее время наша промышленность налаживает производство волокна из поливинилового спирта. По своим свойствам это волокно превосходит другие синтетические волокна; в частности, оно является наиболее прочным, имеет небольшой удельный вес, стойко к изнашиванию, выдерживает действие многих химических веществ, мало теплопроводно (приближается к теплопроводности шерсти), достаточно гигроскопично. Соответствующей обработкой волокну из поливинилового спирта можно придать свойства высококачественного шерстяного волокна [1]. В Японии в большом количестве производится такое волокно под названием «винилон». В 1960 году его выпуск составил 22,6 тыс. т [2]. В СССР волокно из поливинилового спирта выпускается на опытной установке под названием «винол».

Одним из недостатков волокна «винол» является плохая окрашиваемость. Хотя и применяют различные типы красителей (сернистые, нафтовые, индиго и др.), но во многих случаях окрашивание не является глубоким. Как известно, волокно состоит из внешней уплотненной оболочки и внутренней, неоднородной по структуре, части, содержащей пустоты. Краситель главным образом воспринимается внутренней частью волокна и поэтому оно окрашивается не интенсивно.

Предлагается несколько путей улучшения окраски волокна из поливинилового спирта (уменьшение степени формализации волокна, предварительная обработка различными реагентами), однако все они вызывают улучшение окрашиваемости за счет снижения качества волокна. Наиболее интересен путь введения в цепи поливинилового спирта реакционноспособных групп, способных соединяться физическим или химическим путем с функциональными группами красителей. Такими активными центрами могут быть $-\text{NH}$ и $-\text{NH}_2$ -группы.

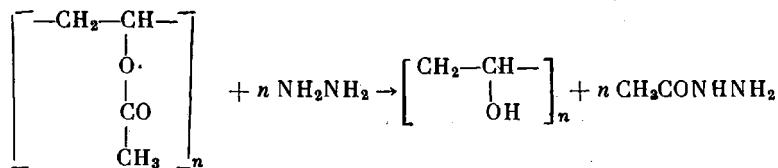
Другим методом улучшения окрашиваемости волокна может служить метод формования его мокрым способом из прядильного раствора, содержащего смесь поливинилового спирта с небольшим количеством азотсодержащего полимера (например, поливиниламина, поливинилацетамида, полизтиленимина). Какой из этих методов является лучшим, должны показать исследования.

В данной работе освещается метод получения сополимеров винилового спирта и виниламина различного состава, некоторые из которых могут быть использованы для изготовления волокна. В общем виде строение сополимеров выражается формулой:



Приготовление сополимеров винилового спирта и виниламина нами было осуществлено из сополимеров винилацетата и винилфталимида, синтез и свойства которых опубликованы в литературе [3, 4]. Аминолиз поливинилфталимида гидразингидратом до поливиниламина был кратко описан Рейнольдсом [5]. Этот метод был взят нами за основу. Требовалось выяснить стойкость поливинилацетата к действию гидразингидрата. Литературные сведения об этом отсутствуют. Проведенные исследования по обработке поливинилацетата гидразингидратом показали, что этот полимер легко гидролизуется до поливинилового спирта, даже без нагревания. Уже через 6 час. после обработки поливинилацетата избытком гидразингидрата происходит выделение поливинилового спирта. Растворы гидразингидрата в воде, метиловом и этиловом спиртах действуют медленнее, но реакция ускоряется нагреванием до 60°.

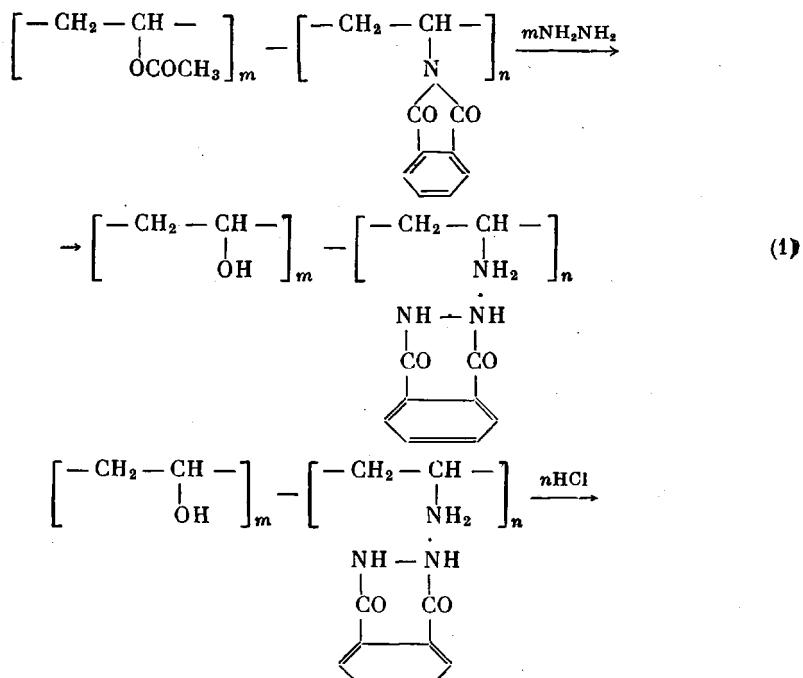
Реакция протекает по схеме:

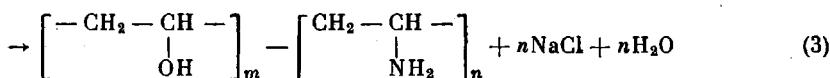
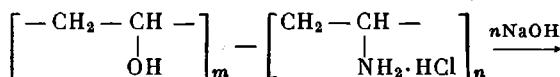
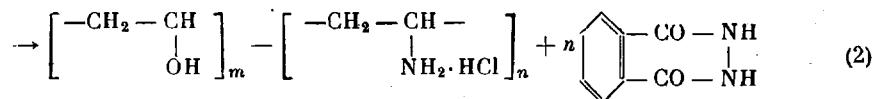


Эфиры уксусной кислоты реагируют с гидразином с образованием первичного гидразида (ацетилгидразида) почти количественно. Эта стадия хорошо изучена при получении эфиров изоциановой кислоты по реакции Курциуса [6].

Процесс получения сополимеров винилового спирта и виниламина состоит из операции обработки сополимеров винилацетата и винилфталимида гидразингидратом, выделения полученного продукта и очистки его от побочных продуктов реакции. При этом следует учитывать, что метод выделения продукта зависит от состава сополимера.

В том случае, если в сополимере содержится меньше 10% мол. звеньев винилового спирта, то после обработки избытком гидразингидрата (1) следует провести разложение фталилгидразидной соли полученного сополимера (2), (3).





Фталилгидразид является одноосновной кислотой [7], образующей соли с сильными основаниями, которые при добавлении соляной кислоты распадаются на свободный фталилгидразид и солянокислый амин. Сильные щелочи (натриевая, калиевая и бариевая) также способны вытеснить фталилгидразид из его солей со слабыми органическими основаниями. В этом случае образуются соли фталилгидразида с натрием, калием или барием. Со слабыми основаниями фталилгидразид прочных солей не образует и поэтому может быть удален из раствора вследствие своей плохой растворимости в большинстве растворителей, в том числе в воде, спирте и ацетоне.

Чаще всего разложение фталилгидразидной соли сополимера винилового спирта и виниламина и удаление фталилгидразида осуществляют обработкой водного раствора сополимера соляной кислотой. При этом образуется солянокислая соль сополимера винилового спирта и виниламина, которая может быть превращена в сополимер винилового спирта и виниламина действием спиртового раствора натриевой или калиевой щелочи. Полученный продукт требуется очистить лишь от NaCl и NaOH (или KCl и KOH). Более интересным методом является обработка водного раствора фталилгидразидной соли сополимера винилового спирта и виниламина раствором гидроокиси бария. При этом происходит выпадение осадка бариевой соли фталилгидразида. Водный раствор содержит смесь сополимера и непрореагировавшей гидроокиси бария. Последняя может быть также осаждена углекислым газом в виде карбоната бария. Водный раствор сополимера винилового спирта и виниламина после концентрирования в вакууме выливают в спирт, являющийся осадителем сополимера.

Выделение сополимеров, содержащих небольшие количества звеньев виниламина, происходит значительно проще, так как выделяющийся при реакции ацетилгидразид легко растворяется в спирте. Поэтому после двукратного переосаждения удается получить практически чистый сополимер.

В таблице представлены некоторые свойства сополимеров винилового спирта и виниламина. Все сополимеры растворяются во всех растворителях, в которых растворим поливиниловый спирт, в частности в воде, моноэтаноламине, гликоле, гидразингидрате и диэтилентриамине. С повышением содержания виниламина сополимеры начинают набухать в спирте (поливиниламин растворяется в спирте).

ИК-спектр сополимера винилового спирта и виниламина, содержащий 22 мол.% виниламина, представлен на рисунке. Для работы применяли пленки, приготовленные из 15%-ного водного раствора отливкой на ртуть.

Экспериментальная часть

А м и н о л и з сополимеров. Сополимеры винилацетата и винилфталимида [3] обрабатывали гидразингидратом при 85° в течение 2 час. в круглодонной колбе с пришлифованным обратным холодильником и мешалкой. На одну ацетатную

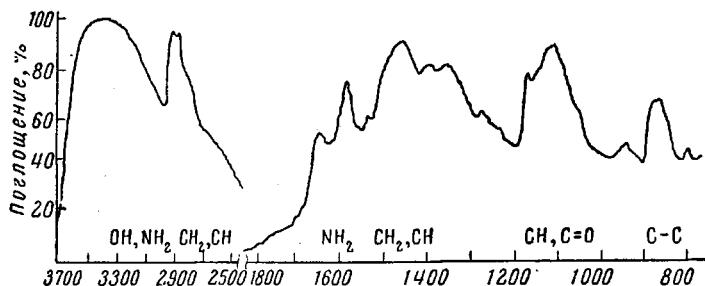
Свойства сополимеров винилового спирта и виниламина

Свойства	Молярное соотношение виниловый спирт : виниламин в сополимере			
	88 : 12	80 : 20*	78,0 : 22,0	56 : 44*
Содержание, %: азота	3,7	6,98	7,14	12,00
углерода	52,8	—	53,5	54,6
водорода	8,7	—	8,52	8,80
Характеристическая вязкость [η]	1,56	1,34	1,35	1,36
Температура стеклования, °С	57	46	50	51
Температура размягчения, °С	125	100	115	100
Теплостойкость по Вика, °С	84	78	79	74
Предел прочности при статическом изгибе, кГ/см ²	280—340	—	360—500	200
Твердость по Виккерсу, кГ/мм ²		14—19	14—19	

* Продукты получены методом компенсационной сополимеризации

группу сополимера брали шестикратное молярное количество гидразингидрата. Повышенная температура реакции необходима для отщепления фталимида групп. При содержании винилфталимида в сополимере более 30 мол. % температуру реакции следует повысить до 105—110°, а время увеличить до 6 час. Продукт реакции представляет собой вязкий раствор слегка желтоватого цвета.

Ведение сополимеров винилового спирта и виниламина. Сополимеры винилового спирта и виниламина, содержащие небольшие количества виниламина (до 10 мол. %), выделяли двухкратным переосаждением из воды в спирт с тщательной промывкой полученного продукта большим количеством спирта. В случае содержания большого количества виниламина в цепях сополимера выделение продуктов реакции проводили по методу Рейнольдса [5].



ИК-спектр поглощения сополимера винилового спирта и виниламина, содержащий 22 мол. % виниламина. Толщина пленки 0,022 мм

Сополимеры винилового спирта и виниламина легко поглощают из воздуха влагу и углекислый газ, поэтому сразу же после выделения продукты сушили при 50° в вакууме над твердой едкой щелочью до постоянного веса.

Анализ и характеристика сополимеров винилового спирта и виниламина производили так же, как описано ранее [3]. Прессование образцов производили при 120°, удельном давлении 250—300 кГ/см² и выдержке в течение 1 мин. на 1 мм их толщины.

Выводы

1. Получены сополимеры винилового спирта и виниламина различного состава путем аминолиза сополимеров винилацетата и винилфталимида гидразингидратом.

2. Для всех сополимеров определены физико-механические свойства, показывающие, что с увеличением содержания аминогрупп понижается температура стеклования, теплостойкость и температура размягчения.

ЛИТЕРАТУРА

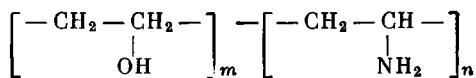
1. С. Н. Ушаков, Синтетическое волокно из поливинилового спирта, ЦБТИ., Л., 1959.
2. Информационный бюллетень о зарубежной химической промышленности, № 4, 7., 1961.
3. А. Ф. Николаев, С. Н. Ушаков, Л. П. Вишневецкая, Н. А. Воронова, Э. И. Родина, Высокомолек. соед., 4, 1053, 1962.
4. А. Ф. Николаев, С. Н. Ушаков, Л. П. Вишневецкая, Н. А. Воронова, Высокомолек. соед., 4, 1541, 1962.
5. D. D. Reynolds, W. O. Кепуон, J. Amer. Chem. Soc., 69, 911, 1947.
6. Органические реакции, Сб. 3, Изд. иностр. лит., 1951, стр. 322.
7. G. Fersterling, J. prakt. Chem., 51, 371, 1895.

PREPARATION AND PROPERTIES OF VINYL ALCOHOL-VINYLMINE COPOLYMERS

A. F. Nikolaev, S. N. Ushakov, L. P. Vishnevetskaya, N. A. Voronova

Summary

Vinyl alcohol — vinylamine copolymers of the general formula



have been obtained from vinyl acetate — vinylphthalimide copolymers by aminolysis with hydrazine hydrate. The methods of isolating the polymers depends upon their composition: those containing less than 25 mole% vinylamine are purified by repeated precipitation from water in alcohol, whereas those containing more vinylamine are purified by Reynold's method the phthalylhydrazide side product being separated as the barium salt. For all the polymers obtained the thermomechanical characteristics degrade with increase in vinylamine content.