

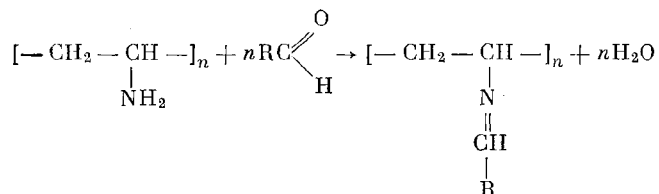
УДК 678.01:54+678.746

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ПОЛИВИНИЛАМИНА С БЕНЗОЙНЫМ
И САЛИЦИЛОВЫМ АЛЬДЕГИДАМИ И С ФУРФУРОЛОМ *

А. Ф. Николаев, В. М. Бондаренко

Поливиниламин и его производные еще мало изучены. В литературе описаны некоторые соли и амиды поливиниламина [4—5], сополимеры винилового спирта с виниламином [6] и этиленом [7], продукты взаимодействия сополимеров виниламина с пенициллином [8, 9] и формальдегидом [7] и поливиниламина с салициловым альдегидом [10].

Большой теоретический и практический интерес представляют высокомолекулярные соединения поли-N-арил(алкил)иденвиниламина (ПАВА), являющиеся полимерными шиффовыми основаниями. Некоторые из них способны к различным химическим превращениям и образованию координационных полимеров. Получение ПАВА основано на реакции альдегидов с поливиниламином по схеме:



В данной работе описываются полимеры, получаемые при взаимодействии поливиниламина с бензойным и салициловым альдегидами и с фурфуролом.

Поли-N-бензилиденвиниламин (ПБВА), поли-N-салицилиденвиниламин (ПСВА), поли-N-фурфурилиденвиниламин (ПФВА) являются полимерными аналогами низкомолекулярных шиффовых оснований. Они получают при сливании спиртовых растворов эквивалентных количеств поливиниламина и соответствующего альдегида.

Опыты проводили как при 65—70° (в течение 1 часа), так и при комнатной температуре в течение 24 час. После выделения, очистки и сушки полимеры представляли собой мелкодисперсные порошки от белого до золотисто-желтого цвета, не растворимые в воде, но растворимые в бензиловом спирте, диметилформамиде и ледяной уксусной кислоте. ПБВА и ПФВА, кроме того, растворяются в этиловом спирте и пиридине. ПСВА ввиду наличия сильных водородных внутри- и межмолекулярных связей растворяется в ограниченном количестве растворителей.

В растворе в ледяной уксусной кислоте все три полимера показывают аномальную зависимость $\eta_{\text{уд}}/c$ от c (рис. 1), характерную для полиэлектролитов, причиной которой является наличие в полимерных звеньях

* 1-е сообщение из серии «Поливиниламин и его производные».

электроакцепторного атома азота, способного в протонодонорных растворителях присоединять подвижные водородные ионы и заряжать макромолекулярные цепи.

На рис. 2 приведены термомеханические кривые пенетрации образцов полимеров при постоянной нагрузке $0,57 \text{ Г/мм}^2$, снятые на динамометрических весах [41], а в таблице даны свойства полимеров.

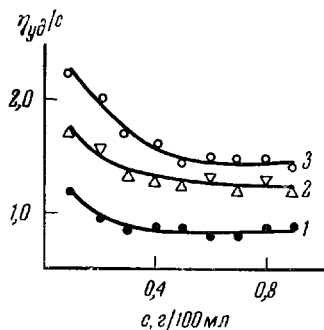


Рис. 1

Рис. 1. Зависимость приведенной вязкости от концентрации растворов полимеров в ледяной уксусной кислоте:

1 — поли-N-бензилиденвиниламин; 2 — поли-N-фурфурилиденвиниламин; 3 — поли-N-салицилиденвиниламин

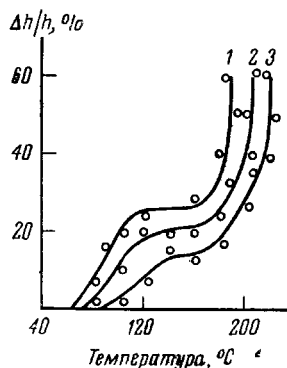


Рис. 2

Рис. 2. Термомеханические кривые пенетрации полимерных шиффовых оснований при постоянном нагружении.

Пояснение кривых, см. рис. 1

Образцы готовили прессованием порошка при $180\text{--}200^\circ$ и давлении 150 кг/см^2 . Сравнение кривых рис. 2 позволяет сделать вывод о их подобии и соответствии кривым, характерным для аморфных полимеров.

ПСВА имеет более высокие значения температуры стеклования (T_g) и текучести (T_f) (80 и 200°), чем ПБВА (60 и 180°) и ПФВА (70 и 190°).

Свойства полимерных шиффовых оснований

Свойства	ПБВА	ПФВА	ПСВА
Цвет	Белый	Светло-желтый	Золотисто-желтый
$[\eta]$ при 25° в бензиловом спирте, дл/г	1,02	1,22	1,45
Плотность, г/см^3	1,09	1,09	1,11
Температура текучести, $^\circ\text{C}$	180	190	200
Температура стеклования, $^\circ\text{C}$	60	70	80
Теплостойкость по Вика, $^\circ\text{C}$	162	164	187
Твердость по Виккерсу, кг/мм^2	18,0	19,0	19,3
Уд. ударная вязкость по Динстату, $\text{кг}\cdot\text{см/см}^2$	2,0—2,5	2,2—2,5	2,5—3,0
Зольность, %	0,20	0,23	0,25

Область высокоэластического состояния у всех полимеров практически одинакова и простирается в пределах 120° , но у ПСВА, видимо, вследствие проявления водородных связей, наблюдаются сокращение протяженности горизонтального участка кривой и уменьшение величины деформации. Так, например, при 140° в области высокоэластического состояния величина деформации ПСВА составляет 13%, ПФВА — 20% и ПБВА — 26%.

По форме и расположению термомеханических кривых пенетрации по температурной шкале, а также по крутизне участков кривых в области

перехода из стеклообразного состояния в высокоэластическое можно пред-
ставить, что жесткость молекулярных цепей растет в следующем ряду по-
лимеров: ПБВА < ПФВА < ПСВА.

Подобно низкомолекулярным азометинам [12], полученные полимеры
легко гидролизуются разбавленными минеральными кислотами по свя-
зи $-N=CH-$ до исходных компонентов (поливиниламина и альдегида)
и труднее — разбавленными щелочами. Например, гидролиз 0,1 н. HCl
проходит при комнатной температуре за 90—120 мин., а тот же процесс
под действием 0,1 н. NaOH заканчивается за 16 час. при 75—80°.

Экспериментальная часть

Поли-N-бензилиденвиниламин (ПБВА). К 2 г поливиниламина [4],
растворенного в 100 мл этилового спирта, при перемешивании постепенно добавля-
ют 4,4 г бензальдегида, растворенного в 20 мл этилового спирта. Реакционную смесь
нагревают до 65—70° в течение 1 часа, охлаждают до комнатной температуры и вы-
ливают в избыток этилового эфира. Полимер выпадает в виде белых хлопьев. После
промывки и вторичного пересаживания из спиртового раствора полимер сушат до
постоянного веса при 50—60° (5 мм); выход 97—98%.

Найдено, %: С 81,49; Н 7,50; N 10,67.
C₉H₉N. Вычислено, %: С 81,40; Н 7,0; N 10,68.

Поли-N-фурфурилиденвиниламин (ПФВА). К 1 г поливиниламина,
растворенного в 50 мл этилового спирта, при перемешивании добавляют 2 г фурфу-
рола, растворенного в 10 мл этилового спирта. Реакционную смесь нагревают до 65—
70° в течение 1 часа, охлаждают до комнатной температуры и выливают в избыток
этилового эфира. Полимер выпадает в виде хлопьев, окрашенных в светло-желтый
цвет. После промывки и пересаживания полимер сушат до постоянного веса при 50—
60° (5 мм); выход 98—99%.

Найдено, %: С 68,0; Н 5,4; N 11,10.
C₇H₇NO. Вычислено, %: С 69,4; Н 5,8; N 11,57.

Поли-N-салицилиденвиниламин (ПСВА). К 3,2 г салицилового аль-
дегида, растворенного в 100 мл этилового эфира, добавляют при перемешивании 1 г
поливиниламина, растворенного в 50 мл этилового спирта. Продукт осаждается в
виде ярко-желтого порошка. После пересаживания и промывки полимер сушат до
постоянного веса при 50—60° (5 мм); выход 99%.

Найдено, %: С 72,9; Н 7,0; N 9,44.
C₉H₉NO. Вычислено, %: С 73,4; Н 6,7; N 9,52.

Выводы

1. Синтезированы поли-N-бензилиденвиниламин, поли-N-фурфурили-
денвиниламин, поли-N-салицилиденвиниламин и изучены их свойства.
2. Установлено, что механизм реакции поливиниламина с ароматиче-
скими альдегидами аналогичен механизму образования низкомолекуляр-
ных шиффовых оснований (азометинов).

Ленинградский технологический
институт им. Ленсовета

Поступила в редакцию
9 XII 1963

ЛИТЕРАТУРА

1. D. D. Reynolds, W. O. Kenyon, J. Amer. Chem. Soc., **69**, 911, 1947.
2. R. Hart, J. Polymer Sci., **29**, 629, 1958.
3. M. L. Wolfson, A. Chaney, J. Organ. Chem., **4**, 1319, 1961.
4. А. Ф. Николаев, В. М. Бондаренко, Сб.: Химические свойства и модифи-
кация полимеров, Изд. «Наука», 1964, стр. 146.
5. А. Ф. Николаев, Н. В. Даниэль, Т. Б. Дроздова, Сб.: Карбоцепные высо-
комолекулярные соединения, Изд. АН СССР, 1963, стр. 114.
6. А. Ф. Николаев, С. Н. Ушаков, Л. П. Вишневецкая, Н. А. Вороно-
ва, Высокомолек. соед., **5**, 547, 1963.
7. D. D. Coffman, H. H. Noehn, Y. T. Maunrad, J. Amer. Chem. Soc., **76**, 6394,
1954.

8. С. Н. Ушаков, Е. Ф. Панарин, Докл. АН СССР, **147**, 1102, 1962.
9. С. Н. Ушаков, Е. Ф. Панарин, Докл. АН СССР, **149**, 334, 1963.
10. G. Desoene, P. H. Teysse, J. Polymer Sci., **57**, 121, 1962.
11. В. А. Каргин, Т. И. Соголова, Ж. физ. химии, **23**, 530, 1949.
12. Б. А. Порай-Кошиц, Э. М. Познанская, В. С. Шевченко, Л. А. Павлова, Ж. общ. химии, **17**, 1774, 1947.

**REACTION OF POLYVINYLAMINE WITH BENZALDEHYDE,
SALICYLALDEHYDE AND FURFURAL**

A. F. Nikolaev, V. M. Bondarenko

Summary

Three new polymers: poly-N-benzylidenevinylamine, Poly-N-furfurylidenevinylamine and poly-N-salicylidenevinylamine, belonging to polymeric Schiff bases have been synthesized. The solubility, resistance to hydrolysis and viscosity in benzyl alcohol and glacial acetic acid have been determined. The thermomechanical properties of the polymers have been investigated (T_g and T_v being determined). The thermal resistance has been elucidated and some physicommechanical properties have been determined.