

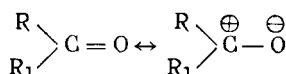
УДК 541.64+678.6

О СИНТЕЗЕ ХЛОРАЦЕТАЛЕЙ ПОЛИВИНИЛОВОГО СПИРТА

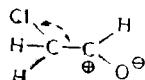
С. Н. Ушаков, Н. А. Кашкина

Известны различные методы синтеза поливинилацеталей [1]. Число работ, относящихся к синтезу хлорацеталей поливинилового спирта, и в частности поливинилхлорэтила [2], крайне ограничено. Однако синтез этих производных поливинилового спирта (ПВС) представляет интерес. Хлорацетали ПВС по сравнению с обычными поливинилацеталями, не содержащими галоидов, обладают повышенной химической устойчивостью. В то же время, благодаря наличию в молекуле полимера атомов хлора высокой реакционной способности, хлорацетали интересны как исходные продукты для дальнейших химических превращений.

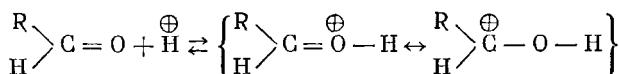
Как известно, для карбонильной группы можно предположить наличие мезомерии в направлении полярной граничной формы:



Мезомерия карбопильной группы в значительной мере зависит от природы заместителей R и R_1 . В хлорацетальдегиде в отличие от ацетальдегида один заместитель содержит атом Cl ($R = CH_2Cl$, $R_1 = H$), вследствие наличия которого образуется атомная связь частично ионного характера. В результате неравного сродства к электронам, проявляемого атомом углерода и атомом хлора, связующая электронная пара сильнее используется галоидом. Это несимметричное распределение заряда обуславливает появление полярности, которая не ограничивается, однако, только двумя атомами, непосредственно связанными данной связью, а распространяется в глубь молекулы, в результате чего проявляется индукционный эффект на связи, расположенные в непосредственной близости. Таким образом, вместе с карбонильной группой хлорацетальдегида хлор становится как бы ключевым атомом для остальной части молекулы, оказывая сильное индукционное влияние на углеродный атом карбонильной группы, усиливая положительный заряд на карбопильном углероде:



Присоединение спиртов, т. е. образование ацеталей, происходит в присутствии катализитического количества минеральной кислоты:



Оксониевая и карбениевая формы энергетически мало отличаются друг от друга, поэтому в конечном итоге присоединение протона означает раскрытие двойной связи $C=O$ с образованием карбениевой формы и повышением способности к присоединению нуклеофильных реагентов [3]. Таким реагентом служит неподеленная электронная пара кислородного атома поливинилового спирта.

Образование ацеталей является равновесной реакцией. Скорость образования хлорацеталей зависит от многих факторов.

Отсутствие данных, освещающих влияние на ход реакции молярного соотношения хлорацетальдегида и ПВС, рН среды, температуры и продолжительности ацеталирования, имеющих важное значение для практического осуществления синтеза, побудило нас исследовать кинетику реакции с целью выявления оптимальных условий синтеза водорастворимых хлорэтилалей ПВС.

Ацеталирование ПВС осуществлялось водно-гетерогенным методом [4]. В качестве исходного вещества был применен ПВС, содержащий 0,55 вес. % ацетатных групп, с молекулярным весом $\bar{M} \approx 14\,000$ (определен вискосимметрически; $[\eta] = \bar{M}^{0,5} \cdot 3 \cdot 10^{-3}$ [5]). Вводимый в реакцию гидрат хлорацетальдегида применяли в виде 1,7 M водного раствора. В качестве катализатора применяли 2 н. серную кислоту. Требуемое pH реакционного раствора было установлено предварительными опытами. Концентрация ПВС в реакционных растворах оставалась во всех опытах постоянной и равной 9,1 вес. %.

Влияние pH среды на течение реакции ацетилирования. Опыты по изучению влияния pH среды на реакцию ацеталирования проводили при pH 0,5; 1,0 и 1,5. Температура ацеталирования составляла $70 \pm 0,5^\circ$, продолжительность 10 час.

95 мл 5 M водного раствора ПВС загружали в круглодонную колбу, снабженную обратным холодильником и механической мешалкой. Колбу помещали в ультратермостат и нагревали до 70° . После того как устанавливалось температурное равновесие, в колбу добавляли при перемешивании 82,5 мл 2 н. серной кислоты, 22,8 мл 1,7 M раствора гидрата хлорацетальдегида и 10 мл дистиллированной воды (предварительно нагретые до 70°). Концентрацию водородных ионов определяли потенциометрически с применением pH-метра ЛП-58; она соответствовала pH = 0,5. По мере ацеталирования, через определенные промежутки времени из реакционной массы отбирали пробы, из которых ацеталь осаждали ацетоном. Осажденный поливинилхлоридный отфильтровывали и промывали ацетоном и эфиром. Отмытый продукт (волосистой структуры) сушили, растворяли в воде (или в смеси воды и этилового спирта), вторично переосаждали и сушили, вначале на воздухе, а затем в вакууме при комнатной температуре до постоянного веса. Выход ацетала составлял от 97 до 98,5 % от теоретич. В полученных образцах определяли содержание ацетатных групп (с солянокислым гидроксилином) [6—8] и хлора [9].

Второй и третий опыты проводили аналогично первому, изменяли только количество серной кислоты для установления концентрации водородных ионов, соответствующей pH = 1,0 (22,5 мл 2 н. H₂SO₄, 67 мл H₂O) и pH = 1,5 (6 мл 2 н. H₂SO₄ и 86 мл H₂O).

Результаты этих опытов представлены на рис. 1, а.

Изменение концентрации водородных ионов в указанных пределах в значительной степени сказывается на скорости ацеталирования. Так, например, после двухчасового ацеталирования ПВС при pH реакционной среды 1,5 получен ацеталь со степенью замещения $\sim 2,0$ мол. %, при pH = 1,0—6,6 мол. % и при pH = 0,5—13,2 мол. %.

Результаты этих экспериментов показывают, что с увеличением концентрации водородных ионов начальная скорость реакции возрастает, но затем уменьшается в большей степени, чем в случае более низкой концентрации. С ростом степени замещения концентрация свободного альдегида в реакционной среде заметно уменьшается, что способствует понижению скорости реакции. С увеличением концентрации образующегося ацетала в реакционной среде усиливается его гидролиз, что также сказывается на скорости реакции. Фактором, способствующим понижению скорости ацеталирования после истечения определенного времени, очевидно, является также переход реакции из гомогенных условий в гетерогенные при определенной степени замещения. Наблюдалось, что при степени замещения ~ 10 мол. % прозрачный раствор начинал заметно мутнеть; при ~ 14 мол. % ацеталь в виде геля наматывался на мешалку. Ацетали со степенью замещения до ~ 10 мол. % растворимы в воде, от ~ 10 до 14 мол. % растворимы в горячей воде, со степенью замещения выше 15 мол. % растворимы в смесях воды и этилового спирта.

Влияние температуры и времени на реакцию ацеталирования. Влияние температурного фактора на реакцию ацеталирования исследовали при 55, 70 и 85°. Постоянными факторами являлись концентрации водородных ионов ($\text{pH} = 1,0$) и молярное соотношение хлорацетальдегида: ПВС (8,1 : 100). Ацеталирование проводили аналогично описанному выше.

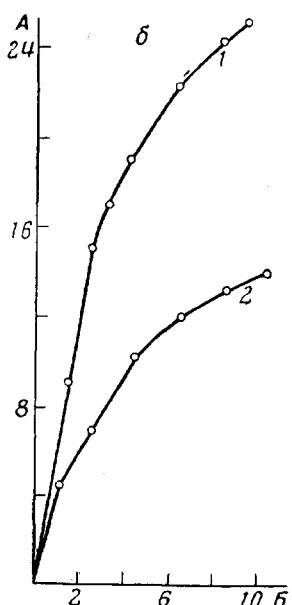
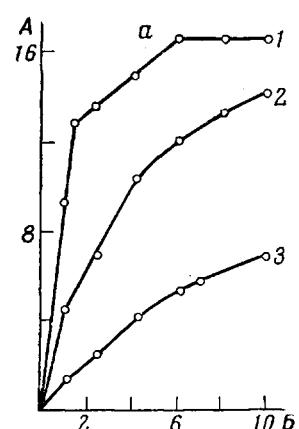


Рис. 1

Рис. 1. Кривые ацетилирования: *a* — при различных значениях pH среды; *б* — при различных соотношениях альдегида : поливиниловый спирт.

a: pH реакционной среды: 1 — 0,5; 2 — 1,0; 3 — 1,5; *б*: молярное соотношение альдегида : поливиниловый спирт: 1 — 16,1 : 100; 2 — 8,1 : 100.
A — степень замещения, моль %; *B* — время, часы

Рис. 2. Влияние температуры и продолжительности ацеталирования на степень замещения.

Температура ацеталирования, °С: 1 — 85; 2 — 70; 3 — 55.
A — степень замещения моль %; *B* — время, часы

16,1 : 100 и 8,1 : 100. Температура ацеталирования в этих опытах была 70°, $\text{pH} = 1,0$.

Увеличение концентрации хлорацетальдегида приводит к резкому ускорению ацеталирования. Некоторое понижение скорости реакции через 2 час. после начала ацеталирования можно объяснить выпадением

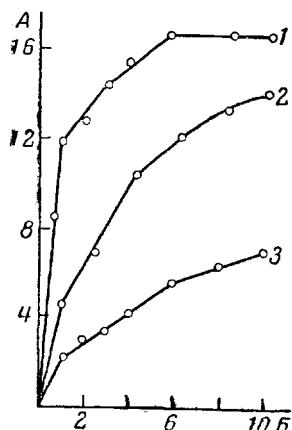


Рис. 2

водонерастворимого ацетала (15 мол. %). Однако, как видно из рис. 1, б, влияние гетерогенности среды здесь проявляется в меньшей степени, чем в опытах с меньшей начальной концентрацией альдегида. Очевидно, концентрация альдегида еще достаточно велика для обеспечения быстрого присоединения альдегида к еще не замещенным гидроксилам ПВС.

При молярном соотношении альдегида : ПВС 16,1 : 100 после 9,1 час. ацетилирования степень замещения ацетала составляла 24,5 мол. %, а при соотношении 8,1 : 100 — только 11,4 мол. %.

Выводы

1. Получены поливинилхлорэтилалеи разной степени замещения (от 2 до 25,4 мол. %) ацетилированием поливинилового спирта гидратом хлор-ацетальдегида.

2. Найдено, что скорость реакции синтеза поливинилхлорэтилалей в значительной мере зависит от pH реакционной среды.

3. Исследовано влияние температурного фактора, фактора времени и концентрации альдегида на реакцию синтеза поливинилхлорэтилалей и установлены оптимальные условия синтеза поливинилхлорэтилалей требуемой степени замещения.

Институт высокомолекулярных
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
27 IX 1963

ЛИТЕРАТУРА

1. С. Н. Ушаков, Поливиниловый спирт и его производные, т. 1, Изд. АН СССР, М.—Л., 1960, стр. 334—403.
2. I. Sakurada, Kombunshi-Tembo, 6, 59, 1952.
3. Е. Мюллер, Новые воззрения в органической химии, Изд. ин. лит., 1960, стр. 291.
4. С. Н. Ушаков, Авт. свид. 67262 и 72297.
5. K. Dialer, K. Vogler, F. Patai, Helv. chim. acta, 3, 869, 1952.
6. О. Губен-Вейл, Методы органической химии, т. 2. Госхимиздат, 1963, стр. 445.
7. I. G. Maltby, G. R. Primavesi, Analyst, 74, 496, 1949.
8. S. Sigga, Quantitative Organic Analysis via Functional Groups, Wiley, New York; Chapman & Hall, London, 1954, p. 27.
9. Н. В. Соколова, В. А. Орестова, Н. А. Николаева, Ж. анал. химии, 14, 472, 1959.

SYNTHESIS OF THE CHLOROACETALS OF POLYVINYLALCOHOL

S. N. Ushakov, N. A. Kashkina

Summary

Polyvinylchloroethylals substituted from 2 to 25.4 mole% have been synthesized by aqueous — heterogeneous acetylation of polyvinylalcohol with chloroacetaldehyde hydrate. The rate of the reaction has been found to be highly dependent on the catalyst (H_2SO_4) concentration (pH of the medium). After two hours of acetylation at pH 1,5, acetals with 2,0% substitution were obtained, at pH 1,0 the extent of substitution was 6,6% and at pH 0,5 it rose to 13,2 mole%. The temperature also had an important effect on the reaction rate as evidenced from runs at pH 1,0 and temperatures 55, 70 and 85°. The effect of the aldehyde concentration on the rate of reaction was determined. The concentration of polyvinylalcohol was constant in all experiments and equal to 9,1% by weight.