

УДК 541.64+678.01:54+678.13+678.744

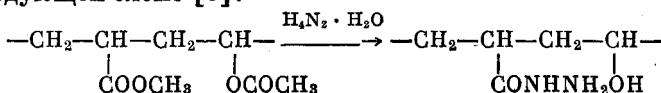
**ПОЛУЧЕНИЕ И ИЗУЧЕНИЕ ТЕРМОРЕАКТИВНЫХ СВОЙСТВ
СОПОЛИМЕРОВ ВИНИЛОВОГО СПИРТА И ГИДРАЗИДА
АКРИЛОВОЙ КИСЛОТЫ**

E. Ф. Панарин, М. Б. Беров, | С. Н. Ушаков |

Поливиниловый спирт обладает слабо выраженной способностью к модификации (спшиванию, окрашиванию и т. п.), так как его вторичные гидроксильные группы имеют довольно низкую реакционную способность. В связи с этим поливиниловый спирт модифицируют введением в его макромолекулу различных реакционноспособных групп: $-\text{NH}_2$, $-\text{CONH}_2$, $-\text{CONHCH}_2\text{OH}$ и т. п. [1, 2].

В настоящем сообщении излагаются результаты исследования модификации поливинилового спирта (ПВС) введением моногидразидных групп, обладающих высокой реакционной способностью.

Как известно, мономерных гидразидов акриловой и метакриловой кислоты не существует, поэтому полимерные гидразиды этих кислот могут быть получены только путем полимераналогичных превращений [3—5]. В связи с этим введение гидразидных групп в ПВС осуществляли посредством гидразинолиза сополимера винилацетата (ВА) и метилакрилата (МА) по следующей схеме [6]:



Реакцию проводили как в отсутствие растворителя, так и в растворителе. Подходящими растворителями для этой цели оказались метиловый и этиловый спирты. В первом случае, когда брался избыток гидразингидрата, в ходе реакции наблюдался постепенный переход сополимера в рас-

Таблица 1

**Влияние концентрации гидразингидрата и соотношения реагентов на скорость гидразинолиза сополимера ВА с МА
(температура 100°)**

Молярное соотношение сополимер : гидразин-гидрат	Концентрация исходного гидразин-гидрата, %	Продолжительность реакции, часы	Молярное соотношение сополимер : гидразин-гидрат	Концентрация исходного гидразин-гидрата, %	Продолжительность реакции, часы
1:1,5	25		1:3	80	8
1:2,5	25		1:4	80	5
1:3	25		1:5	80	3,5
1:5	25		1:3	94	2,5
1:1,5	80	Реакция не идет до конца			

твр, что свидетельствовало о полном завершении реакции. С целью выбора оптимальных условий гидразинолиза было изучено влияние концентрации гидразингидрата и соотношения реагентов на продолжительность реакции. Результаты этих опытов приведены в табл. 1.

Из сопоставления данных видно, что на продолжительность реакции оказывают существенное влияние концентрация гидразингидрата и соотношение реагентов. Так, при концентрации исходного гидразингидрата 25% реакция полностью не завершается даже при его пятикратном избытке и нагревании в течение 20 час.

Таблица 2
Состав сополимеров ВА с МА и ВС с ГАК

Содержание МА в исходном сополимере ВА с МА, мол. %	Содержание ГАК в сополимере ВС с ГАК, мол. %	
	по данным элементарного анализа на азот	по данным йодометрического метода
3,6	3,5	3,6
8,6	8,9	8,9
11,3	12,4	11,3

смеси в виде мелкодисперсного порошка, если реакционная смесь интенсивно перемешивается, или в виде белой гелеобразной массы, если перемешивание отсутствует.

Сополимер освобождали от избыточного гидразингидрата двукратным переосаждением из водного раствора в метанол. Содержание сложноэфир-

Таблица 3

Растворимость пленок сополимера ВС с ГАК в зависимости от условий термообработки

Условия термообработки			Условия термообработки		Растворимость* в воде при 100°
	температура, °C	время, часы	температура, °C	время, часы	
50	28,0	р	140	0,5	р
70	4,0	р	140	1,0	н
100	0,5	р	160	0,16	р
100	4,0	н	160	0,25	н
120	1,0	р	180	0,16	р
120	2,0	н	180	0,25	н

* р — растворим, н — не растворим.

ных групп в сополимерах ВС с ГАК, полученных путем гидразинолиза в гидразингидрате и в метаноле, составляло не более 2 мол. %.

Данные элементарного анализа на азот и йодометрического определения гидразидных групп хорошо согласуются между собой и соответствуют содержанию акрилатных звеньев в исходном сополимере ВА и МА (табл. 2).

Наличие моногидразидных групп в сополимере ВС с ГАК, помимо йодометрического метода их определения [7], было подтверждено ИК-спектрами, на которых отчетливо проявляются полосы поглощения в области 1660 cm^{-1} (амид I) и 1550 cm^{-1} (амид II), характерные для моногидразидной группы [8, 9].

При содержании гидразидных групп до 10 мол. % сополимеры ВС с ГАК по своим свойствам напоминают ПВС. Они хорошо растворимы в воде и гидразингидрате. Их водные растворы имеют слабощелочную реакцию ($\text{pH} = 7,8-8,2$), восстанавливают аммиачный раствор азотно-

кислого серебра, окисляются йодом и марганцевокислым калием, т. е. проявляют все свойства гидразидов. Сополимеры ВС с ГАК являются слабыми полиэлектролитами, их водные растворы дают увеличение $\eta_{уд}/c$ от c с разбавлением (рис. 1).

Способность моногидразидов карбоновых кислот легко окисляться и превращаться в дигидразиды была использована при получении нерастворимых в воде пленок сополимера ВС с ГАК.

В связи с этим было изучено влияние условий термообработки полимера (температура, продолжительность) на растворимость пленок в воде. Результаты этих опытов приведены в табл. 3.

Из табл. 3 видно, что длительная термообработка пленок сополимера при 50–70° не приводит к потере растворимости. С повышением температуры до 100–120° пленки теряют растворимость через 2–4 часа. При более высоких температурах (140–180°) сополимер сплавляется уже через 15 мин.

Для выяснения превращений, происходящих при термической обработке пленок сополимеров, были сопоставлены их ИК-спектры. На рис. 2 представлены ИК-спектры пленок сополимера до и после термической обработки. В табл. 4 приведены условия термообработки этих пленок и данные о содержании в них азота.

Сопоставление спектров сополимера до и после термической обработки показывает, что после термообработки появляется сильная полоса погло-

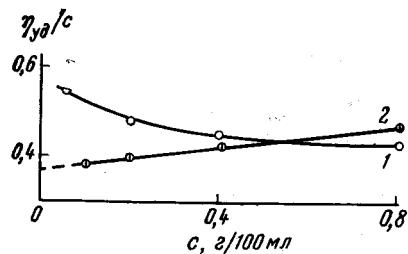


Рис. 1. Зависимость $\eta_{уд}/c$ от c для сополимера ВС с ГАК: 1 — в H_2O при 30°, 2 — в 0,5 M KCl при 30°

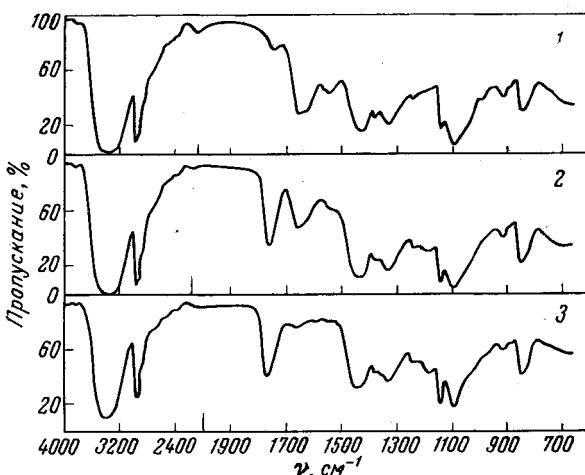


Рис. 2. ИК-спектры сополимеров ВС с ГАК:
1 — до термической обработки, 2 — после термической обработки при 140° в течение 30 мин., 3 — после термической обработки при 180° в течение 10 мин.

щения в области 1750 см^{-1} , отсутствовавшая в исходном сополимере. Одновременно с этим заметно уменьшается интенсивность поглощения в области 1660 и 1550 см^{-1} (CONH), причем с повышением температуры термообработки со 140 до 180° наблюдается увеличение интенсивности поглощения в области 1750 см^{-1} ($-\text{COOR}$) и сильное понижение в области 1660 и 1550 см^{-1} . Наблюдается также заметное понижение содержания азота в полимере.

Все это позволяет предположить, что в процессе спивки полимера происходит образование не только дигидразидных поперечных связей, но также и сложноэфирных, причем при высоких температурах (180°)

Таблица 4

Изменение содержания азота в сополимере ВС с ГАК в зависимости от условий термообработки

Условия термообработки		N, %
температура, $^{\circ}\text{C}$	время, мин.	
До термообработки		5,96
140	30	2,81
180	15	1,52

термической обработки заметно теряют свою эластичность и становятся хрупкими. Однако их прочность на разрыв возрастает приблизительно в 1,5 раза.

преобладает процесс возникновения сложноэфирных спивок. Это объясняется, очевидно, быстрым окислением кислородом воздуха при повышенной температуре гидразидных групп до карбоксильных, после чего образуются сложноэфирные внутри- или межмолекулярные связи. При более низких температурах (140°) скорость окисления моногидразидных групп до карбоксильных значительно ниже, поэтому образуется значительное количество дигидразидных связей. Следует отметить, что пленки сополимера ВС с ГАК после

Экспериментальная часть

Сополимеризация. В круглодонную колбу емкостью 250 мл, снабженную мешалкой и обратным холодильником, помещали 48,5 г свежеперегнанного винил-акетата (97 мол.%), 1,5 г метилакрилата (3 мол.%) и 0,25 г (0,5 вес.% от суммы мономеров) перекиси бензоила. Реакционную смесь нагревали при 70° в течение 10 час. до образования вязкой массы. Выход сополимера — 80% от теоретич., $[\eta]$ в бензоле — 1,38, содержание МА в сополимере — 3,75 мол.%.

Гидразинолиз. Гидразинолиз проводили двумя методами.

Метод А [6]. В трехгорлую колбу емкостью 250 мл, снабженную мешалкой и обратным холодильником, помещали 50 г сополимера ВА с МА и 100 мл 94%-ного гидразингидрата. Реакционную смесь нагревали на кипящей водяной бане в течение 3—4 час. до получения гомогенного раствора. Затем избыточный гидразингидрат отгоняли в вакууме, содержимое колбы растворяли в воде до образования 10—12%-ного раствора сополимера, после чего раствор выливали при перемешивании в метанол. Полимер осаждался в виде хлопьев. После повторного переосаждения из воды в метанол полимер сушили в вакууме.

Метод Б. В трехгорлую колбу, снабженную мешалкой и обратным холодильником, помещали 5 г сополимера ВА с МА (8,8 мол.% МА) и 150 мл метанола. После того как полимер растворился, при перемешивании добавляли 10 мл гидразингидрата. Реакционную смесь нагревали при 60° . Через 2 часа полимер начинал выпадать из раствора в виде тонкого мелкого порошка, после чего нагревание продолжали еще 3 часа. Затем полимер отфильтровывали, промывали на фильтре метанолом от избыточного гидразингидрата и повторно переосаждали из воды в метанол. Выход — 2,6 г; содержание гидразидных групп, определенных йодометрическим методом [7], составляло 8,75 мол.%.

Выводы

1. С целью модификации поливинилового спирта получен сополимер винилового спирта и гидразида акриловой кислоты, содержащий реакционноспособную гидразидную группу.

2. Показано, что сополимер винилового спирта с гидразидом акриловой кислоты обладает термореактивными свойствами, т. е. при нагревании переходит в нерастворимое состояние.

3. На основании сопоставления ИК-спектров сополимеров винилового спирта с гидразидом акриловой кислоты до и после термообработки предложен механизм их спивки.

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Ф. Николаев, С. Н. Ушаков, Л. П. Вишневецкая, Н. А. Воронова, Высокомолек. соед., 5, 547, 1963.
2. С. Н. Ушаков, Е. М. Лаврентьева, Высокомолек. соед., 1, 1862, 1959.
3. W. Kegn, R. Hollander, Makromolek. Chem., 22, 31, 1957.
4. Швейц. пат. 354251; РЖХим 23П 348, 1962.
5. В. Н. Толмачев, А. А. Ломако, Л. А. Гурская, Высокомолек. соед., 5, 512, 1963.
6. С. Н. Ушаков, Е. Ф. Панарин, Авт. свидетельство СССР 157405, 1962.
7. Л. Одрит, Б. Огг, Химия гидразина, Изд. иностр. лит., 1954, стр. 153.
8. Matsuo Mashima, Bull. Chem. Soc. Japan, 35, 1882, 1962.
9. Matsuo Mashima, Bull. Chem. Soc. Japan, 35, 2020, 1962.

PREPARATION AND STUDYING OF THERMOREACTIVE PROPERTIES OF COPOLYMERS VINYL ALKOHOL AND ACRYLIC ACID HYDRAZIDE

E. F. Panarin, M. B. Berov, [S. N. Ushakov]

Summary

With purpose to modify polyvinyl alkohol it was obtained copolymer of vinyl alkohol (VA) and hydrazide of acrylic acid (HAA) by means of hydrazinolysis of vinylacetate and methylacrylate copolymer. The polymer structure was confirmed by IR-spectra and iodinometric determination of hydrazide groups. It was studied the effect of hydrazine hydrate concentration on copolymer hydrazinolysis. The VA and HAA copolymers possess thermoreactive properties. The polymer crosslinking occurs higher 100°C due to formation of dihydrazide and ester intermolecular bonds.