

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том VIII

СОЕДИНЕНИЯ

№ 8

1966

УДК 678.13+678.744

СЛОЖНЫЕ ЭФИРЫ СОПОЛИМЕРОВ ВИНИЛОВОГО СПИРТА
И ВИНИЛЕНГЛИКОЛЯ*О. М. Климова, Л. Е. Клубикова, Т. О. Блюменталь,
И. Берова*

Отличие основных свойств полимеров винилового спирта — $-\text{CH}_2-\overset{\text{OH}}{\underset{\text{OH}}{\text{CH}}}-\text{CH}_2-$ _n — и виниленгликоля — $-\text{CH}_2-\overset{\text{OH}}{\underset{\text{OH}}{\text{CH}}}-\text{CH}_2-$ _n —, а также их сополимеров является

следствием различного содержания в них гидроксильных групп, находящихся в α -положении друг к другу. Методы синтеза и свойства производных поливинилового спирта (ПВС) широко освещены в литературе [1]. Относительно производных поливиниленгликоля (ПВГ) сведений в литературе значительно меньше. В опубликованной в 1962 г. работе Фильда и Шафгина [2] сообщается о получении ими ацетата поливиниленгликоля. Климовой и сотр. [3] были получены простые эфиры и ацетали ПВГ. Получены также оксиэтиловые эфиры сополимеров винилового спирта (ВС) и виниленгликоля (ВГ) [4]. Относительно же сложных эфиров сополимеров ВС и ВГ в литературе не имеется никаких сведений.

Целью настоящей работы явилось получение и характеристика полимеров, содержащих различное количество сложноэфирных групп, находящихся в α -положении относительно друг друга.

В качестве исходных веществ были взяты сополимеры виниленкарбоната (ВК) и винилацетата (ВА), полученные в водной среде при 20° в присутствии кислорода воздуха и инициирующей системы персульфат аммония — аскорбиновая кислота [5], а также ПВС и поливиниленкарбонат (ПВК). Последний получали полимеризацией ВК в блоке в присутствии динитрила азоизомасляной кислоты при 90°.

Превращение сополимеров ВК и ВА, а также ПВК в соответствующие гидроксилсодержащие полимеры осуществляли действием на них 0,5 н. спиртового раствора NaOH при комнатной температуре в течение 48 час. Получившиеся при этом сополимеры ВС и ВГ, содержащие различное (от 6,5 до 73,9 мол. %) количество α -гликолевых групп, были подвергнуты этерификации. Параллельно получались соответствующие сложные эфиры ПВС.

Формилирование ПВС и сополимеров ВС и ВГ производили 100%-ной муравьиной кислотой, взятой в 8—10-кратном избытке от веса полимера, при 20°. Формилирование ПВГ производили при 80°, продолжительность этерификации составляла 48 час.

Реакция начиналась гетерогенно, но по мере протекания процесса полимер сначала набухал, а затем растворялся в избытке муравьиной кислоты, причем с увеличением содержания в сополимере гликолевых групп удлинялось время, необходимое для образования гомогенного раствора.

Содержание эфирных групп (как и при последующих опытах) определяли методом щелочного омыления. Оказалось, что при однократном формилировании, несмотря на образование в конце реакции гомогенного раствора, не происходит полного замещения гидроксильных групп как в ПВГ и сополимерах ВС и ВГ, так и в ПВС, и лишь при 4-кратной обработке были получены практически полностью замещенные эфиры.

Зависимость степени замещения гидроксильных групп на формиатные от содержания гликолевых групп в исходных полимерах при повторных формилированиях представлена на рис. 1. При проведении ацетилирования ПВГ в условиях, предложенных Шафгином, наблюдается сильная

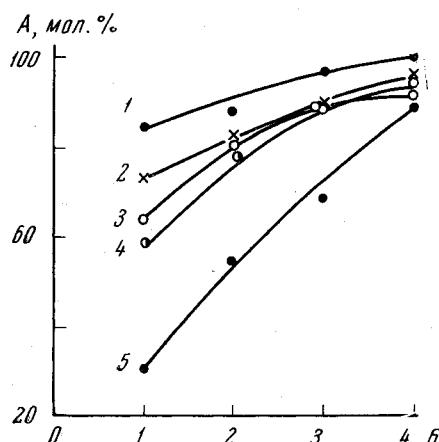


Рис. 1

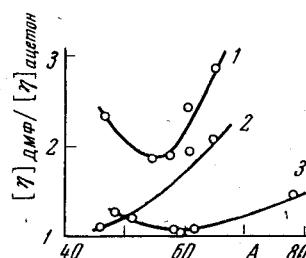


Рис. 2

Рис. 1. Влияние содержания гликолевых групп в сополимерах ВС и ВГ на ход процесса этерификации:

1 — поливиниловый спирт; 2, 3, 4, 5 — сополимер ВС и ВГ, содержащий 17,1; 29,7; 38,3; 73,9 мол. % гликолевых групп соответственно. А — содержание эфирных групп, Б — число операций этерификации

Рис. 2. Зависимость отношения $[\eta]_{\text{дМФА}} / [\eta]_{\text{acetон}}$ от содержания эфирных групп в сополимерах:

1 — формиаты, 2 — бутираты, 3 — ацетаты. А — содержание эфирных групп на 100 атомов углерода

деструкция основной цепи полимера [2]. Применение в качестве растворителя смеси мочевины и пиридина (1 : 4) позволило снизить температуру реакции до 105° (вместо 140°); при этом, как показали специально проведенные опыты, деструкции полимера практически не наблюдается.

Аналогичным путем были получены эфиры ПВС, ПВГ и сополимеров ВС и ВГ и масляной кислоты. В этом случае, как показали результаты определения содержания эфирных групп во всех полученных бутиратах, образуются также эфиры с высокой степенью замещения. Состав исходных полимеров не оказывает значительного влияния на полноту замещения (см. таблицу).

Содержание ацильных групп в синтезированных эфирах

Содержание гликолевых групп, мол. %	Содержание ацильных групп на 100 углеродных атомов цепи полимера				Содержание гликолевых групп, мол. %	Содержание ацильных групп на 100 углеродных атомов цепи полимера				
	вычисле-но		найдено			вычисле-но		найдено		
	ап-театных групп	бутиратных групп	ап-театных групп	бутиратных групп		ап-театных групп	бутиратных групп	ап-театных групп	бутиратных групп	
0	50	49,2	48,4	—	29,7	64,8	59,3	60,4	—	
6,5	53,2	54,0	—	—	38,3	69,1	62,2	65,0	—	
17,1	58,8	58,4	52,0	—	58,0	79,0	78,5	76,6	—	
19,6	59,8	59,2	54,0	—	73,9	87,0	79,8	83,4	—	
24,0	62,0	62,1	60,1	—	100,0	100,0	95,5	—	—	

Все полученные описаным выше методом формиаты, ацетаты и бутираты сополимеров ВС и ВГ растворялись полностью в избытке эфиризующей смеси и диметилформамида (ДМФА). Эфиры ПВС и сополимеров, содержащих менее 60 мол. % гликолевых групп, легко растворялись также в ацетоне, однако скорость растворения в ацетоне уменьшалась с увеличением числа эфирных групп, находящихся в α -положении друг к другу. Формиаты и бутираты ПВГ и сополимера ВС и ВГ, содержащего 73,9 мол. % гликолевых групп, в ацетоне не растворялись.

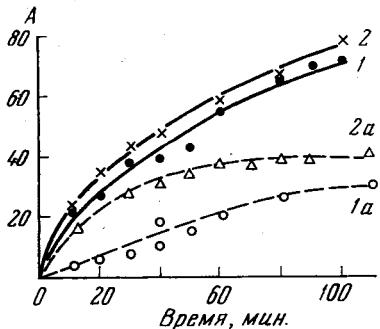


Рис. 3

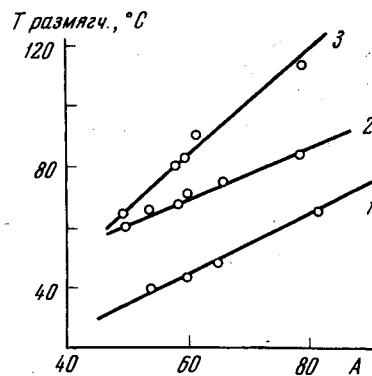


Рис. 4

Рис. 3. Скорость омыления ацетатов ПВС и сополимеров ВС и ВГ:

1 и 2 — соотношение ацетатных групп и омыляющего агента 1 : 1; 1а и 2а — соотношение ацетатных групп и омыляющего агента 3 : 1; I и Iа — поливинилацетат, 2 и 2а — сополимер ВГ и ВС, содержащий 79,8 эфирных групп на 100 атомов углерода. А — доля омыленных эфирных групп, %

Рис. 4. Температура размягчения сложных эфиров сополимеров ВС и ВГ:

1 — бутираты, 2 — формиаты, 3 — ацетаты. А — количество эфирных групп на 100 атомов углерода

Сопоставление значений характеристической вязкости $[\eta]$, определенной для всех полученных образцов с применением в качестве растворителя ДМФА и ацетона, показало, что на отношение полимеров к растворителям с различной активностью влияет не только общее число содержащихся в них эфирных групп, но и в значительной степени их взаимное расположение, обусловленное соотношением сомономеров в процессе получения исходных сополимеров, а также природа эфирной группы (рис. 2).

Было проведено омыление ацетатов ПВС и сополимера ВС и ВГ, содержащего 73,9 мол. % α -гликолевых групп. Омыление проводили воднометанольным (6 : 4) раствором NaOH, который добавляли к растворенному в ацетоне полимеру. По истечении определенного промежутка времени (10 мин.) отбирали 10 мл раствора, нейтрализовали избытком 0,1 н. HCl и степень омыления определяли обратным титрованием 0,1 н. NaOH.

Молярное соотношение между содержащимися ацетатными группами в полимере NaOH было равно 1 : 1 и 3 : 1.

Результаты, представленные на рис. 3, показывают, что скорость омыления определяется общим содержанием омыляющего агента (NaOH), причем скорость омыления ацетилированного сополимера ВС и ВГ несколько больше, чем скорость омыления поливинилацетата; эта разница увеличивается при уменьшении общего содержания щелочи, взятой для омыления.

Для всех полученных эфиров была определена температура размягчения на плитке. Результаты определений показали, что увеличение числа эфирных групп в полимере значительно повышает его теплостойкость (рис. 4). Несколько неожиданным явилось то обстоятельство, что форма-

ты сополимеров показали более низкую температуру размягчения, чем соответствующие ацетаты. Можно предположить, что причиной этого является преобладание внутримолекулярных связей, образованных расположенным в α -положении формиатными группами над межмолекулярными.

Выводы

1. Получены формиаты, ацетаты и бутираты сополимеров винилового спирта с виниленгликолем.
2. Увеличение общего содержания сложноэфирных групп в полимере, находящихся в α -положении друг к другу, влияет на его свойства (растворимость, скорость омыления и теплостойкость).

Ленинградский технологический
институт им. Ленсовета

Поступила в редакцию
12 VI 1965

ЛИТЕРАТУРА

1. С. Н. Ушаков, Поливиниловый спирт и его производные, Изд. АН СССР, 1960.
2. N. D. Field, J. R. Schaeffgen, J. Polymer Sci., 58, 533, 1962.
3. О. М. Климова, А. Курас, В. В. Степанов, Н. И. Харламова, Ж. прикл. химии, 37, 1152, 1964.
4. Л. Е. Клубикова, О. М. Климова, Т. О. Панина, Ж. прикл. химии, 38, 459, 1965.
5. Л. Е. Клубикова, О. М. Климова, А. В. Ярош, Ж. прикл. химии, 38, 1188, 1965.

ESTERS OF COPOLYMERS OF VINYL ALKOHOL AND VINYLENEGLYCOLE

O. M. Klimova, L. E. Klubikova, T. O. Blumental, I. Berova

Summary

Series of copolymers of vinyl alkohol (VA) and vinyleneglycole (VG) were obtained by saponification of vinylenecarbonate and vinylacetate copolymers. Their esters of different substitution degree were obtained after treatment with esterification agents (acetic and formic acids, butyric anhydride). The copolymer composition does not considerably influence the degree of substitution. The increase of the amount of neuboring ester groups in α -position to each other changes solubility and enhances thermostability.