

УДК 66.095.26:678.744

О ПОВЕДЕНИИ ВИНИЛЕНКАРБОНАТА В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ

В. Ф. Казанская, О. М. Климова

Нами была установлена [1, 2] неописанная ранее в литературе способность виниленкарбоната полимеризоваться и сополимеризоваться с рядом винильных мономеров в водных растворах в присутствии кислорода воздуха без введения инициаторов или каких-либо добавок, а также вне зависимости от физических воздействий, вызывающих инициирование процесса

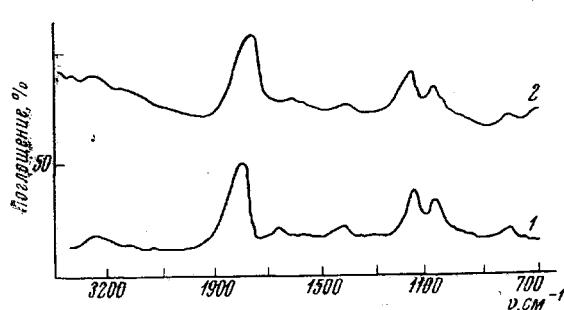


Рис. 1

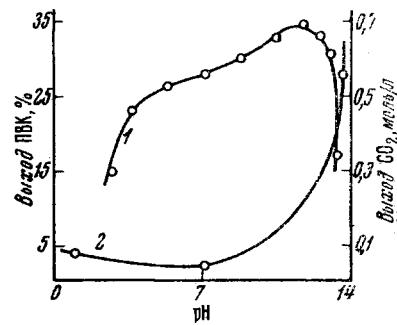


Рис. 2

Рис. 1. ИК-спектры ПВК:

1 — ПВК, полученный в блоке в присутствии динитрила азоизомасляной кислоты; 2 — ПВК, полученный в водном растворе в присутствии кислорода воздуха

Рис. 2. Зависимость скорости полимеризации и скорости гидролиза ВК от рН среды:
1 — выход ПВК за 24 часа; концентрация ВК 2,44 моль/л; 2 — гидролиз ВК за 7 час.; концентрация ВК 1,1 моль/л; 56°

полимеризации (облучение, механические воздействия, ультразвук, нагревание).

В настоящем сообщении излагаются возможные схемы гидролиза виниленкарбоната (ВК) в нейтральных и кислых растворах, а также приводится как один из возможных механизм окисления промежуточного продукта гидролиза ВК (ендиола) кислородом.

Экспериментальная часть

Синтез (ВК) очистка воды и техника экспериментальной работы (процессов полимеризации и гидролиза) описаны нами ранее [1, 3]. ВК дополнительно перегоняли с добавкой абсолютного серного эфира. Чистота ВК по газохроматографическому анализу составляла 99,9 %. Полимер, образующийся при стоянии на воздухе водных растворов ВК, представляет собой порошок белого цвета, нерастворимый в воде, спиртах, углеводородах, серном эфире, однако хорошо растворимый в ацетоне, диметилформамиде, диметилсульфоксиде, т. е. по отношению к растворителям полимер ведет себя аналогично поливиниленкарбонату (ПВК). Очищенный переосаждением из ацетонового раствора метанолом и высушенный до постоянного веса ПВК имел следующий элементарный состав: С 41,72%; Н 2,38%; О 55,90%; теоретический эле-

ментарный состав ПВК: С 41,86%; Н 2,33%; О 55,81%. Для подтверждения состава ПВК, получаемого в воде в присутствии кислорода воздуха, был снят его ИК-спектр, приведенный на рис. 1, наряду со спектром полимера, полученного обычным методом в присутствии динитрила азоизомасляной кислоты. ИК-спектры были сняты на двухлучевом спектрофотометре ИКС-14 с призмами из LiF и NaCl в пленках, приготовленных отливкой из 5%-ного раствора в ацетоне.

Количество образующегося полимера в воде в присутствии кислорода воздуха при различной исходной величине pH раствора, определенное гравиметрически, и скорость гидролиза ВК, определенная также в водных растворах, но в атмосфере азота, по выделению углекислого газа, представлены на рис. 2.

Таблица 1

Изменение величины pH водного раствора виниленкарбоната при стоянии на воздухе *

Время, часы	0,1	0,5	1,0	1,5	3,0	4,0	5,0	10,0	24,0
pH	5,65	4,42	4,06	3,90	3,58	3,40	3,20**	3,15	3,10**

* Условия проведения опыта: концентрация ВК 0,31 моль/л 20°.

** Появление опалесценции раствора.

*** Образование полимера.

Кислотность водного раствора ВК при стоянии на воздухе измеряли при помощи pH-метра типа ЛП-58. В табл. 1 приведены значения pH раствора ВК в воде (концентрация ВК 0,31 моль/л) при длительности процесса 24 часа.

Обсуждение результатов

Исследование влияния различных условий на возникновение и протекание процесса полимеризации показало, что: 1) наличие водной среды обязательно для возникновения и протекания процесса полимеризации; 2) кислород является необходимым компонентом системы, вызывающей процесс полимеризации [1, 3]. Изучение влияния добавки гидрохинона на характер протекания процесса полимеризации, а также данные относительно способности ВК в водных растворах инициировать полимеризацию различных винильных мономеров [1, 2] позволили предположить, что процесс полимеризации ВК в водном растворе в присутствии кислорода воздуха протекает по радикальному механизму.

Поскольку обязательным условием возникновения процесса полимеризации является наличие водной среды, то было предположено, что изучаемое явление связано с гидролизом мономера (ВК). Начальная скорость гидролиза ВК в нейтральных водных растворах при 36° и общая энергия активации 20,8 ккал/мол [3] свидетельствует о том, что при комнатной температуре в водных растворах протекает медленный гидролиз ВК [3]. Сравнение скоростей гидролиза и полимеризации ВК в нейтральном растворе и при различной исходной величине pH раствора, приведенное на рис. 2, показало, что при pH = 13—14 обнаруживается резкое уменьшение выхода полимера, являющееся следствием высокой скорости гидролиза. В слабокислой среде (pH = 4—6) скорость гидролиза и скорость полимеризации близки к соответственным величинам, полученным в нейтральной среде; по мере возрастания кислотности раствора наблюдается замедление процесса полимеризации.

Сопоставление результатов исследования процессов гидролиза и полимеризации ВК в водных растворах показало, что: а) основные факторы, влияющие на интенсивность процесса гидролиза ВК, определяют также ход процесса полимеризации; б) скорости гидролиза ВК как в присутствии одной воды («некаталитического»), так и в сильнокислой среде являются величинами одного порядка, однако в сильнокислой среде полимеризация практически не идет. Причиной этого может быть различие в процессе гидролиза ВК в нейтральной и сильнокислой средах. Если принять, что начальная стадия гидролиза ВК протекает аналогично гидролизу алкилкар-

бонатов, описанному в литературе [4], т. е. что атака протона может происходить как по кислороду карбонила, так и по эфирному кислороду, то процесс гидролиза ВК можно представить схемами 1 и 2.

Схема 1

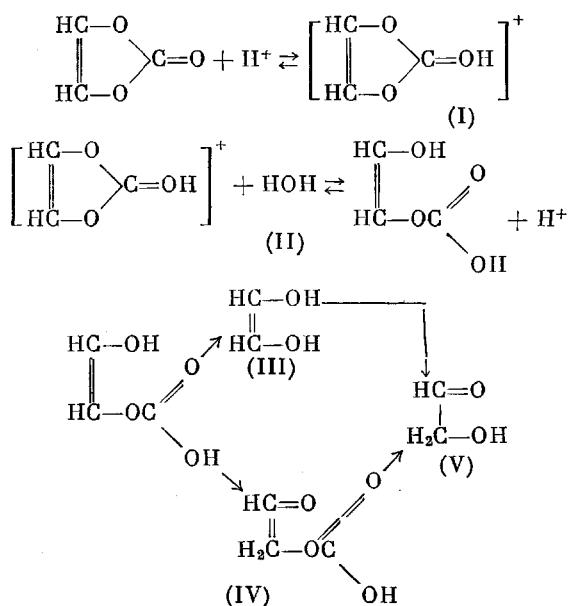
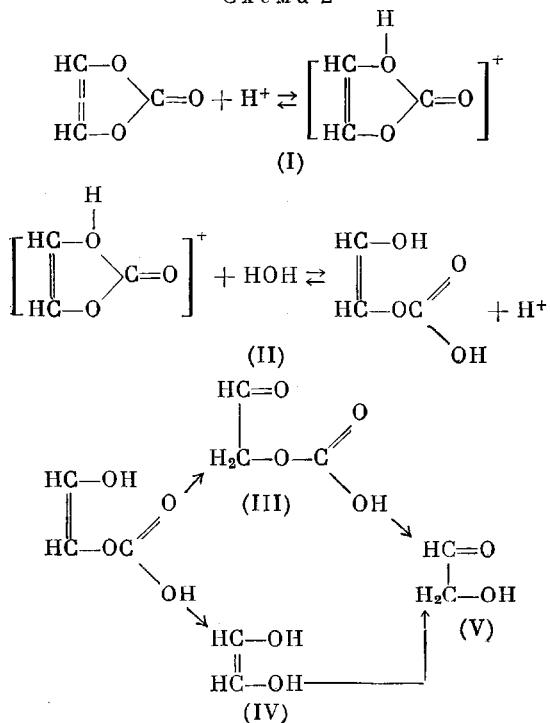


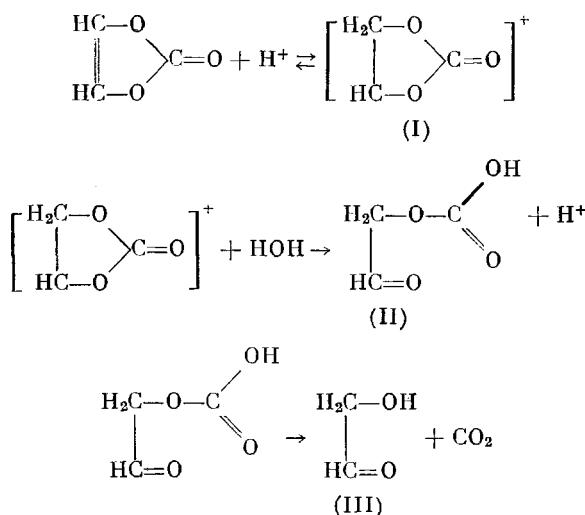
Схема 2



При проведении гидролиза ВК в кислой среде также не исключена возможность присоединения протона к углероду двойной связи вследствие ее нуклеофильного характера [5]. Гидролиз ВК в этих условиях может про-

текать по схеме 3:

Схема 3



В сильноокислой среде вероятность присоединения протона по двойной связи возрастает. При этом ВК гидролизуется до гликолевого альдегида, не проходя через стадию енольных производных. Изомерное превращение структуры II в схеме 3, приводящее к образованию енольной структуры, маловероятно.

Предполагаемое образование енольных структур (II и III по схеме I и II, IV по схеме 2) в процессе превращения промежуточных продуктов гидролиза ВК возможно, поскольку: 1) ВК является сложным эфиром ендиола гипотетического виниленгликоля (продукт III по схеме 1 и продукт IV по схеме 2) и угольной кислоты; 2) образование ендиолов, неустойчивых промежуточных продуктов, наблюдается при многих изомерных превращениях оксикарбонильных соединений, в частности при изомеризации α -кетоспиртов в щелочной среде, при переходе эпимерных сахаров друг в друга [6, 7].

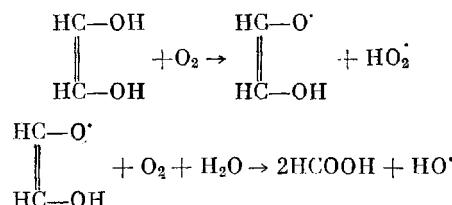
При изучении поведения ВК в нейтральных водных растворах было замечено, что в отсутствие кислорода (в атмосфере инертных газов, при длительном стоянии предварительно многократно вакуумированных растворов) величина pH водного раствора измеряется до 4,5—5,5, после чего она практически не меняется. Образования даже следов полимера в этом случае не наблюдается. В присутствии же кислорода воздуха изменение pH среды происходит значительно быстрее в зависимости от концентрации ВК и температуры и через соответствующее время понижается до величины 3,0—3,2 (табл. 1). Уменьшение pH сопровождается помутнением раствора вследствие образования полимера, нерастворимого в воде. Такое падение pH не может быть объяснено только повышением кислотности раствора за счет гидролиза ВК, так как водный раствор, насыщенный углекислым газом, в обычных условиях имеет pH = 4. Анализ водного раствора на присутствие в нем низших органических кислот (муравьиной, щавелевой, уксусной) показал наличие в растворе только муравьиной кислоты, присутствие которой, вероятно, и вызывает понижение pH раствора.

При стоянии же водного раствора ВК в отсутствие кислорода, например, в атмосфере аргона, как было сказано выше, не наблюдается ни образования полимера, ни понижения величины pH менее величины, присущей растворам, насыщенным углекислым газом. Муравьинная кислота, обнаруживаемая в водных растворах только при полимеризации ВК, может образоваться в растворе двумя путями: либо при окислении гликолевого альдегида, получаемого по схемам 1 и 2 (продукт V) и по схеме 3 (продукт III):

либо при окислении енольного, промежуточного продукта гидролиза, виниленгликоля (III в схеме 1 и IV в схеме 2).

Однако в условиях возникновения и протекания полимеризации ВК гликолевый альдегид не окисляется, как показывают литературные данные и специально проведенные нами опыты.

Диенольные производные в большей части являются неустойчивыми соединениями, окисляются быстро уже в присутствии кислорода воздуха [6]. В последнее время в литературе появляются сообщения об инициировании радикальных процессов α -фенилкарбонильными соединениями в енольной форме, легко окисляемыми кислородом воздуха [8]. Диенольные соединения типа аскорбиновой или диоксималеиновой кислоты, содержащие заместители у углеродов двойной связи, вызывают инициирование полимеризации винильных мономеров при действии окислителей, таких, как перекись водорода и гидроперекись изопропилбензола [9]. Диенольное соединение, образующееся в качестве промежуточного продукта при гидролизе ВК (продукт III и IV в схемах 1 и 2), по нашему предположению, будет более чувствительно к окислению вследствие отсутствия заместителя у енольных атомов углерода и при действии кислорода будет окисляться с образованием радикалов аналогично схеме, предложенной Долгоплоском и Тиняковой для окисления аскорбиновой кислоты [9]:



Подобный механизм предлагался рядом авторов при окислении различных диенолов молекулярным кислородом [10].

Как видно из приведенной схемы [4], одновременно с возникновением радикалов, инициирующих процесс полимеризации, образуется муравьиная кислота, вызывающая уменьшение pH раствора при полимеризации ВК в присутствии кислорода*. При окислении водных растворов ВК не удалось обнаружить перекись водорода, которая, казалось, могла бы образоваться в описываемых условиях. Причина может заключаться в быстром ее разрушении вследствие взаимодействия с продуктами реакции.

Для выяснения влияния окисляющего компонента на поведение ВК в воде, полимеризацию ВК в водном растворе осуществляли в различных условиях: в присутствии кислорода воздуха и в атмосфере азота. В качестве окислителей использовали персульфат аммония, перекись водорода и соли — окислители (табл. 2). Для сравнения также вводили соли металлов в закисной форме.

Таблица 2
Влияние добавок на полимеризацию виниленкарбоната*

Добавка	Выход ПВК, %		Добавка	Выход ПВК, %	
	на воздухе	в азоте		на воздухе	в азоте
$(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$	62,63	58,82	$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$	13,45	—
H_2O_2	23,32	22,47	MnCl_2	16,90	—
—	17,54	—	CrCl_3	17,35	—
KMnO_4	15,77	—			

* Условия полимеризации: концентрация ВК 1,45 моль/л; концентрация добавки 0,1 моль/л; 20°; продолжительность 24 часа.

* Предлагаемый механизм окисления продукта гидролиза ВК молекулярным кислородом приводится в дискуссионном порядке как один из возможных и требует дальнейшего уточнения.

Наличие кислорода приводит к образованию полимера во всех опытах. В атмосфере инертного газа полимер образуется лишь в растворах окислителей типа H_2O_2 и $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$, имеющих в своем составе активный кислород, в то время как в воде без добавок, а также с добавками солей металлов в закисной и окисной формах, полимер не образуется. Однако и в присутствии кислорода и в отсутствие его происходит восстановление металлов (Mn^{7+} до Mn^{2+} ; Cr^{6+} до Cr^{3+}), наблюдаемое по изменению окраски раствора. На основании проведенных опытов можно предположить, что в растворах солей металлов переменной валентности (в окисной форме) ВК реагирует одновременно с кислородом и с ионами металлов, но взаимодействие с последними не вызывает полимеризации.

Сравнение ИК-спектров поливиниленкарбоната, полученного в воде в присутствии воздуха, и полимера, синтезированного в блоке обычным способом в присутствии динитрила азоизомасляной кислоты в качестве инициатора (рис. 1), подтверждает общность структуры полимеров. Так, в обоих спектрах наблюдается полоса поглощения в области $1780—1830 \text{ см}^{-1}$, характерная для карбонильной группы, область $1050—1180 \text{ см}^{-1}$ приписывается эфирной связи, $1470—1480 \text{ см}^{-1}$ — углерод-водородной связи.

Выводы

1. Изучение гидролиза и полимеризации ВК в нейтральных и сильно кислых растворах позволило предположить различия в химизме гидролиза виниленкарбоната.

2. Предложен механизм инициирования процесса полимеризации винилкарбоната в воде.

Ленинградский технологический
институт им. Ленсовета

Поступила в редакцию
27 VII 1966

ЛИТЕРАТУРА

1. В. Ф. Казанская, О. М. Климова, Ж. прикл. химии, 38, 432, 1965.
2. О. М. Климова, В. Ф. Казанская, Л. Е. Кубикова, Авт. свид. 188664; Бюлл. изобретений, 1966, № 22, 93.
3. В. Ф. Казанская, О. М. Климова, Изв. высш. учебн. заведений СССР, Химия и химич. технология, 9, 641, 1966.
4. S. Levin, L. A. Robogules, J. Sarel, J. Chem. Soc., 1963, 3949.
5. P. G. Ferrini, A. Magheg, Angew. Chemie, 75, 165, 1963.
6. Т. И. Тетникова, Е. И. Кулачкова, Ж. общ. химии, 19, 1324, 1949.
7. В. М. Березовский, Химия витаминов, Пищепромиздат, 1959.
8. H. Hopff, E. K. Kleineg, Chimia Zürich, 19, 99, 1965.
9. Е. М. Тинякова, Диссертация, 1960.
10. Д. М. Михлин, Пероксиды и пероксидазы, Изд-во АН СССР, 1948.

VINYLENECARBONATE BEHAVIOUR IN AQUEOUS SOLUTIONS

V. F. Kazanskaya, O. M. Klimova

Summary

Comparison of obtained experimental and literature data on alkylcarbonates hydrolysis, oxidation of enol compounds and vinylenecarbonate polymerization in water enables to propose that initiation of polymerization in aqueous vinylenecarbonate solutions in presence of oxygen is the result of oxidation of vinylenecarbonate hydrolysis products giving $\cdot\text{OH}$ and $\cdot\text{OH}_2$ radicals and formic acid. In nitrogen vinylenecarbonate polymerization in water is observed only at addition of hydrogen peroxide or persulphate.