

ЛИТЕРАТУРА

1. В. И. Никитина, А. И. Маклаков, Р. С. Балакирева, А. Н. Пудовик, Сб. Гетероцепные высокомолекулярные соединения, изд-во «Наука», 1964, стр. 87.
2. А. И. Маклаков, Г. Г. Шамкина, В. И. Никитина, В. М. Беззубов, Высокомолек. соед., 8, 1007, 1966.
3. А. В. Айрапетянц, Р. М. Войтенко, Б. Э. Давыдов, Б. А. Кренцель, В. С. Серебряников, Высокомолек. соед., 6, 86, 1964.
4. Д. А. Дулов, А. А. Слинкин, А. М. Рубинштейн, Докл. АН СССР, 169, 111, 1966.
5. А. Л. Аверин, А. В. Айрапетянц, Ю. В. Илисавский, Э. А. Луценко, В. С. Серебряников, Докл. АН СССР, 152, 1140, 1963.
6. Б. Э. Давыдов, Р. З. Захарян, Г. А. Лапицкий, Г. В. Хутарева, Докл. АН СССР, 160, 650, 1965.
7. А. А. Дулов, А. А. Слинкин, Б. И. Лиогонький, А. М. Рубинштейн, Докл. АН СССР, 143, 1355, 1962.
8. О. Я. Федотова, М. А. Аскаров, И. П. Лосев, Ж. органич. химии, 27, 775, 1957.
9. А. А. Берлин, В. П. Парини, Изв. Высш. учебн. завед., Химия и химич. технология, 4, 122, 1958.
10. В. А. Кренцель, Б. Э. Давыдов, Л. А. Попов, Л. В. Прокофьева, Высокомолек. соед., 5, 321, 1963.
11. А. П. Дианин, ЖРФХО, 23, 493, 1891.

УДК 541.64:678.744

СИНТЕЗ ПРОСТЫХ ЭФИРОВ ПОЛИВИНИЛЕНГЛИКОЛЯ И СОПОЛИМЕРОВ ВИНИЛЕНГЛИКОЛЯ И ВИНИЛОВОГО СПИРТА

М. В. Волкова, О. М. Климова

В литературе имеется ограниченное число сведений о получении простых эфиров поливиниленгликоля (ПВГ) и сopolимеров винилового спирта (ВС) и виниленгликоля (ВГ) [1, 2].

В работе [1] сообщается о синтезе простых эфиров ПВГ действием галоидалкила или галоидарила на водно-щелочной раствор ПВГ. Полученные эфиры алифатического ряда имели незначительное количество звеньев, содержащих эфирные группы. Так, для этилового эфира ПВГ степень замещения составляла 6,84 мол.%, в изопропиловом и бутиловом эфирах обнаружены лишь следы эфирных групп [1].

Целью данной работы явилось получение ряда простых алифатических и ароматических эфиров сopolимеров ВС и ВГ, а также ПВГ и исследование их свойств.

Экспериментальная часть

Исходными продуктами для синтеза эфиров служили: ПВГ, сopolимеры винилкарбоната и винилацетата (ВК и ВА), производные, полученные омылением последних, т. е. сopolимеры ВС и ВГ, галогенпроизводные алкилов и хлористый бензил.

Продукты эфиризации выделяли и очищали двукратным переосаждением и промывкой. Содержание эфирных групп рассчитывали на основании результатов их определения по методу Прегеля [3] и данных элементарного анализа. Содержание гликолевых групп определяли по методу Малапраде [4]. За температуру размягчения принимали температуру, при которой начиналось прилипание размягчающегося продукта к металлической плитке. Поскольку реакции проводили без применения повышенного давления, температуру опытов варьировали в зависимости от температуры кипения галоидалкила.

Получение простых эфиров проводилось следующими методами:

1. Раствор сopolимера виниленкарбоната и винилацетата, содержащего 14,2 мол.% ВК в органическом растворителе (ацетоне, пиридине).

смешивали с галогеналкилом или галогенарилом (полимер : галогеналкил = 1 : 8), после чего смесь нагревали до температуры, близкой к температуре кипения галогеналкила или галогенарила и медленно, по каплям при перемешивании вводили 20%-ный водный раствор NaOH. Общая продолжительность реакции 6 час. (таблица, опыт 3).

Влияние содержания звеньев ВГ, природы реагента и условий реакции на степень замещения

Опыт, №	Содержание звеньев ВГ в сополимере, мол. %	Степень замещения, мол. %				
		Реагент, температура реакции, °C				
		C ₂ H ₅ Br 38—40°	(CH ₂) ₂ CHBr 59—60°	CH ₃ (CH ₂) ₂ Cl 78—80°	CH ₂ =CH—CH ₂ Br 71—72°	C ₆ H ₅ CH ₂ Cl 120°
1	15,0	6,6	9,1	15,6	14,5	16,0
2	22,0	19,3	13,8	14,2	26,2	19,9
3	14,2	11,8 *	29,2 *	12,1 *	72,0 *	18,6 **
4	100,0	—	12,2 **	—	51,0 **	62,3 **
5	100,0	6,2	9,4	3,8	38,6	37,8

* Растворитель исходного полимера ПВК и сополимера ВК с ВА: * ацетон; ** пиридин.

2. Сополимеры ВС и ВГ, содержащие 15 и 22 мол. % ВГ (соответственно), предварительно активировали набуханием в водно-пиридиновой смеси с последующей многократной обработкой сухим пиридином для удаления воды из системы. Затем вводили галогеналкил (галогенарил) и реакцию вели при температуре кипения галогеналкила и при перемешивании в течение 6 час. Соотношение полимер : галоид-алкил = 1 : 8 (таблица, опыты 1, 2).

3. ПВГ растворяли в 20%-ной водной щелочи, после чего вводили галогеналкил и проводили реакцию, как описано выше (таблица, опыты 4, 5).

Данные таблицы показывают, что при увеличении содержания звеньев ВГ в сополимере несколько повышается степень замещения на эфирные группы (опыты 1, 2). Из таблицы также следует, что проведение реакции воздействием водной щелочи на смесь раствора исходного неомыленного сополимера ВА с ВК в органическом растворителе с эфиризующим агентом повышает степень эфиризации. Это же явление наблюдается и при получении простых эфиров ПВГ (таблица, опыты 4, 5).

Наибольшее влияние оказывают оба фактора (содержание ВГ и условия эфиризации) на процесс образования аллиловых и бензиловых эфиров.

Проведение повторной эфиризации в тех же условиях не дало существенного повышения степени замещения.

Сопоставление данных о содержании гликоловых групп в сополимерах ВС и ВР до и после их эфиризации показало, что присоединение эфирных групп идет в основном к гидроксильным группам звеньев винилового спирта.

Все полученные алифатические эфиры сополимеров ВС и ВГ со степенью замещения от 5,4 до 20,2 мол. % растворялись в воде, набухали в пиридине, диоксане, водно-спиртовой смеси, разбавленных растворах щелочи и имели температуру размягчения в пределах 170—250° (в зависимости от природы эфирной группы и степени замещения). Аллиловые эфиры, содержащие 72 мол. % аллильных групп, растворялись в этаноле, метаноле, ацетоне, набухали в пиридине, эфире и водно-ацетоновой и водно-спиртовых (1 : 3) смесях и размягчались при 140°.

Бензиловые эфиры сополимеров ВС с ВГ уже при степени замещения 11—18,6 мол. % растворялись в спирте и ацетоне, набухали в пиридине, диоксане, спирто-бензольной и водно-ацетоновой смесях и имели температуру размягчения 125—130°.

Эфиры ПВГ невысоких степеней замещения (6,2—12,2 мол. %) растворялись только в водных растворах щелочи (даже в разбавленных в от-

личие от самого ПВГ), набухали в воде, пиридине, диоксане и уксусной кислоте.

Аллиловые эфиры ПВГ, содержащие 38—51 мол. % эфирных групп, растворялись в уксусной кислоте и размягчались при 143—125°.

Бензиловый эфир ПВГ, содержащий 37,8 мол. % бензиловых групп, растворялся в 20%-ной водной щелочи, но набухал в бензоле и диметилформамиде, и размягчался при 161°, но при степени замещения 62,3 мол. % полностью растворялся в ацетоне, бензоле, пиридине, дихлорэтане и имел температуру размягчения 115—120°.

Выводы

1. Получены не описанные ранее простые эфиры поливиниленгликоля и сополимеров винилового спирта и виниленгликоля.
2. Увеличение количества гликоловых групп в сополимере винилового спирта и виниленгликоля несколько повышает степень их эфиризации.
3. Присоединение эфирных групп при невысоком содержании звеньев виниленгликоля в сополимере идет в основном к гидроксильным группам звеньев винилового спирта.
4. Условия эфиризации значительно влияют на степень замещения, причем это влияние особенно заметно при получении аллиловых и бензиловых эфиров.

Ленинградский технологический институт
им. Ленсовета

Поступила в редакцию
12 I 1968 г.

ЛИТЕРАТУРА

1. О. М. Климова, А. М. Курас, В. В. Степанов, Н. И. Харламова, Ж. прикл. химии, 37, 1152, 1964.
2. Л. Е. Клубикова, О. М. Климова, Т. О. Панина, Ж. прикл. химии, 38, 459, 1965.
3. F. Pregl, W. A. Roth, Die quantitative organische Microanalyse, Springer, Wien, 1949.
4. L. Malaprade, Compt. rend., 186, 392, 1928; Bull. Soc. chim. France, 43, 683, 1928.

УДК 66.095.26:(678.746+678.41)-13

ИЗУЧЕНИЕ ПРОЦЕССА СОПОЛИМЕРИЗАЦИИ СТИРОЛА С КАУЧУКОМ

*В. В. Зайцева, Ю. С. Зайцев, В. И. Синица,
В. Д. Енальев*

Известно, что одним из наиболее распространенных методов получения высокопрочных полимеров является сополимеризация винильных мономеров с натуральными или синтетическими каучуками. Введение натурального каучука [1, 2] в полимеризационную систему уменьшает скорость процесса и молекулярный вес получаемого гомополимера. Привитые сополимеры образуются как в результате реакции инициирования цепей каучука непосредственно радикалами перекиси, так и в результате реакций передачи цепи [3].

Представляло интерес определить роль каучука в процессе образования микроструктуры привитых сополимеров и изучить влияние моно- и диперекисей на кинетику сополимеризации стирола с полибутадиеновым каучуком.