

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОДУКТОВ АЦИЛИРОВАНИЯ ПОЛИВИНИЛОВОГО СПИРТА ЯНТАРНЫМ АНГИДРИДОМ

*B. B. Коршак, M. I. Штильман, I. V. Ярошенко,
Ю. А. Кравченко*

Получение эфиров ПВС и дикарбоновых кислот сопряжено с определенными трудностями, связанными с тем, что при ацилировании ПВС диэфирами [1–4], ангидридами [5] и самими дикарбоновыми кислотами [6–8] часто получаются нерастворимые продукты. Практически из кислых эфиров описаны только поливинилфталаты различных степеней замещения [5, 9]. Подробные исследования реакции ПВС с дихлорангидридами и ангидридами алифатических дикарбоновых кислот, адипиновой и янтарной кислоты, выполненные Ушаковым с сотр. [10], показали, что удается получить растворимые эфиры лишь низких степеней замещения. Вероятно, трудность замещения в данном случае связана в первую очередь с тем, что ацилирование ПВС проводили в гетерогенной фазе или в набухшем состоянии.

Настоящая работа посвящена исследованию взаимодействия ПВС и янтарного ангидрида (ЯА) в растворе в ДМАА.

Реакцию проводили в колбе, снабженной мешалкой, обратным холодильником, термометром, вводом инертного газа (аргона). После загрузки свежевысушенного над P_2O_5 , и перегнанного в вакууме ДМАА и ПВС (использовали ПВС щелочного омыления с $M=55\ 600$, числом ацетатных групп 0,98 мол.%) при работавшей мешалке колбу опускали в баню, нагретую до 140° . После растворения ПВС устанавливали требуемую температуру реакционной среды и добавляли ЯА. По окончании реакционную смесь выливали в избыток хлороформа, выпавший полимер отделяли, экстрагировали ацетоном, промывали хлороформом и сушили в вакууме при комнатной температуре.

Степень замещения определяли титрованием свободных карбоксильных групп полимера в водном растворе.

Исследование полученных полимеров показало, что реакция протекает путем ацилирования ЯА гидроксильных групп ПВС. При этом в условиях реакции не происходит побочного ацилирования ПВС диметил-ацетамидом, на что указывает неизменяющееся содержание ацетильных групп в ПВС при холостом опыте, проведенном в отсутствие ЯА. Не наблюдается в принятых условиях и переацилирования карбоксильных групп полимера ДМАА, на что указывает отрицательная качественная реакция на азот в полученных продуктах.

Степень замещения при взаимодействии ПВС с ЯА зависит от ряда факторов: концентрации и соотношения реагентов, температуры и времени реакции. Было выяснено, что реакция практически заканчивается за 1,5–2 часа. Поэтому в дальнейшем процесс проводили 1,5 часа (рис. 1, кривая 1); концентрация ПВС — 0,43 осново-моль/л. При исследовании зависимости степени ацилирования от температуры реакции было установлено, что повышение последней до 110° приводит к увеличению степени замещения. При дальнейшем повышении температуры степень замещения не изменяется. Степень замещения удалось повысить введением в реакцию повышенного количества ЯА: при соотношении ЯА : ПВС = $=1,5:1$ (моль/осново-моль) степень замещения продуктов достигает 67 мол. % (рис. 1).

Следует отметить, что изменение соотношения реагентов существенно влияло и на выход продуктов ацилирования: выход выделенного полимера сначала увеличивался до мольного соотношения ЯА : ПВС = $1,5:1,0$, а затем начал падать. Так, при мольном соотношении ЯА : ПВС = $2,0:1,0$ выход был всего 5,2 %. Такое падение выхода, очевидно, обусловлено хо-

ропшой растворимостью в применявшейся системе растворитель — осадитель продуктов высоких степеней замещения. Действительно, при соотношении ЯА : ПВС > 1,5 : 1,0 степень замещения продуктов практически остается постоянной (~60 мол. %). Применение других осадителей (вода, гептан, бензол, этанол, ацетон) также не позволило выделить поливинилсукцинаты высоких степеней замещения.

Введение остатков янтарной кислоты в макромолекулы ПВС может протекать с образованием кислых и полных эфиров с участием одной макромолекулы и с участием двух макромолекул.

Растворимость полученных полимеров указывает на отсутствие межмолекулярных реакций. Что касается образования полных эфиров с образованием циклических участков в одной макромолекуле, то это может

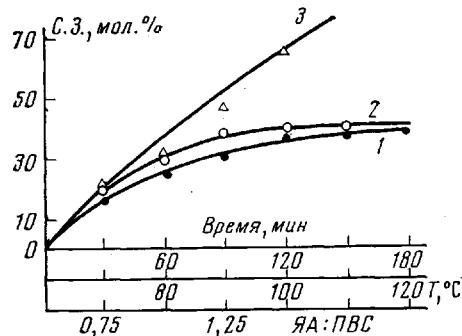


Рис. 1

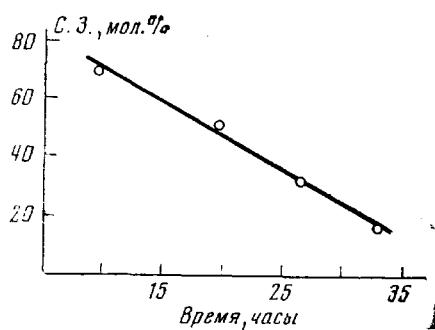


Рис. 2

Рис. 1. Зависимость степени замещения (С.З.) продуктов ацилирования ПВС янтарным ангидридом от температуры (1), продолжительности (2) и мольного соотношения ЯА : ПВС (3). Температура 110° (2, 3), концентрация ПВС 0,43 осново-моль/л (1–3), соотношение ПВС : ЯА (осново-моль/моль) 1 : 1 (1, 2)

Рис. 2. Время структурирования поливинилсукцинатов различных степеней замещения, прогретых при 50°

быть выяснено по соотношению количества введенных в полимер карбоксильных и сложноэфирных групп. Контрольное определение кислотных чисел омыления для образца полимера со степенью замещения 67 мол. % показало, что число омыления равно 366 мг КОН/г полимера, это близко к вычисленному значению (361 мг КОН/г полимера).

Выделенные поливинилсукцинаты представляли собой светло-бежевые и светло-коричневые эластичные продукты. Исследование их ИК-спектров показало, что увеличение степени замещения приводит к повышению интенсивности поглощения метиленовых групп ($2800, 3040 \text{ см}^{-1}$), появлению и увеличению интенсивности поглощения карбонильных групп (1720 см^{-1}) и снижению интенсивности поглощения оксигрупп (3430 см^{-1}). На УФ-спектрах продуктов наблюдался максимум поглощения, характерный для карбонильных групп (192 нм). Исследование растворимости поливинилсукцинатов различных степеней замещения в растворителях трех групп (со слабой, средней и сильной склонностью образования водородных связей) показало, что полимеры в области степеней замещения (23—67 мол. %) не растворимы в растворителях первой группы и растворимы в растворителях второй группы с параметрами растворимости $10,8\text{--}11,8 (\text{ккал}/\text{см}^3)^{0,5}$ (ДМФ, ДМАА) и в растворителе третьей группы (воде) с параметром растворимости $23,5 \text{ ккал}/\text{см}^3$.

Поливинилсукцинаты, содержащие как окси-, так и карбоксильные группы, способны к реакции структурирования, причем выдерживание отлитых из воды пленок при 50° приводит к изменению времени их полного растворения в воде, но не потере растворимости вообще. При этом время полного растворения пленок ($10 \times 10 \times 0,8 \text{ мм}$), которое было оп-

ределено по значению интенсивности поглощения водной фазы в УФ-области, с увеличением степени замещения падало (рис. 2).

При выдерживании в более жестких условиях (80° , 48 час.) плеяки из поливинилсукцинатов различных степеней замещения теряют растворимость, однако их набухаемость остается на высоком уровне. Как видно из рис. 3, предельная степень набухания полимеров с увеличением степени замещения падает.

Таким образом, исследование растворимости поливинилсукцинатов и их способности к набуханию показывает, что гидрофильность образцов с увеличением степени ацилирования падает.

Существенно зависят от степени замещения и времени прогревания при 80° прочностные свойства пленок из поливинилсукцинатов (рис. 4).

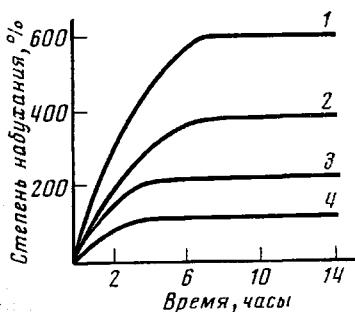


Рис. 3

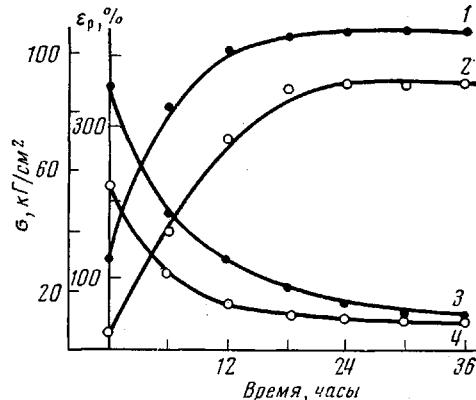


Рис. 4

Рис. 3. Зависимость степени набухания в воде от времени для структурированных поливинилсукцинатов со степенью замещения (мол. %): 1 – 23, 2 – 33, 3 – 48, 4 – 67

Рис. 4. Зависимость прочности σ (1, 2) и относительного удлинения при разрыве ε_r (3, 4) поливинилсукцинатов от времени прогревания при 80° . Степень замещения, мол. %: 1, 3 – 33, 2, 4 – 23

Как видно, прочность полимеров с более высокой степенью замещения выше. Для непрогретых образцов наблюдалась обратная картина — увеличение степени замещения приводило к большей эластичности. Это было видно при исследовании зависимости от степени замещения прочностных свойств, выдерживаемых прогретыми пленками (рис. 4). При прогревании образцов образуются спицкие продукты, причем прочность поливинилсукцинатов с более высокими степенями замещения выше.

Московский химико-технологический
институт им. Д. И. Менделеева

Поступила в редакцию
28 IV 1976

ЛИТЕРАТУРА

1. L. Yones, Brit. Plast., 16, 380, 1943; 17, 177, 178, 1944.
2. J. Carvey, Industr. and Engng Chem., 33, 1060, 1946.
3. R. Marvel, H. Denoon, J. Amer. Chem. Soc., 60, 1045, 1938.
4. C. Crane, D. Ingerich, L. Kung, Пат. США 3405103, 1968; Chem. Abstrs., 69, 107338, 1968.
5. G. Hiatt, C. Crane, Пат. США 2852508, 1958; Chem. Abstrs., 53, 5755, 1959.
6. Г. А. Смирнов, И. С. Охрименко, Л. Н. Машляковский, Ж. прикл. химии, 41, 2304, 1968.
7. Г. А. Смирнов, И. С. Охрименко, Ж. прикл. химии, 41, 438, 1968.
8. Л. И. Булатникова, О. Н. Беляцкая, В. Е. Гуль, Пласт. массы, 1967, № 3, 8.
9. В. В. Коршак, В. А. Замятина, Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1946, 1061.
10. С. Н. Ушаков, Р. Н. Гавурина, П. А. Медведева, Ж. прикл. химии, 21, 1118, 1948.