

природа и строение которой будут дополнительно исследованы. Влияние палладия на ориентацию макромолекул и упорядочение полиимидов выражено меньше, чем в случае меди, что, по-видимому, связано с эффективным химическим взаимодействием между металлом и полиимидами.

Институт коллоидной химии  
и химии воды АН УССР

Поступила в редакцию  
13 X 1976

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Пат. США 3073784, 1963.
2. И. Я. Равич, О. В. Неклюдова, Т. Н. Торопцева, Л. Г. Гиндин, Ж. прикл. спектроскопии, 9, 674, 1968.
3. Н. С. Лидоренко, И. Я. Равич, Л. Г. Гиндин, А. С. Каган, А. Е. Ковалевский, Т. Н. Торопцева, Н. К. Жмарева, Докл. АН СССР, 182, 1087, 1968.
4. Н. С. Лидоренко, Л. Г. Гиндин, Б. Н. Егоров, В. И. Кондратенков, И. Я. Равич, Т. Н. Торопцева, Докл. АН СССР, 187, 581, 1969.
5. М. М. Коген, Л. П. Гаврюченкова, Л. А. Лайус, А. И. Артюхов, Докл. АН СССР, 200, 118, 1971.
6. Н. А. Адрова, Л. И. Бессонов, Л. А. Лайус, А. П. Рудаков, Полиимиды — новый класс термостойких полимеров, «Наука», 1968.
7. Э. М. Нагансон, З. Р. Ульберг, Коллоидные металлы и металлокомплексы, «Наукова думка», 1971.
8. Л. С. Радкевич, Диссертация, 1973.
9. А. Ш. Гойхман, А. В. Нарбут, О. Ф. Онда, Н. П. Мацубара, Н. Е. Харитинич, Е. Е. Даниленко, Гетерогенные полимерные материалы, «Наукова думка», 1973, стр. 83.
10. Р. С. Масловская, Т. Н. Павлинова, Ю. Н. Михайловский, П. И. Зубов, Докл. АН СССР, 197, 133, 1971.
11. Р. С. Масловская, Т. Н. Павлинова, Ю. Н. Михайловский, П. И. Зубов, Ж. физ. химии, 46, 1139, 1972.
12. Ю. С. Липатов, Физико-химия наполненных полимеров, «Наукова думка», 1971.

УДК 541.64:547.455

#### РЕАКЦИЯ АЦИЛИРОВАНИЯ ПОЛИВИНИЛОВОГО СПИРТА ХЛОРАНГИДРИДОМ СОРБИНОВОЙ КИСЛОТЫ

*В. В. Коршак, М. И. Штильман, И. В. Ярошенко*

Полимерные эфиры сорбиновой кислоты и гидроксилсодержащих полимеров исследованы недостаточно. В литературе имеются лишь указания на возможность получения производных целлюлозы с высокими (до 90%) степенями замещения [1, 2]. Ацилирование проводили избытком хлорангидрида сорбиновой кислоты в смеси органических растворителей.

Настоящая работа посвящена исследованию взаимодействия хлорангидрида сорбиновой кислоты (ХАСК) и поливинилового спирта (ПВС). При этом реакцию проводили как в среде растворителя (диметилацетамида), так и на границе раздела фаз. Применение диметилацетамида было обусловлено, во-первых, его экцепторной способностью по отношению к выделяющемуся HCl и, во-вторых, тем, что в нем удавалось получить достаточно концентрированные растворы ПВС при относительно низкой температуре.

Следует отметить, что диметилацетамид в условиях реакции не ацилировал ПВС, на что указывает отсутствие увеличения ацетильного числа ПВС в холостом опыте без добавления ХАСК. Отрицательной была и качественная реакция на азот, что также подтверждает инертность этого растворителя в условиях опыта.

**Исходные вещества.** В работе применяли ПВС щелочного омыления с содержанием ацетильных групп 0,98 мол.% и молекулярной массой 58 000, определенной вискосиметрически [3]. Хлорангидрид сорбиновой кислоты был получен обработкой

сорбиновой кислоты  $\text{SOCl}_2$ ; т. кип.  $64-66^\circ/14 \text{ torr}$  [4]. Диметилацетамид очищали от воды и примесей аминов выдерживанием в течение суток над  $\text{P}_2\text{O}_5$  и перегонкой в вакууме.

Бензол, хлороформ, гептан, метилэтилкетон и другие органические растворители, применяемые при реакции на границе раздела фаз, очищали обычными способами.

При проведении процесса в растворе колбу, снабженную мешалкой, холодильником и хлоркальцевой трубкой и вводом для аргона, с загруженными в нее ПВС и ДМАА при работающей мешалке помещали в баню, предварительно нагретую до  $140^\circ$ , и выдерживали до полного растворения ПВС (3–5 мин.). Затем баню снижали и устанавливали в колбе требуемую температуру, при которой загружали хлорангидрид.

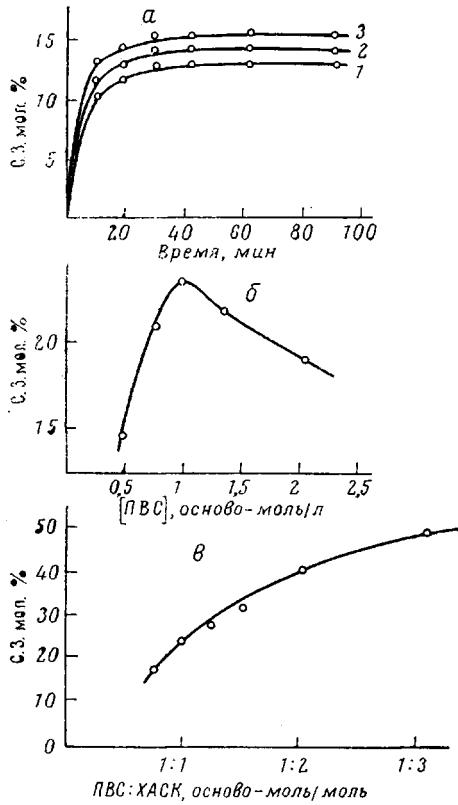


Рис. 1

Рис. 1. Зависимость степени замещения (С.З.) при реакции в растворе от продолжительности реакции (а), концентрации ПВС (б) и от соотношения реагентов (в): а: концентрация ПВС 0,5 осново-моль/л, соотношение реагентов эквивалентное; 1 — 20, 2 — 40, 3 — 60°; б, в: 60°, время реакции 60 мин., соотношение реагентов эквивалентное (б), концентрация ПВС 1 осново-моль/л (в)

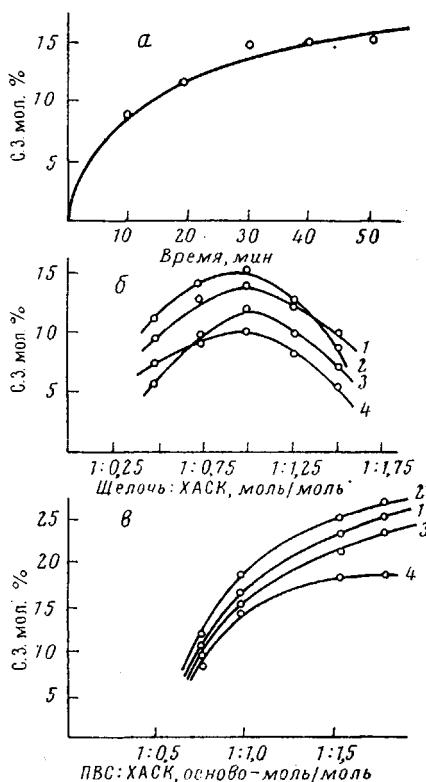


Рис. 2

Рис. 2. Зависимость степени замещения при реакции на границе раздела фаз от времени реакции (а), количества щелочи (б) и соотношения ПВС: ХАСК (в): а: — растворитель — метилэтилкетон, количество щелочи 1 моль/осново-моль ПВС, соотношение реагентов 1:1; б, в: время реакции 30 мин., концентрация ПВС 1 осново-моль/л; растворители: 1 — бензол, 2 — гептан, 3 — хлороформ, 4 — метилэтилкетон

По окончании реакции в полученный раствор добавляли гидрохинон в количестве 1% от веса полимера и продукт выливали в избыток воды. Осадок промывали водой до нейтральной реакции, еще раз переосаждали в воду из ацетона, содержащего такое же количество гидрохинона, и сушили в вакууме над  $\text{P}_2\text{O}_5$  при комнатной температуре до постоянного веса.

При реакции на границе раздела фаз в пробирку с водным раствором ПВС при работающей мешалке (скорость по тахометру 1500 об/мин) загружали раствор  $\text{NaOH}$  и приливали раствор ХАСК в органическом растворителе. Если образующийся полимер был нерастворим в системе, его отфильтровывали, промывали дистиллиро-

ванной водой, экстрагировали бензолом и сушили в вакууме при комнатной температуре. Если полимер был растворим в использованном растворителе, реакционную смесь нейтрализовали HCl и полимер из органического слоя осаждали в петролейный эфир.

Полимер очищали, как указано выше; степень замещения во всех случаях определяли по данным элементного анализа.

Степень замещения при реакции ПВС с ХАСК в растворе зависела от ряда факторов — времени и температуры реакции, соотношения и концентрации реагентов. При эквивалентном соотношении ПВС:ХАСК повышение температуры реакции с 20 до 60° и продолжительности реакции до 90 мин (рис. 1, а), а также увеличение концентрации реагентов до 1 моль/л (рис. 1, б) приводят к достижению степени замещения не более 25 мол.%. При дальнейшем увеличении концентрации полимера степень замещения падала, что, вероятно, обусловлено увеличением вязкости системы.

Некоторое повышение степени замещения наблюдали при введении в реакцию избытка ХАСК (рис. 1, в), однако и в этом случае даже при тройном избытке ацилирующего агента степень замещения достигала только 51,2 мол.%.

Эта величина значительно ниже степени замещения, достигаемой при ацилировании ПВС в среде аprotонных амидосодержащих растворителей хлорангидридами некоторых других кислот, например коричной [5]. Вероятно, это явление обусловлено стерическими затруднениями, возникающими в результате экранирующего действия длинноцепных остатков сорбиновой кислоты. Это понижает скорость основной реакции, увеличивая долю побочных процессов (например, реакции хлорангидрида с растворителем).

Относительно невысокие степени замещения были получены и при ацилировании ПВС ХАСК на границе раздела фаз.

Реакцию во всех случаях проводили при 25°. В качестве растворителей использовали гептан, хлороформ, бензол, метилэтилкетон. При применении метилэтилкетона и хлороформа полимер растворим в органической фазе, а в остальных случаях выпадал в осадок.

Исследования зависимости степени замещения от времени реакции (рис. 2, а) показали, что реакция практически заканчивается за 30 мин. Оптимальное количество щелочи для всех растворителей близко к эквивалентному в расчете на ХАСК (рис. 2, б). Дальнейшее его увеличение приводило к понижению степени замещения за счет увеличения доли гидролиза хлорангидридных групп. Повышение степени замещения во всех растворителях наблюдали при увеличении количества вводимого в реакцию ХАСК (рис. 2, в).

Следует отметить, что полимерные эфиры ПВС и сорбиновой кислоты чрезвычайно склонны к процессам структурирования, что вызывает необходимость введения в раствор полимера перед осаждением ингибитора (гидрохинона).

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

Поступила в редакцию  
13 X 1976

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Ю. И. Погосов, Химическая технология, Производство целлюлозы, Владимир, 1968, стр. 289.
2. Е. И. Беренштейн, Ю. И. Погосов, В. И. Айходжаев, Сб. Химия и физическая химия природных и синтетических полимеров, Ташкент, «Наука», 1964, вып. 2, стр. 72.
3. A. Berensniewicz, J. Polymer Sci., 35, 321, 1959.
4. Е. Б. Долберг, Т. В. Веретениников, Ж. прикл. химии, 45, 931, 1972.
5. M. Tsuda, H. Tanaka, Японск. пат. 7202860, 1972; Chem. Abstrs, 77, 6161, 1972.