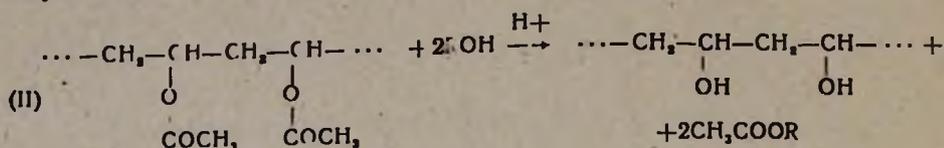
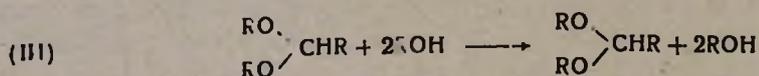


Поливинил ацетат, аналогично другим сложным эфирам, в присутствии щелочей [2] или кислот [3] катализаторов может подвергнуться гидролизу или реакции эфирного обмена:

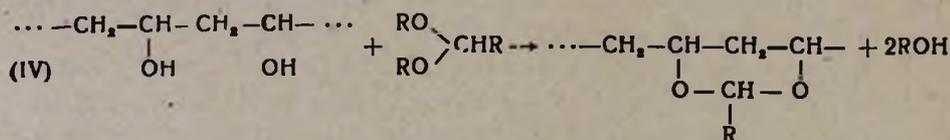


приводящим к образованию поливинилового спирта.

Одновременно из литературы известны реакции переацеталирования [4], заключающиеся в обмене спиртовых групп ацеталей другими спиртовыми группами:



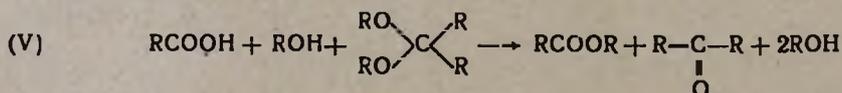
Таким образом, если к реакционной смеси, содержащей поливинилсвой спирт, образующийся в результате алкоголиза поливинилацетата, прибавить какой-либо ацеталь, то, безусловно, произойдет переацеталирование взятого ацетала с образованием ацетала поливинилового спирта:



Далее образовавшийся спирт вступает в реакцию алкоголиза поливинилацетата, приводящую к образованию новых молекул поливинилового спирта, которые снова вступают в реакцию переацеталирования с исходным ацеталем.

Образование поливинилацеталей не может явиться последствием взаимодействия образовавшегося поливинилового спирта и свободного альдегида, поскольку в реакционной смеси нет условий для его образования распадом взятого ацетала.

Исключается также возможность образования сложных эфиров в присутствии ацеталей, имеющая место при взаимодействии на кислоты спиртами в присутствии ацеталей [5]:



т. к. и в этом случае нет условий для образования свободной кислоты.

Независимо от приведенных представлений в отношении механизма образования ацеталей предложенный нами способ дал положительный результат, заключающийся в получении поливинилацеталей непосредственно из поливинилацетата в относительно короткий

Поливинилбутираль с содержанием бутиральных групп 73,24 мол% образуется за 5 часов (рис. 1, точка 3). Оптимальная продолжитель-

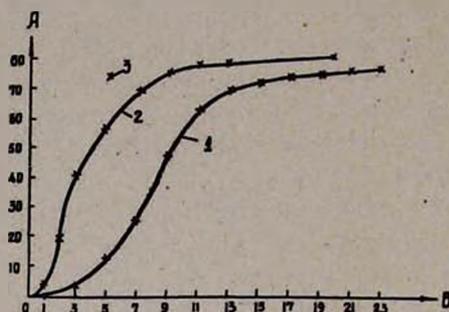


Рис. 1. Кривые скорости ацеталирования. А — содержание бутиральных групп в мол%; В — время в часах. 1 — кривая скорости ацеталирования в присутствии 1 г диметилсульфата; 2 — то же в присутствии 5 г диметилсульфата; 3 — степень ацеталирования в бутаноле.

ность ацеталирования для получения поливинилбутираля с содержанием бутиральных групп 70—73 мол% — 15 часов.

Количественно определялся и выход метилацетата, образующегося в результате обмена спиртовыми группами между поливинилацетатом и диметилбутиралем, согласно приведенной выше реакции.

Результаты синтеза других ацеталей по предлагаемому способу будут опубликованы отдельно.

Экспериментальная часть

Получение поливинилбутираля при 62°C. Опыт 1. В полулитровую двухтубусную колбу, снабженную механической мешалкой с ртутным затвором, обратным холодильником и капельной воронкой, помещают метаноловый раствор 21,5 г (0,25 моля) поливинилацетата, полученного разбавлением 48 г заводского поливинилацетатного лака (с характеристикой: концентрация — 37,07%, содержание мономера — 1,98%, вязкость — 32,45 сп, цветность — 1), 157 мл метанола и 1,0 г (0,008 моля) диметилсульфата. К перемешиваемому раствору через капельную воронку приливают в один прием 14,75 г (0,125 моля) свежеперегнанного диметилбутираля с т. кип. 114°. Продолжая перемешивание, реакционную смесь нагревают на водяной бане, снабженной терморегулятором с точностью $\pm 0,1^\circ\text{C}$. С того момента, когда температура реакционной смеси достигает 62°, через определенные промежутки времени (каждые один или два часа) при помощи пипетки отбирается 10—15 мл реакционной смеси, переносится в стакан и нейтрализуется 2%-ной спиртовой щелочью на фенолфталеин. Из полученного спиртового раствора продукт реакции осаждается водой. Выпавший хлопьевидный бесцветный осадок многократно промывается

дистиллированной водой и сушится в сушильном шкафу при 95° до постоянного веса.

Определение бутиральных групп в сухом продукте производится согласно требованию ТУ МХП NM—212—54, заключающемуся в нагревании этанолового раствора пробы с солянокислым гидроксиламином и титрации освободившейся соляной кислоты.

В таблице 1 приводятся результаты анализа проб на бутиральные группы.

Таблица 1

Результаты анализа на содержание
бутиральных групп проб, взятых из опыта 1

Продолж. реакции в часах	Анализ нейтр. проб		Содержание бутир. групп	
	навеска в г	колич. 0,5 н. NaOH F=0,97	вес %	мол %
3	1,179	0,30	1,086	1,75
5	1,137	2,20	8,258	13,30
7	1,160	4,10	15,080	24,50
9	1,150	7,40	28,580	46,10
11	1,074	9,60	38,050	61,50
13	1,037	10,40	42,800	69,06
15	1,029	11,40	43,900	70,80
17	0,965	11,00	45,250	73,10
19	0,973	10,40	45,620	73,61
21	1,073	11,90	46,540	75,10
23	0,948	10,50	47,270	76,20

Опыт 2 отличается от предыдущего тем, что диметилсульфат был взят в количестве 5 г (0,039 мол).

Получение поливинилбутираля при 98°. *Опыт 3.* В ту же реакционную колбу помещается 4,3 г (0,5 моля) поливинилацетата, полученного осаждением водой из заводского лака и высушиванием до постоянного веса при 95°, растворенного в 75 мл бутанола с т. кип. 117,9°, 1,0 г (0,008 моля) диметилсульфата и 3,0 г (0,025 моля) диметилбутираля и нагревается на кипящей водяной бане (98°) 5 часов. Затем содержимое колбы охлаждается до комнатной температуры разбавляется 50 мл метанола и нейтрализуется спиртовой щелочью на фенолфталеин. Продукт реакции осаждается из нейтрализованного спиртового раствора разбавлением 300 мл воды. Выпавший поливинилбутираль многократно промывается водой и высушивается до постоянного веса.

Испытание на содержание бутиральных групп проводилось так же, как в предыдущих опытах.

Получение поливинилбутираля. 43 г поливинилацетата, растворенного в 400 мл метанола, 29,5 г свежеперегнанного диметилбутираля с т. кип. 114° и 2 г диметилсульфата помещаются в литровую колбу, снабженную механической мешалкой и обратным холодильником. Смесь нагревается в течение 15 часов на водяной бане при 62°, затем,

Таблица 2

Результаты анализа на содержание
бутиральных групп проб, взятых из опыта 2

Продолж. реакции в часах	Анализ нейтр. проб		Содержание бутир. групп	
	навеска в г	колич. 0,5 н. NaOH F=0,97	вес %	мол %
1	1,437	0,80	2,369	3,82
2	1,413	3,80	12,830	20,70
3	1,559	9,60	26,280	42,40
5	1,263	10,40	35,300	57,00
7	0,996	9,90	42,420	68,10
9	0,756	8,30	46,810	75,60
11	1,672	19,00	48,500	78,20
13	1,474	17,20	48,660	79,52
20	1,006	11,90	49,640	80,00

Таблица 3

Продолж. реакции в часах	Анализ нейтр. проб		Содержание бутир. групп	
	навеска в г	колич. 0,5 н. NaOH F=0,97	вес %	мол %
5	1 217	13,3	45,24	73,03

охлажденная до комнатной температуры, при перемешивании нейтрализуется 15—16 мл 1 н. спиртовой щелочи на фенолфталеин, после чего выливается в сосуд, содержащий около 1 л воды. Выпавший поливинилбутираль извлекается, многократно промывается водой и сушится до постоянного веса. Выход поливинилбутирала—34 г. Содержание бутиральных групп определяется по описанному способу.

Навеска поливинилбутирала—0,985 г.

Израсходовано 0,5 н. NaOH F=0,97—10,1 мл.

Содержание бутиральных групп—43,8 вес % или 70,67 мол %.

Определение ацетатных групп проводится по известному способу. Навеска поливинилбутирала—2,105 г. Прибавлено 20 мл 0,5 н. спиртовой щелочи F=1,03. На нейтрализацию избытка щелочи израсходовано 11,3 мл 0,5 н. спиртовой уксусной кислоты F=1,019. Содержание ацетатных групп составляет 12,71%. Для определения количества образовавшегося метилацетата используется оставшийся после удаления поливинилбутирала нейтрализованный водно-метаноловый раствор, объем которого разбавлением водой доводится до 1500 мл.

Определение количества метилацетата

Ввиду трудности выделения метилацетата в чистом виде из водно-метанолового раствора, его количество определяется количеством щелочи, израсходованной на его омыление. К взятой из нейтрального раствора пробе (50 мл) приливается 30 мл 0,5 н. NaOH F=0,97 и

нагревается в течение часа с обратным холодильником. На нейтрализацию избытка щелочи в охлажденном растворе было израсходовано 17 мл 0,5 н. уксусной кислоты $F=0,9991$.

Выход метилацетата составляет 13,43 г или 36,3% теоретического количества в расчете на взятый поливинилацетат.

Относительно низкий выход метилацетата объясняется неполным ацеталированием поливинилацетата и частичным омылением метилацетата при предварительной нейтрализации его водно-метанолового раствора.

В ы в о ы

1. Установлено, что при взаимодействии поливинилацетата с диметилбутиралем в присутствии диметилсульфата, в качестве катализатора, образуются поливинилбутираль и метилацетат как результат реакции обмена между поливиниловой спиртовой группой поливинилацетата и спиртовыми группами диметилбутирала.

2. Установлено также, что предложенным способом ацеталирование идет глубже, 78,2 мол %, вместо 70—75 — предела глубины ацеталирования в случае получения поливинилбутирала известными способами.

3. Показано, что замена относительно низкокипящих альдегидов более высококипящими соответствующими им ацеталами и низкокипящих растворителей высококипящими дает возможность получать поливинилацетали при более высоких температурах, приводящих к сохранению продолжительности процесса их образования.

Ереванский политехнический институт
им. К. Маркса

Кафедра органической и физической химии

Поступило 9 IX 1959

Լ. Զ. Ղազարյան և Թ. Հ. Զապրոսյան

ՊՈԼԻՎԻՆԻԼԲՈՒՏԻՐԱԼԻ ՍՏԱՑՈՒՄԸ ՊՈԼԻՎԻՆԻԼԱՑԵՏԱՏԻ ԵՎ
ԴԻՄԵԹԻԼԲՈՒՏԻՐԱԼԻ ԱԼԿՈՅՈՒՄՆ ԽՄԲԵՐԻ ՓՈԽԱԴԱՐՁ
ՏԵՂԱԿԱԼՄԱՄԲ

Ա մ փ ո փ ու մ

Ինչպես հայտնի է, պոլիվինիլացետալները հանդիսանում են պոլիվինիլալկոհոլի և կարբոնիլ խումբ ունեցող, գլխավորապես ալքենիդների, կոնդենսացման պրոդուկտները:

Պատենտալին և գրականական տվյալների համաձայն պոլիվինիլացետալներն ստացվում են հոմոգեն միջավայրում կամ պոլիվինիլացետալի և ալքենիդների փոխազդեցությամբ, և կամ պոլիվինիլալկոհոլի հետ հետերոգեն միջավայրում ալքենիդների փոխազդմամբ:

Ներկա աշխատության մեջ նկարագրված եղանակը տարբերվում է նախորդներից նրանով, որ մինչև այժմ ացետալացման համար օգտագործվող ալդեհիդները փոխարինվում են նույն ալդեհիդների ացետալներով, իսկ պոլիվինիլացետալների առաջացումն արդյունք է պոլիվինիլացետատի և ացետալների ալկոհոլային խմբերի փոխադարձ փոխանակման:

Պոլիվինիլբուտիրալի ստացման օրինակի վրա ցույց է տրված, որ դիմեթիլսուլֆատի առկայությամբ պոլիվինիլացետատի և դիմեթիլբուտիրալի ալկոհոլային խմբերի փոխադարձ տեղակալման հետևանքով առաջանում է պոլիվինիլբուտիրալ:

Պոլիվինիլբուտիրալի ստացման առաջարկվող եղանակը հնարավորություն է տալիս ացետալացումն ավելի խոր տանել (78,2 մոլ%) այն ժամանակ, երբ նույն պրոդուկտի ստացման հալտնի եղանակներն օգտագործելիս ացետալացման վերին սահմանը չի գերազանցում 70—75 մոլ%-ից:

Համեմատաբար ցածր (75°C) եռման կետ ունեցող կարագային ալդեհիդի փոխարինումը նրա դիմեթիլացետալով (ե.կ. 114°C) հնարավորություն է տալիս ացետալացումը կատարել ավելի բարձր ջերմաստիճանում, քան հետևանքով կրճատվում է պոլիվինիլբուտիրալի առաջացման տեղությունը:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. С. Н. Ушаков, А. М. Итенберг, ЖПХ 8, (1939); С. Н. Ушаков, Марков, ЖПХ 12, (1941); В. J. Bragnikoff, Plastics, July, 347 (1944); С. Н. Ушаков, О. Б. Ио, ЖПХ 9 (1946).
2. W. O. Hermann, W. Haendel, Ber. 60, 1658 (1927); И. Джонс, „Высокомолекулярные соединения“. Госхимиздат, Москва, 1945, вып. 4, 68.
3. С. Н. Ушаков, Р. К. Гавуриани, X. В. Цубина, „Исследования в области высокомолекулярных соединений“. АН СССР, М.—Л, 1949, 182.
4. A. Bachman, Lieb. Ann. 218, 44 (1883); M. M. Delapine, J. Soc. chim. de Paris 1, 574 (1901); S. M. Melvain, M. J. Cyrry, J. Am. Chem. Soc. 70, 3781 (1948); C. Plantadosi, E. Anderson, E. A. Brecht, C. L. Varba, J. Am. Chem. Soc. 80, 6613 (1958).
5. N. B. Lorette, J. H. Brown, J. Org. Chem. 2, 261 (1959).
6. С. Н. Ушаков, Четвертая конференция по высокомолекулярным соединениям. Тезисы докладов. АН СССР, М.—Л., 1946, 15.