

ПОЛИМЕРАНАЛОГИЧНЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ СОПОЛИМЕРА ВИНИЛАЦЕТАТ-ДИАЛЛИЛЦИАНАМИД

I. ОМЫЛЕНИЕ СОПОЛИМЕРА ВИНИЛАЦЕТАТ-ДИАЛЛИЛЦИАНАМИД В СПИРТОВОМ РАСТВОРЕ

Э. Б. САФАРЯН, Г. П. ОГАНЕСЯН и А. Г. САЯДЯН

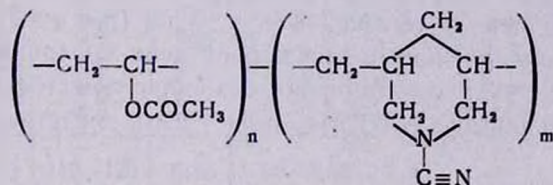
Ереванский политехнический институт им. К. Маркса

Поступило 18 III 1974

Изучено химическое превращение спиртового раствора сополимера винилацетат-диаллилцианамид, содержащего от 3 до 12% цианопиперидиновых звеньев в присутствии кислого и щелочного катализатора. Показано, что в выбранных условиях в первом случае превращению подвергаются ацетатные и цианогруппы, и в результате образуется водорастворимый модифицированный поливиниловый спирт (МПВС), содержащий в полимерной цепи пиперидиновые кольца. Во втором случае цианогруппы практически не подвергаются химическому превращению. В результате получается не растворимый в воде МПВС, содержащий в полимерной цепи цианопиперидиновые звенья.

Рис. 1, табл. 1, библиограф. ссылки 5.

Ранее было показано, что при совместной радикальной полимеризации винилацетата (ВА) с диаллилцианамидом (ДАЦ) в растворе и эмульсии в результате внутримолекулярной циклизации ДАЦ образуется полимер следующего общего строения [1,2]:

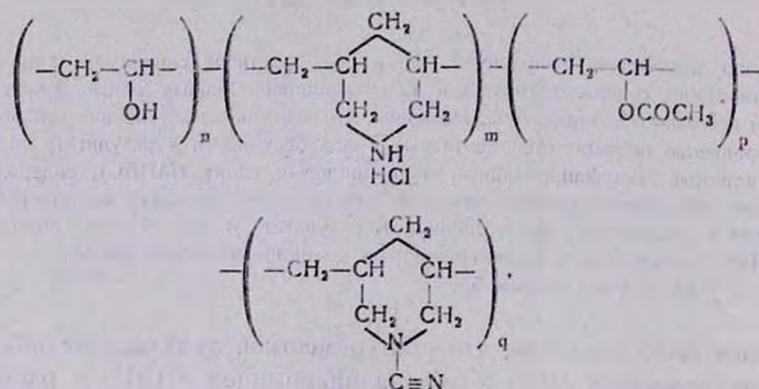


Высокие физико-химические свойства этого полимера [3] по сравнению с поливинилацетатом (ПВА), с одной стороны, и разработанный простой технологический способ получения ДАЦ [4], с другой, являются реальными предпосылками организации промышленного синтеза этого сополимера.

В этой связи полимераналогичные превращения сополимера ВА-ДАЦ приобретают практический интерес, тем более, что наличие в полимере двух реакционноспособных групп (ацетатной и циано) позволяет получить более разнообразные полимераналоги, чем в случае ПВА.

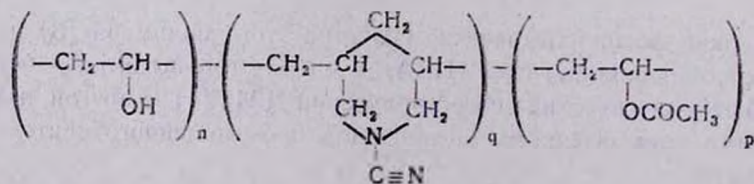
В настоящей работе изучено превращение сополимера ВА-ДАЦ в растворе метилового спирта в присутствии каталитических количеств HCl и NaOH [5]. Как известно, превращение ПВА в этих условиях приводит к образованию поливинилового спирта (ПВС). С другой стороны, было показано, что циклический гомополимер ДАЦ под действием серной кислоты в результате гидролиза цианогруппы с последующей декарбонизацией превращается в циклический полидиаллиламин [3]. Как показали наши контрольные опыты, циклический ПДАЦ в спиртовой среде в присутствии каталитических количеств NaOH даже при длительном нагревании не претерпевает каких-либо изменений. Все это позволяло предположить, что превращение сополимера ВА-ДАЦ в кислой и щелочной среде приведет к полимераналогам различного строения.

В присутствии кислого катализатора следовало ожидать образования полимера следующего общего строения:



где соотношение $n:m:p:q$ будет зависеть от содержания q -звеньев в исходном полимере и глубины превращения ацетатных и цианогрупп. При глубокой степени превращения этих групп (p и $q \approx 0$) должен образоваться ПВС, содержащий в полимерной цепи пиперидиновые кольца.

Ожидаемое строение полимераналога, образующегося при щелочном превращении сополимера ВА-ДАЦ, может быть представлено в следующем виде:



При полном омылении ацетатных групп ($p=0$) должен получаться ПВС, содержащий в полимерной цепи цианпиперидиновые звенья. Правильность этих предположений подтверждена экспериментально.

Экспериментальная часть

Сополимер ВА-ДАЦ получали совместной полимеризацией ВА и ДАЦ в эмульсионной системе [2]. Полимер выделяли осаждением с последующей промывкой обессоленной водой и сушкой в вакууме. Для химического превращения использовали сополимер, содержащий от 3 до 12% (весовых) цианпиперидиновых звеньев. Пробы одного и того же образца полимера подвергали превращению в кислой и щелочной среде. В каждом опыте брались 10 г сополимера, 114 мл метилового спирта. В случае кислотного превращения к смеси добавляли 4,85 мл 36% соляной кислоты, а при щелочном—1,2 мл 5% раствора NaOH в метаноле. Опыты проводили при 45° в трехтубусной колбе, снабженной мешалкой. При щелочном превращении, спустя 15—20 мин. после загрузки метанольного раствора щелочи, наблюдалось выделение мелкодисперсного осадка, при кислотном же —осадок выделялся лишь через 10—11 час. после загрузки кислоты. При щелочном превращении продолжительность процесса составляла 6—7 час, при кислотном—13—15 час. По окончании процесса осадок отделяли центрифугированием, несколько раз промывали метанолом и высушивали в вакууме. Полученные полимераналоги представляют собой мелкодисперсные порошки бледно-желтого или слабо кремового цвета. Выход полимеров составлял в среднем 90%. Результаты анализов приведены в таблице.

Таблица

Характеристические данные исходных и модифицированных сополимеров

№ опыта	Сополимер ВА—ДАЦ				МПВС щелочного превращения „а“			МПВС кислотного превращения „б“			
	содержание азота, вес. %	содержание цианпиперидин. звеньев, вес. %	температура размягчения, °С	удельная вязкость 0,5% р-ра	содержание азота, вес. %	содержание цианпиперидин. звеньев, вес. %	содержание ацетатных групп, вес. %	содержание азота, вес. %	содержание цианпиперидиновых колец в виде X. Г., вес. %	содержание ацетатных групп, вес. %	удельная вязкость 0,5% р-ра
1а	0,70	3,05	115—120	0,65	1,28	5,58	2,3	0,65	6,2	2,0	0,69
1б								1,10	10,6	2,4	0,78
2а	1,15	5,05	110—125	0,68	2,10	9,18	2,8				
2б								1,40	13,4	2,7	0,65
3а	1,62	7,10	125—130	0,62	2,95	12,87	2,1	2,08	20,0	2,2	0,63
3б								2,40	22,8	2,86	0,56
4а	2,26	9,90	145—155	0,70	4,00	17,45	2,4				
4б											
5а	2,76	12,10	130—135	0,51	4,95	21,80	3,0				

Все образцы МПВС, полученные кислотным превращением сополимера ВА-ДАЦ, хорошо растворимы в воде. После обработки щелочью они становятся нерастворимыми.

Образцы МПВС щелочного превращения в воде не растворимы. Исключение составляет только образец, полученный в опыте Ia, который с трудом растворяется в воде при долгом нагревании. Остальные образцы лишь набухали в воде, причем с увеличением содержания цианпиперидиновых звеньев в полимере степень набухания уменьшается. В подкисленной воде эти образцы при нагревании постепенно растворялись, очевидно, вследствие гидролиза цианогрупп. Образцы МПВС не плавятся. Выше $250\text{--}260^\circ$ они подвергаются разложению, а кристаллические фазы начинают плавиться при $270\text{--}310^\circ$. Температура стеклования полученных образцов находится в пределах $70\text{--}80^\circ$.

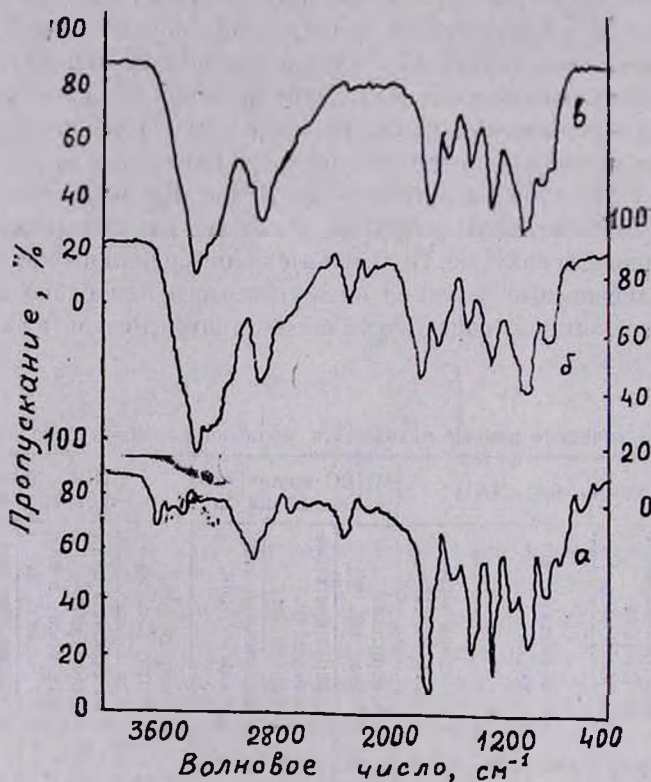


Рис.

На рисунке приведены ИК спектры исходного сополимера, МПВС щелочного и МПВС кислотного превращения. Частоты, характеризующие нитрильные группы ($2200\text{--}2250\text{ см}^{-1}$), четко выражены на спектрах «а» и «б», а на «в» они отсутствуют.

ՎԻՆԻԼԱՑԵՏԱՏ-ԴԻԱԼԻԼԻՑԻԱՆԱՄԻԴ ՍՈՊՈԼԻՄԵՐԻ ՊՈԼԻՄԵՐԱՆԱԼՈՐ
ՎԵՐԱՓՈԽՈՒՄՆԵՐ

1. ՎԻՆԻԼԱՑԵՏԱՏ-ԴԻԱԼԻԼԻՑԻԱՆԱՄԻԴ ՍՈՊՈԼԻՄԵՐԻ ՕՃԱՌԱՑՈՒՄԸ
ՍՊԻՐՏԱՑԻՆ ՄԻՋԱՎԱՏՐՈՒՄ

Է. Բ. ՍԱՖԱՐԻԱՆ, Գ. Պ. ՀՈՎՀԱՆՆԻՍՅԱՆ և Հ. Գ. ՍԱՏԱԴՅԱՆ

Ուսումնասիրված է վինիլացետատ-դիալիլցիանամիդ սոպոլիմերի օճառացումը թթվային և հիմնային կատալիզատորների ներկայությամբ սպիրտում, որը պարունակում է 3—12% նիտրիլպիպերիդինային օղակներ: Ցույց է տրված, որ ընտրված պայմաններում, թթուների ներկայությամբ օճառացվում են և ացետատային և նիտրիլ խմբերը, արդյունքում ստացվում է ջրում լուծելի մոդիֆիկացված պոլիվինիլսպիրտ, որը պոլիմերային շղթայում պարունակում է պիպերիդինային օղակներ: Հիմնային կատալիզատորների ներկայությամբ նիտրիլ խմբերը պրակտիկորեն չեն օճառացվում և ստացվում է ջրում անլուծելի մոդիֆիկացված պոլիվինիլսպիրտ, որը պոլիմերային շղթայում պարունակում է նիտրիլպիպերիդինային օղակներ:

THE POLYMERIC TRANSFORMATION OF VINYL ACETATE-DIALLYLCIANAMIDE COPOLYMER

1. THE ALCOHOLYSIS OF VINYL ACETATE-DIALLYLCIANAMIDE COPOLYMER IN ALCOHOLIC MEDIUM

E. B. SAFARIAN, G. P. HOVHANNISSIAN and. H. G. SAYADIAN

The alcoholysis of vinylacetate-diallylcianamide copolymer catalysed by bases and mineral acids has been studied. It has been shown that in the presence of a base, under certain conditions only acetic groups are alcoholised and water insoluble modified polyvinyl alcohol is formed which contains nitril-piperidine groups.

In acetic medium the acetic and nitrile groups are alcoholised and a water soluble modified polyvinyl alcohol is formed, which contains only piperidine groups.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. А. Г. Саядян, Д. А. Симонян, Арм. хим. ж., 12, 1041 (1968).
2. А. Г. Саядян, Д. А. Симонян, Арм. хим., ж., 6, 528 (1969).
3. С. Г. Мацоян, Г. М. Погосян, А. О. Джагалян, А. В. Мушегян, ВМС, 6, 854 (1963).
4. Д. А. Симонян, А. Г. Саядян, Э. Б. Сафарян, Авт. свид., 278681, 3, VII (1970).
5. А. Г. Саядян, Э. Б. Сафарян, Г. П. Оганесян, Авт. свид., 425924; Бюлл. изобр., № 16 (1974).