

ПОЛИМЕРАНАЛОГИЧНЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ СОПОЛИМЕРА ВИНИЛАЦЕТАТ-ДИАЛЛИЛЦИАНАМИД

III. ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ГИДРОЛИЗОВАННОГО ПОЛИДИАЛЛИЛЦИАНАМИДА С АЛЬДЕГИДАМИ

Э. Б. САФАРЯН и А. Г. САЯДЯН

Ереванский политехнический институт им. К. Маркса

Поступило 7 XII 1976

Взаимодействие гидролизованного полидиаллилцианамиды (ПДАЦ) с альдегидами изучалось в водной и спиртовой средах в присутствии каталитических количеств соляной кислоты. Выяснилось, что в первом случае альдегиды (формальдегид, ацетальдегид, масляный альдегид) вступают в реакцию конденсации с аминогруппами и в результате получают нерастворимые продукты. В среде метапола в выбранных условиях только формальдегид частично реагирует с гидролизированным ПДАЦ.

Табл. 1, библиографические ссылки 2.

Ранее было показано [1, 2], что гидролизом ПДАЦ в кислой среде получается циклический полидиаллилзамин (ПДАА). Дальнейшие наши исследования показали, что при гидролизе ПДАЦ цианпиперидиновые группы почти полностью гидролизуются до аминогруппы и лишь небольшая часть из них остается на стадии амида. В результате образуется ПДАА, состоящий в основном из кватернизованных хлористым водородом пиперидиновых звеньев (ГХ-ПДАА) и небольшого числа (~20%) амидных групп.

Для выяснения состава и структуры модифицированных поливинилацетатов, полученных нами ацеталированием модифицированного поливинилового спирта (МПВС) [2], стало необходимым изучить взаимодействие ПДАА с различными альдегидами.

Исследования проводились в среде воды и метилового спирта. Объектом исследования являлся ГХ-ПДАА с содержанием 12,5% азота. Процесс проведен в присутствии каталитических количеств соляной кислоты. Количества подаваемых альдегидов и температурный режим процесса идентичны с условиями ацеталирования МПВС. Результаты исследований приведены в таблице.

В водной среде при добавлении альдегидов происходит бурная реакция и через несколько минут наблюдается выпадение осадка. Далее процесс идет в гетерогенной среде. Полимеры, отделяющиеся фильтрацией, представляют собой порошки беловато-кремового цвета.

растворяющиеся только в муравьиной, серной, горячей уксусной кислотах, образуя соответствующие соли.

Таблица

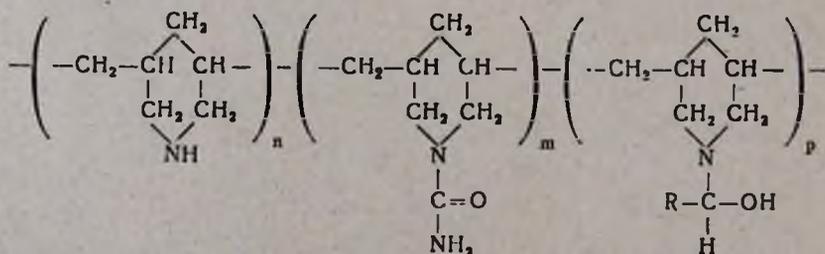
Наименование реагентов	Водная среда катализатор—1,5%, продолж.—6 час.				Метанольная среда катализатор—1,0%, продолж.—12 час.		
	азот, %	содержание альдегидных групп, %	степень превращения*		растворимость продукта	азот, %	растворимость продукта
			по азоту	по альдегид. группам			
ГХ. ПДАА + формальдегид	15,0	12,0	83,7	87,0	} Все образцы растворяются в кислотах	12,8	Растворяется в кислотах Не растворяется в метаноле, этаноле, воде
ГХ. ПДАА + ацетальдегид	14,0	15,0	70,2	74,4		12,6	} Растворяются в метаноле, этаноле, воде
ГХ. ПДАА + масляный альдегид	12,9	21,0	62,5	66,6		12,6	

* Небольшое расхождение степени превращения аминогрупп, определенное по азоту и альдегидным группам, по-видимому, следует объяснить погрешностями аналитических данных.

В метанольной среде выпарения осадка не происходит в течение всего процесса. В данном случае полимеры выделены осаждением в ацетоне. Аналогично исходным ПДАА, продукты взаимодействия с ацетальдегидом и масляным альдегидом растворимы в спиртах и воде. Исключение составляет продукт взаимодействия с формальдегидом, растворяющийся только в кислотах. Выяснилось, что в условиях эксперимента формальдегид частично вступает в реакцию с аминогруппами.

При взаимодействии ПДАА с альдегидами возможны следующие реакции: а) присоединения, б) внутримолекулярной конденсации, в) межмолекулярной конденсации.

а) продукт присоединения



ных продуктов в обычных растворителях можно предположить, что при взаимодействии ПДАА с альдегидами в водной среде в основном имеет место реакция межмолекулярной конденсации. В среде метанола при выбранных условиях ПДАА практически не реагирует с ацетальдегидом и масляным альдегидом (содержание азота как в исходном ГХ.ПДАА, так и в продуктах реакции равно 12,5—12,6%), ИК спектры идентичны, как исходный, так и полученные продукты растворимы.

ՎԻՆԻԼԱՑԵՏԱՏ-ԳԻԱԼԻԼՑԻԱՆԱՄԻԴ ՍՈՊՈԼԻՄԵՐԻ ՊՈԼԻՄԵՐԱՆԱԼՈԳ ՎԵՐԱՓՈՆՈՒՄՆԵՐ

III. ԱԼԴԵԶԻԴՆԵՐԻ ՓՈՆԱԶԳԵՑՈՒԹՅՈՒՆԸ ՀԻՌՈԼԻԶՎԱԾ ՊՈԼԻՎԻՆԻԼՑԻԱՆԱՄԻԴԻ ՀԵՑ

Է. Բ. ՍԱՖԱՐՅԱՆ և Հ. Դ. ՍԱՅԱԴՅԱՆ

Ուսումնասիրված է հիդրոլիզված պոլիդիալիլցիանամիդի փոխազդեցությունը ալդեհիդների հետ ջրային և սպիրտային միջավայրում աղաթթվի կատալիտիկ քանակության ներկայությամբ: Պարզված է, որ առաջին դեպքում ալդեհիդները (ֆորմալդեհիդ, ացետալդեհիդ, կարազալդեհիդ) բոլոր կերպով փոխազդում են ամինոխումբերի հետ, առաջացնելով անլուծելի պրոդուկտներ: Մեթանոլի միջավայրում ընտրված պայմաններում միայն ֆորմալդեհիդն է մասամբ մտնում ռեակցիայի մեջ, առաջացնելով անլուծելի պրոդուկտ:

THE POLYMERIC TRANSFORMATIONS OF VINYLACETATE-DIALLYL CYANAMIDE COPOLYMERS

III. INTERACTION OF ALDEHYDES WITH HYDROLIZED POLYDIALLYL CYANAMIDE

E. B. SAFARIAN and H. G. SAYADIAN

The interaction of hydrolized polydiallyl cyanamide with aldehydes in an aqueous and alcoholic medium in the presence of hydrochloric acid has been investigated.

It has been shown that in the first case aldehydes (formaldehyde, acetaldehyde, butylaldehyde) interact vigorously with amino groups forming insoluble products, while in the second case only formaldehyde does partially.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. С. Г. Мацюян, Г. М. Погосян, А. О. Джагалян, А. В. Мушегян, ВМС, 6, 854 (1963).
2. Э. Б. Сафарян, Г. П. Оганесян, А. Г. Саядян, Арм. хим. ж., 28, 836 (1975).