

О ВОЗМОЖНОСТИ МЕТАНОЛИЗА ПОЛИВИНИЛАЦЕТАТА В ПРИСУТСТВИИ АМИНОВ

Ф. О. КАРАПЕТЯН, Л. Х. СИМОНЯН и Н. М. БЕЙЛЕРЯН

Ереванский государственный университет

Поступило 1 XII 1980

Показана возможность метанолиза поливинилацетата аминами, имеющими константу основности $K_B = 10^{-3}$. При использовании в качестве катализатора метанолиза диэтиламина и пиперидина получается поливиниловый спирт, не содержащий ацетатных групп (отсутствует полоса поглощения 1730 см^{-1}). На основании данных ИК спектров, появление полос 1340 и 1250 см^{-1} указывает на возможность присоединения амина к ПВС. При проведении метанолиза ПВА моноэтаноламином и триэтиламиноном в ИК спектре полученного ПВС присутствует полоса поглощения 1730 см^{-1} , характерная для С=О связи, а поглощения аминных групп не наблюдается. В присутствии триэтанол-амина, пиридина, морфолина ($K_B \sim 10^{-5} - 10^{-9}$) ПВА практически не подвергается метанолизу.

Рис. 3, табл. 1, библиографические ссылки 8.

В настоящее время поливиниловый спирт (ПВС) получают в метанольных растворах омылением или гидролизом поливинилацетата (ПВА) в присутствии щелочей или кислот. Имеются указания на получение ПВС из ПВА под действием органических оснований и аммиака [1—3].

Нами исследована возможность метанолиза ПВА в присутствии различных аминов, отличающихся константой основности: триэтанол-амина (ТЭоЛ), пиперидина (ППН), пиридина (ПИ), морфолина (МФ), триэтиламина (ТЭА), диэтиламина (ДЭА) и моноэтанол-амина (МЭоЛ).

Экспериментальная часть

Исходный образец ПВА, с заводской маркой «шлицевой», был очищен многократным переосаждением из метанольного раствора водой, после чего сушился до постоянной массы в вакууме. Метанол очищался по известной методике [4]. Выбранные амины—реактивы марки «ч.» перегонялись в токе азота в вакууме $12-14 \text{ мм}$ при соответствующих температурах кипения, кроме триэтанол-амина, который перегнан при остаточном давлении 2 мм .

Метанолиз 10% метанольных растворов ПВА проводился в круглодонной колбе, помещенной в термостат при постоянной скорости перемешивания. После достижения температуры опыта ($60-70^\circ$) в реакционную колбу вводился соответствующий амин в количестве 10% от всего раствора.

Начало метанолиза отмечалось помутнением метанольного раствора ПВА. При использовании МЭоЛ и ТЭА полное превращение ПВА происходит через 23 ч , а в случае ДЭА и ППН—через 7 ч . Далее образовав-

шийся ПВС промывался водно-метанольным раствором в отношении 10 : 90, а затем пересаждался из водных растворов метанолом. Полученный таким образом ПВС сушился в вакууме при 50° до постоянного веса. Для исследования химической структуры ПВС использовались данные по ИК и УФ спектроскопии. ИК спектры были сняты на спектрофотометре UR-20 (в области 4000—700 см^{-1}). УФ спектры—на приборе «Specord» (в области 400—200 нм). Показатели преломления полученных образцов ПВС измерялись на рефрактометре ИРФ-23. В качестве источника света использовалась натриевая лампа.

Результаты и обсуждение

Были сняты ИК спектры образцов ПВС, полученных метанолизом в присутствии вышеуказанных аминов, а также спектр исходного образца ПВА для сравнения. Как видно из рис. 1, в спектрах поглощения образцов ПВС, полученных в присутствии ДЭА, отсутствует полоса 1730 см^{-1} , соответствующая валентным колебаниям $\text{C}=\text{O}$ связи. Этот факт указывает на отсутствие ацетатных групп в ПВС. Одновременно наблюдаются полосы интенсивного поглощения при 3460 см^{-1} , характерные для валентных колебаний OH группы, и максимум поглощения (1340 и 1250 см^{-1}), характерный для связи $\text{C}-\text{N}$. Аналогичные спектры поглощения получают и в случае, когда катализатором метанолиза ПВА является ППН (рис. 2). В случае использования в качестве катализатора ТЭА или МЭоЛА наряду с полосой поглощения при 3460 см^{-1} наблюдается максимум поглощения при 1730 см^{-1} , свидетельствующий о том, что гидролиз при указанных условиях протекает не до конца (рис. 3, 4). В тех же условиях опыта при добавлении к метанольному раствору полимера ТЭоЛА, МФ, ПН, ПВА не превращается в ПВС или, во всяком случае, метанолиз протекает в очень малой степени, о чем свидетельствует отсутствие полосы поглощения 3460 см^{-1} . Результаты исследования влияния ряда аминов позволяют заключить, что чем выше константа основности амина (наибольшая у ППН и ДЭА, порядка 10^{-3}), тем глубже и быстрее протекает метанолиз поливинилацетата. При значениях же $K_b < 10^{-7}$ метанолиз практически не происходит. Образцы ПВС, полученные в присутствии ППН и ДЭА, после многократной очистки и сушки в вакууме темнеют и становятся труднорастворимыми. Как было отмечено выше, в ИК спектрах этих образцов появляются новые максимумы поглощений при 1340 и 1250 см^{-1} , характерные для валентных колебаний $\text{C}-\text{N}$ связи, которые отсутствуют в спектре стандартного ПВС [5].

Это обстоятельство указывает на возможность включения аминосоединения в макромолекулу образовавшегося ПВС.

Для подтверждения этого предположения исследовались образцы методом УФ спектроскопии. Сравнивая УФ спектры ПВС, полученных метанолизом в присутствии ДЭА и ППН, со спектром стандартного ПВС, можно заключить, что наблюдаемые две слабые области поглощений при $\lambda = 390$ и 595 нм , очевидно, характерны для связанных аминов, что является дополнительным доводом в пользу нашего предположения (рис. 5).

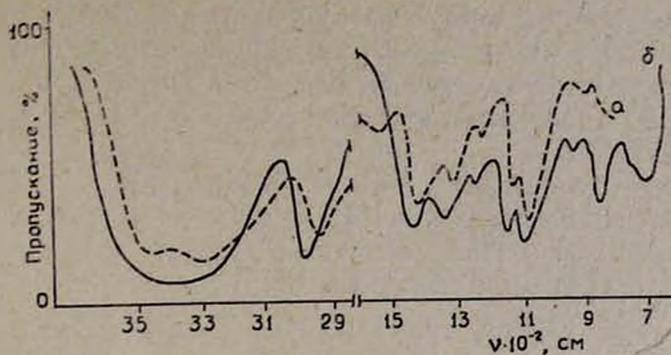


Рис. 1. ИК спектр образца ПВС: катализаторы *a* — ДЭА, *б* — ППН.

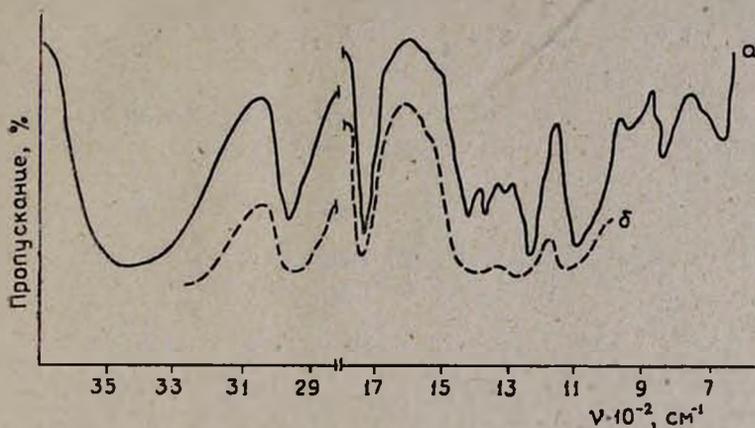


Рис. 2. ИК спектр образца ПВС: катализаторы *a* — МЭоА, *б* — ТЭА.

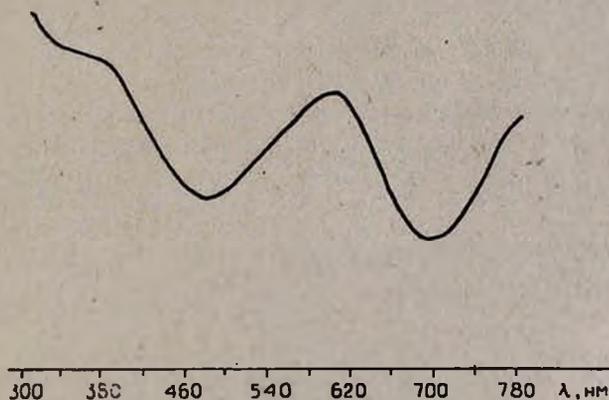


Рис. 3. Дифференциальный УФ спектр стандартного образца ПВС и ПВС с аминами.

Из [6—8] известно, что для получения нерастворимого ПВС его нагревают до 160° — 250° . При этом происходит структурирование, и молекулы ПВС сшиваются. В присутствии сильных оснований или минеральных кислот температура сшивания понижается до 100 — 140° , в случае получения ПВС аминным катализом ПВА [$K_{основ} \approx 10^{-3}$ (ППН, ДЭА)]

структурирование происходит при 50° , в результате чего образуется нерастворимый темно-окрашенный полимер. Как видно из ИК спектров образцов ПВС, полученных метанолизом в присутствии ДЭА и ППН, в результате термосшивания появляется область поглощения с максимумом $\lambda = 1146 \text{ см}^{-1}$, которую можно отнести к поглощению эфирной связи С-О-С.

В спектре стационарного ПВС эта область появляется при термическом сшивании макромолекул ПВС. В качестве дополнения к каталитическому метанолизу ПАВ аминами в таблице приводятся данные рефрактометрических измерений пленок ПВС.

Таблица

Образец	ПАВ	ПВС различных марок	ПВС _{МЭоАА}	ПВС _{ТЭА}	ПВС _{ППН}	ПВС _{ДЭА}
n_D^{20}	1,4785	1,49—1,53	1,5074	1,5074	1,5115	1,5232

Из таблицы следует, что чем больше основность амина, тем глубже протекает метанолиз и тем меньше ацетатных групп содержит полученный ПВС.

ՊՈԼԻՎԻՆԻԼԱՑԵՏԱՏԻ ՄԵԹԱՆՈԼԻԶԻ ՀՆԱՐԱՎՈՐՈՒԹՅՈՒՆԸ ԱՄԻՆՆԵՐԻ ՆԵՐԿԱՅՈՒԹՅԱՄԲ

Յ. Հ. ԿԱՐԱՊԵՏՅԱՆ, Լ. Խ. ՍԻՄՈՆԻԱՆ և Ն. Մ. ԲԵՅԼԵՐԻԱՆ

Պարզված է, որ $pK = 10^{-3}$ կարգի հիմնայնություն հաստատուն ունեցող ամինները հնարավոր են դարձնում պոլիվինիլացետատի (ՊՎԱ) մեթանոլիզը: Եթե մեթանոլիզը տարված է դիէթիլամինի (ԴԷԱ) ու պիպերիդինի (ՊՊՆ) ներկայությամբ, ապա ստացված պոլիվինիլպիրոլոն (ՊՎՍ) բացակայում է ացետատային խմբերին բնորոշ $\nu = 1730 \text{ սմ}^{-1}$ կլանման մարզը: Իհտվում է ամինի միացում ՊՎՍ-ին:

Երբ ՊՎԱ-ի մեթանոլիզը տարված է մոնոէթանոլամինով (ՄԷՈԱ) և տրիէթիլամինով (ՏԷԱ), ապա ստացված ՊՎՍ-ի իվ սպեկտրում առկա է ացետատային խմբերին բնորոշ 1730 սմ^{-1} կլանումը, իսկ ՊՎՍ-ին ամինի միացում չի դիտվում:

Տրիէթանոլամինի (ՏԷՈԱ), մորֆոլինի (ՄՖ), պիրիդինի (ՊՆ) ներկայությամբ ($pK \sim 10^{-5} - 10^{-9}$) ՊՎԱ-ը մեթանոլիզի չի ենթարկվում:

THE POSSIBILITY OF METHANOLYSIS OF POLYVINYLACETATE IN THE PRESENCE OF AMINES

F. O. KARAPETIAN, L. Kh. SIMONIAN and N. M. BEYLERIAN

It has been established that the methanolysis of polyvinylacetate has been made possible by amines with a $pK \approx 10^{-3}$. If the methanolysis has been carried out in the presence of diethylamine and piperidine then no acetate groups were present in the polyvinylalcohol this ob-

tained! Instead aminogroups appeared which has been confirmed by IR spectral analysis. When the process was carried out with ethanolamine and triethylamine acetate groups were present and no amine addition to polyvinylalcohol was observed in the IR spectra of the latter. Polyvinylacetate did not undergo methanolysis in the presence of triethanolamine, morpholine or pyridine ($pK \sim 10^{-5} - 10^{-9}$).

ЛИТЕРАТУРА

1. С. Н. Ушаков, Поливинильный спирт и его производные, т. 1, Изд. АН СССР, М.—Л., 1960.
2. Пат. США 2464290, 2431388 Кл. 260—9,3—1949; кл. 280—43, 1947.
3. Пат. ФРГ 948087 кл. С 1956.
4. А. Вайбергер, Э. Проскауэр, Дж. Раддик, Э. Тупе, Органические растворители, ИЛ, М., 1958.
5. Н. Деханг, Р. Данц, В. Киммер, Р. Шмольке, Инфракрасная спектроскопия полимеров, Изд. «Химия», М., 1976.
6. Пат. США 2309768 кл. 260—89,1, 1943.
7. Пат. США 2309768 кл. 260—89,1, 1943.
8. Пат. Франции 657715, 1948.

Армянский химический журнал, т. 35, № 5, стр. 303—306 (1982 г.).

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ И АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 546.185+661.322

О РАСТВОРИМОСТИ В СИСТЕМЕ Na_3PO_4 — NaOH — H_2O ПРИ 0 и 20°C

А. П. ГЮНАШЯН, С. Е. ДАВТЯН и С. С. АПЯН

Институт общей и неорганической химии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 29 V 1981

Исследованы растворимость и твердые фазы в тройной системе Na_3PO_4 — NaOH — H_2O при 0 и 20°C. Установлено, что в системе кристаллизуются гидраты ортофосфата и гидроксида натрия и что большие концентрации гидроксида натрия в растворе благоприятствуют кристаллизации твердых растворов на основе двенадцативодного ортофосфата натрия. Твердые фазы идентифицированы методом остатков Шрейнемакенса, а также кристаллооптическим, рентгенографическим, термографическим и ИК спектроскопическими методами.

Рис. 3, табл. 1, биб. ссылок 4.

Система Na_2O — P_2O_5 — H_2O исследована Уэндро и Кобе [1] от 0 до 100° в ограниченном диапазоне концентраций гидроксида натрия, а именно, при 0° от 2,23 до 9,28 масс. %, а при 25° от 2,88 до 30,35 масс. % Na_2O в растворе. Изотерма при 20° не исследована. Авторы установили, что из водных растворов двенадцативодный ортофосфат натрия кристаллизуется с некоторым избытком щелочи, образуя $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot \frac{1}{4}\text{NaOH} \cdot 12\text{H}_2\text{O}$.

Целью настоящей работы являлось изучение растворимости в системе в полном концентрационном интервале и получение новых фаз с высоким содержанием гидроксида натрия.