

Химия

УДК 667.663.26 + 661.7:547.462.3–312(083.74)

Լ. Ա. ԽԱՇԱՏՐՅԱՆ, Ս. Գ. ԿԱԶԱՐՅԱՆ, Յ. Գ. ԳՐԻԳՐՅԱՆ, Վ. Դ. ԹՈՆՅԱՆ,
Գ. Ս. ԳՐԻԳՐՅԱՆ, Ա. Ը. ՄԱԼԽԱՏՅԱՆ

ПРИСОЕДИНЕНИЕ МАЛЕИНОВОГО АНГИДРИДА К ЛАКУ ЭТИНОЛЬ

Изучена реакция присоединения малеинового ангидрида к полимерам дивинилацетилена в промышленном продукте лаке этиноль, стабилизированном ионолом, в интервале температур 80–190⁰С в углеводородных и апротонных полярных растворителях. Методами ИК-спектроскопии, газожидкостной хроматографии и химического анализа двойных связей и ангидридных групп полимера установлено, что максимальная степень присоединения примерно равна 7 моль%.

Полученные результаты показывают, что малеиновый ангидрид присоединяется к полимерам дивинилацетилена по концевым винилацетиленовым фрагментам молекулы, вероятно, по механизму реакции диенового синтеза.

Введение. Лак этиноль является побочным продуктом производства хлоропрена из ацетилена [1]. Он представляет собой, в основном, растворенные в толуоле полимеры дивинилацетилена (П_{ДВА}) и используется на предприятиях пищевой, химической, строительной и машиностроительной промышленности в составе антикоррозионных покрытий и др. Его применение в лакокрасочных материалах ограничено слабой адгезией к гладким поверхностям, хрупкостью, плохой светостойкостью покрытий и быстрым старением на открытом воздухе. Проведено много работ по разработке более стойких покрытий на базе лака этиноль, однако их используют в основном для подземных и подводных работ [2].

Известно, что реакции малеинового ангидрида (МА) с полиеновыми полимерами, изопреновым и бутадиеновым каучуками позволяют модифицировать их химические и физико-химические свойства и получать разнообразные полимерные продукты, широко используемые в промышленности [3, 4]. Был получен сополимер МА с хлоропреном с улучшенными адгезионными, коллоидно-химическими и физико-механическими свойствами для применения в качестве адгезива [5]. Поэтому можно было ожидать, что прививка МА к П_{ДВА} позволит существенно модифицировать свойства лака этиноль: улучшить адгезию, механическую прочность, химическую и атмосферную стойкость при сохранении его главного преимущества – способности при обычных температурах и даже в присутствии воды превращаться в нерастворимый

химически стабильный полимер. Предполагалось также, что при достижении высоких степеней присоединения МА к П_{ДВА} твердый полимер П_{ДВА+МА} будет проявлять выраженные катионообменные свойства.

Экспериментальная часть. Промышленный лак этиноль, стабилизированный 0,2 масс.% ионола, используют без очистки. Содержание сухого остатка П_{ДВА} в толуоле – 56%. Реакцию присоединения МА проводят в присутствии стабилизатора при температурах 80–190⁰С.

МА применяют марки ч.д.а. без дополнительной очистки. Содержание МА в реакционной шихте варьируют в пределах 10–75 масс. ч. на 100 масс. ч. лака этиноль (0,14–1,0 моль на 1 моль П_{ДВА}). Время реакции изучено в интервале 2–32 ч, при появлении признаков структурирования полимера реакцию останавливают. После завершения реакции растворитель испаряют, сухой остаток промывают ацетоном, горячей водой и сушат в вакуум-сушильном шкафу при 70⁰С до постоянного веса.

В качестве растворителей испытаны толуол, додекан, метаксилол, циклогексанон и керосин с температурой начала кипения 200⁰С.

Содержание двойных (тройных) связей в П_{ДВА} и П_{ДВА+МА} определяют методом хлорирования в растворе СНСl₃ при температуре +10⁰С. Степень прививки МА к П_{ДВА} в течение и в конце реакции определяют методом омыления П_{ДВА+МА} раствором едкого натра с титрацией карбоксильных групп [6]. По ходу реакции концентрацию МА в реакционной смеси контролируют методом газожидкостной хроматографии (ГЖХ) на приборе ЛХМ-80 с детектором по теплопроводности, стальные колонки 3 × 1000 мм, неподвижная фаза – полисорб 0,2 мм.

ИК-спектры сняты на приборе ИКС–29. Спектры твердых образцов снимали в вазелиновом масле на пластинках КВг в области 4000–400 см⁻¹.

Ионообменную активность (Пе) П_{ДВА+МА} определяют по методике [7].

Результаты и их обсуждение. МА не растворяется в толуоле, и при его добавлении к лаку этиноль полимер коагулирует. МА и П_{ДВА} осаждаются и при разбавлении лака этиноль додеканом или керосином. Растворителями, в которых могут одновременно растворяться и МА, и П_{ДВА}, являются диоксан, циклогексанон и амилацетат. В толуоле, керосине и ксилоле МА не растворим, однако расплавляется при нагревании реакционной смеси свыше 60⁰С, после чего она становится гомогенной. Конец реакции определяют визуально по резкому увеличению вязкости реакционной смеси и прилипанию полимеров к стенкам реактора и мешалке. При охлаждении до комнатной температуры раствор П_{ДВА+МА} становится желеобразным.

Продукт реакции П_{ДВА+МА} в зависимости от метода выделения представляет собой прозрачную пленку, смолистый или порошкообразный материал от светло-желтого до коричневого цвета, хорошо растворимый в диоксане, амилацетате, ацетоне и циклогексаноне, трудно растворимый в толуоле и других углеводородных растворителях. При длительном хранении или после кипячения в воде в течение 10–20 мин П_{ДВА+МА} структурируется и становится нерастворимым.

Изменение растворимости и физико-химических свойств полимера коррелирует с изменениями в ИК-спектре полимера, отражающими накопление полярных карбонильных, эфирных, ангидридных и карбоксильных групп (рис. 1).

ИК-спектр исходного П_{ДВА} (рис. 1, а) имеет полосы, отвечающие валентным и деформационным колебаниям концевых ацетиленовых групп ($\equiv\text{C-H}$) – 3290 и 630 см^{-1} соответственно, валентным колебаниям концевых двойных связей $\nu(\text{=CH}_2)$ 3095 см^{-1} , тройных связей $\nu(\text{C}\equiv\text{C})$ 2215 см^{-1} , сопряженных виниленовых звеньев $\nu(\text{C=C-C=C})$ 1630, 1610 см^{-1} . Согласно [6], широкая полоса в области 1630, 1610 см^{-1} также может быть отнесена к колебаниям в группировках типа $\text{C}\equiv\text{C}-\text{CH}=\text{CH}_2$. Углеводородная цепь полимера характеризуется валентными и деформационными колебаниями $\nu(\text{CH}_2)$ 2880, 2955, $\delta(\text{CH}_2)$ 1440, 1418, $\nu(\text{C-C})$ и $\delta(\text{CH}_2)$ 973, 915 см^{-1} . А смещение поглощения метиленовых групп в область высоких частот 3095, 1448 и 1440 см^{-1} связано с напряжением циклобутановых группировок.

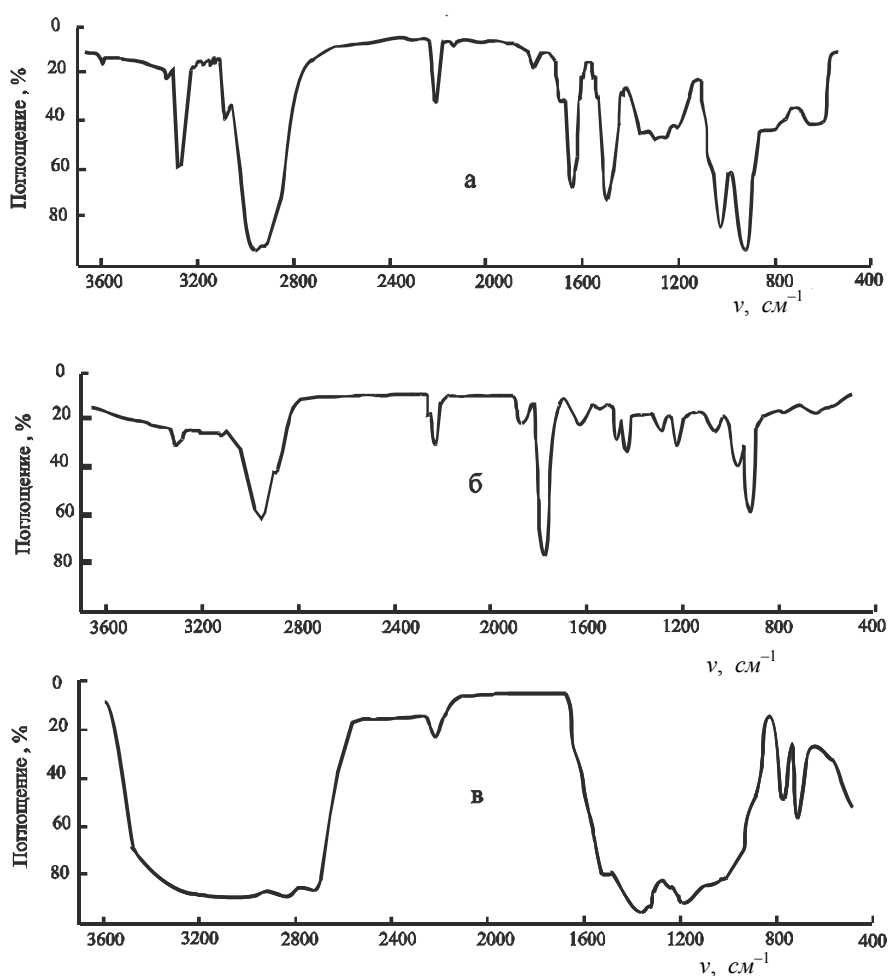


Рис. 1. ИК-спектры: а – П_{ДВА}; б – П_{ДВА+МА}; в – продукта гидратации П_{ДВА+МА}.

В ИК-спектре П_{ДВА+МА} (опыт № 5, МА полностью поглощен полимером) появляются интенсивные полосы поглощения, соответствующие колебаниям связей $\nu(\text{C=O})$ 1783 см^{-1} , $\nu(\text{C-O})$ 1230, 1080 см^{-1} и напряженного

цикла янтарного ангидрида $\nu(\text{O}-\text{C}=\text{O})$ 1870 см^{-1} (рис. 1, б). Полосы колебаний ацетиленовых групп $\nu(\equiv\text{C}-\text{H})$ 3290 см^{-1} , двойных сопряженных связей $\nu(\text{C}=\text{C}-\text{C}=\text{C})$ 1610 см^{-1} проявляются слабее, полосы 1630 и 630 см^{-1} исчезают. Полосы колебаний тройной связи $\nu(\text{C}\equiv\text{C})$ 2215 см^{-1} , углеводородной цепи полимера $\nu(\text{CH}_2)$ $2880, 2955, \delta(\text{CH}_2)$ $1440, 1415$ и $\delta(\text{CH}_2)$ $974, 915 \text{ см}^{-1}$ сохраняются неизменными. ИК-спектр в основном соответствует ожидаемому продукту присоединения МА к П_{ДВА}.

Таблица 1

Оп. №	Реакции: П _{ДВА} ⁺	Молярные отношения П _{ДВА} :МА:растворители	Температура, °С	Время, ч	Степень присоединения n , моль % ¹	Пе, мг·экв/г
1	МА, слипшийся осадок ²	7 : 1	96	2	–	–
2	МА + толуол, гомогенный раствор	7 : 1 : 15	96	12	4,5	2,6
3	МА + толуол, кипячение в толуоле	7 : 1 : 15	112	32	5,5	3,1
4	МА + толуол, кипячение в толуоле	7 : 1 : 15	112	4	5,3	3,0
5	МА + толуол, кипячение в толуоле	3,5 : 1 : 8	112	18	7,0	4,0
6	МА + толуол, кипячение в толуоле ³	5 : 1 : 8	112	3	5,8	3,3
7	МА, отгонка толуола + керосин, кипячение ²	3,5 : 1 : 8	130–145 ⁵	1 + 1	1,0	0,5
8	Керосин, отгонка толуола + МА, кипячение ⁴	3,5 : 1 : 8	130–165 ⁵	1 + 2	7,8	3,4
9	Керосин, отгонка толуола + расплав МА в керосине	3,5 : 1 : 15	130–170 ⁵	1 + 10	7,8	4,4
10	МА + керосин, отгонка толуола, кипячение	3,5 : 1 : 8	30–190 ⁵	1 + 12	5,8	3,3
11	Додекан, отгонка толуола + МА ²	7 : 1 : 15	65 ⁰ /70 мм рт. ст.	0,1	–	–
12	раствор МА в циклогексаноне + толуол	3,5 : 1 : 2 : 8	92	18	8,0	4,5
13	МА + циклогексанон, отгонка толуола, кипячение ²	7 : 1 : 11	130–150 ⁵	1 + 5	7,4	4,2
14	МА + м-ксилол, отгонка толуола, кипячение ⁴	3,5 : 1 : 8	130–139 ⁵	1 + 4	2,5	1,4
15	МА + м-ксилол + толуол	1 : 1 : 1 : 5	80	6	7,4	4,2
16	МА + м-ксилол + толуол, кипячение	1 : 1 : 1 : 5	112	6	7,8	4,4

Примечание: ¹ n – число привитых молекул МА на 100 фрагментов ДВА в полимере; ² осаждение твердого П_{ДВА} и МА; ³ продукт П_{ДВА+МА} разделен на 2 фракции; ⁴ преждевременное структурирование полимера; ⁵ температура отгонки толуола и температура проведения опыта.

При выдерживании П_{ДВА+МА} на открытом воздухе в течение 24 ч в ИК-спектре появляются интенсивные широкие полосы поглощения гидроксильных $\nu(\text{OH})$ $3000\text{--}3600 \text{ см}^{-1}$ и карбоксильных $\nu(\text{COO}^-)$ $1635, 1600, 1550, 1500,$

1400 см^{-1} групп (рис. 1, в). Исчезают полосы поглощения карбонильных и ангидридных групп, концевых винильных и этинильных групп, сопряженных двойных и тройных связей. В ИК-спектре сохраняются неизменными характерные полосы поглощения ацетиленовых связей $\nu(\text{C}\equiv\text{C})$ 2210 см^{-1} и колебаний углеводородной цепи полимера $\nu(\text{CH}_2)$ 2885, 2950, $\delta(\text{CH}_2)$ 1440, 1410 и $\delta(\text{CH}_2)$ 974, 915 см^{-1} . Подобные изменения ИК-спектра от П_{ДВА} к П_{ДВА+МА} и затем к карбоксилсодержащему полимеру представляются весьма характерными. Условия проведенных экспериментов и их результаты обобщены в табл. 1.

Прибавление МА к лаку этиноль приводит к осаждению П_{ДВА} (оп. 1). При нагревании реакционной смеси до 60⁰С осажденный полимер твердеет. Взаимодействие между П_{ДВА} и МА не происходит и статическая обменная емкость П_{ДВА} равна нулю.

При изучении реакции в толуоле при температуре его кипения 112⁰С следует обратить внимание на вариацию отношений лака этиноль и МА (в табл. 1 приводится отношение П_{ДВА}:МА) в опытах 4, 5, 6 и 16. Степень присоединения составляет 5,3; 7,0; 5,8 и 7,8 моль% соответственно, причем реакция завершается, когда степень присоединения приближается к 6–7 моль%, т.е. при отношении реагентов ~7:1. Полученные данные были определены по методу титрации ангидридных групп в П_{ДВА+МА}. Для проверки полученных данных была проведена серия опытов с параллельным определением степени присоединения МА титрацией и прямым измерением концентрации МА в реакционной смеси методом ГЖХ (рис. 2, оп. 4 и 5).

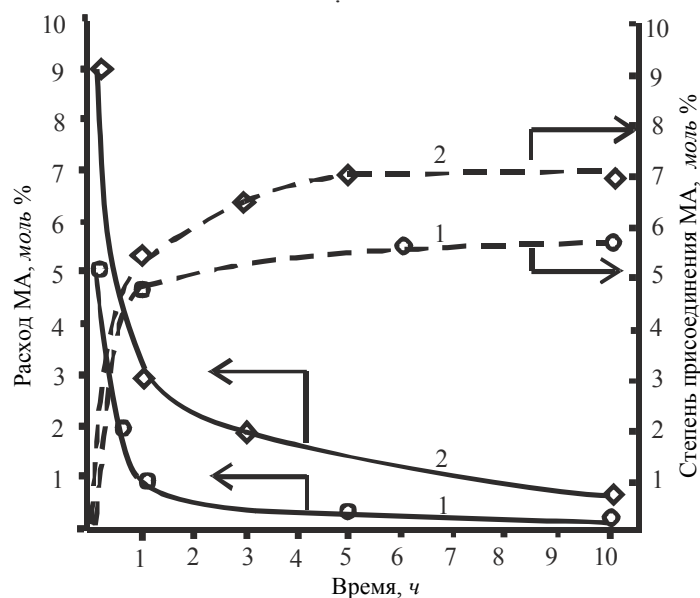


Рис. 2. Зависимость расхода МА в реакционной смеси и степени присоединения МА к П_{ДВА} от продолжительности реакции при 112⁰С: 1 – [МА]₀=5 масс.%; 2 – [МА]₀=9 масс.%.

Расчет кинетических данных расходования МА, взятого в количестве 9 моль%, и образования привитого полимера показывает, что при 112⁰С реак-

ция завершается в течение 1–2 ч с поглощением 8% МА и достижением степени присоединения 7,0%, после чего в толуоле остается 0,9% непрореагировавшего МА (оп. 5). В случае начальной концентрации МА 5 моль% реакция идет нацело всего за 2 ч (оп. 4). Отметим, что в оп. 6 продукт П_{ДВА+МА} (со степенью присоединения 5,8%) был разделен на 2 фракции – растворимую в растворе едкого натра с $n=10,3$ моль% и нерастворимую с $n=4,4$ моль%. Количество растворимой фракции примерно 10 вес.%.

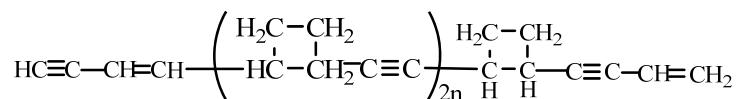
При начальном отношении П_{ДВА} к МА 1:1 (оп. 16) за 6 ч израсходовано всего 11 моль% МА, при этом достигнута степень присоединения 7,8 моль% (табл.1). Остальные опыты проведены при соотношениях П_{ДВА}:МА=(7–3,5):1.

Вариация температуры реакции проведена в интервале 80–190⁰С, так как ниже 80⁰С происходит осаждение МА из реакционной смеси. В данном температурном интервале реакции присоединения МА к П_{ДВА} обычно завершаются за 1–2 ч, дальнейшее увеличение времени на результат влияет незначительно. Степень присоединения не превышает интервала 5,5–8,0 моль%. Однако повышение температуры заметно влияет на скорость структурирования полимера. Если при температуре 112⁰С желатинизация П_{ДВА+МА} происходит через 32 ч (оп. 3), то при 139–190⁰С полимер структурируется в течение нескольких часов (оп. 7–10, 13,14).

Для проведения реакции при температуре выше 112⁰С существенное значение имеет выбор разбавителя для лака этиноль, который должен обеспечивать растворение полимера и МА и быть инертным в отношении МА. Разработана методика разбавления лака этиноль высококипящим растворителем, отгонки толуола и введения МА в реакционную смесь на разных этапах процесса. В табл. 1 (оп. 8–16) приведены результаты опытов с толуолом, керосином, циклогексаном и метаксилолом.

Из табл. 1 и рис. 2 видно, что степень присоединения МА к П_{ДВА} составляет в среднем 5–7 моль%. Например, в оп. 4 П_{ДВА} и МА взяты в молярном отношении 7:1 (весовом 6:1) и при ожидаемой степени присоединения 7,0 моль%, фактически достигается 5,5 моль%. В оп. 5 при молярном отношении П_{ДВА} к МА 3,5:1 ожидаемая степень присоединения 12,5 моль%, но фактически $n=7,0$ моль%. Использование МА в избытке или прибавление дополнительной порции по ходу реакции на результат влияет мало. Так, в опытах 15 и 16, проведенных с эквимольным относительно П_{ДВА} количеством МА, степень присоединения составляет 7,4 и 7,8 моль% соответственно.

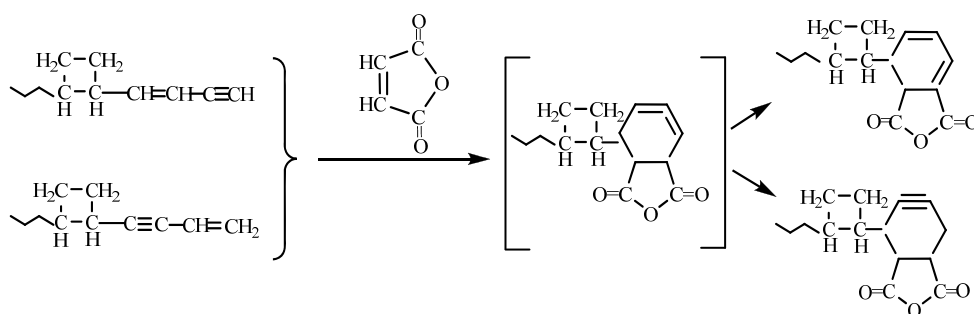
Известно, что в лаке этиноль в структуре П_{ДВА} чередуются циклобутановые и ацетиленовые группы [2]:



С учетом полученных нами данных можно считать обоснованным предположение, что отношение числа концевых винилацетиленовых групп к числу внутренних тройных связей в полимере П_{ДВА} также равно примерно 7:100. Наличие концевых ацетиленовых, как и винильных групп обосновы-

вается ИК-спектрами (рис. 1, а). Следовательно, степень присоединения МА к П_{ДВА} определяется не количеством тройных связей в полимере, а числом концевых винилацетиленовых структур, к которым МА может присоединяться, вероятно, по механизму диенового синтеза.

Так как в ИК-спектре П_{ДВА+МА} отсутствуют характерные полосы поглощения алленовых групп при 1950 см⁻¹ [8] и сопряженных двойных связей при 1630–1510, 630 см⁻¹ (рис. 1, б), то можно предположить также возможность перегруппировки первоначальной алленовой структуры в бутадиеновую или ацетиленовую:



Полученный вывод относительно закономерностей реакции присоединения МА к П_{ДВА} нуждался в проверке. Необходимо было выяснить, сохраняется ли число двойных (или тройных) связей неизменным в П_{ДВА} и в П_{ДВА+МА}. С этой целью методом хлорирования было определено количество двойных связей в исходном лаке этиноль и в полученных после реакции растворах П_{ДВА+МА}. Хлорирование П_{ДВА} и П_{ДВА+МА} выполняли в растворе толуола и в смешанном растворе толуола и хлороформа (табл. 2).

Таблица 2

Хлорирование П_{ДВА} и П_{ДВА+МА}*

Оп. №	Полимер	Растворители	Соотношение полимера и растворителя, г	Время, мин	Масса поглощенного хлора, г	Степень присоединения n, моль%
1	П _{ДВА}	толуол + СНСl ₃	2,8 : 2,2 : 10	120	4,55	178
2	П _{ДВА+МА} растворимый	толуол + СНСl ₃	2,8 : 2,2 : 10	130	4,27	169
3	П _{ДВА+МА} структурированный	толуол + СНСl ₃	2,8 : 2,2 : 10	120	4,25	167
4	П _{ДВА}	толуол	5,6 : 12	300	10,4	204
5	П _{ДВА+МА} структурированный	толуол	3,7 : 10	300	6,3	190

* Образец П_{ДВА+МА} – раствор полимера, полученный в оп. 14, табл. 1.

Из данных табл. 2 видно, что количества присоединенного хлора к П_{ДВА} и П_{ДВА+МА} довольно близки и отличаются примерно на 6,5–7% (оп. 1–3 и

4–5). Почти в одинаковом количестве поглощают хлор растворимый и структурированный $P_{\text{ДВА}+\text{МА}}$ (оп. 2 и 3). В толуоле поглощение хлора оказывается несколько больше, чем в хлороформе. Надо отметить, что количество поглощенного хлора оказывается эквимольным количеству ацетиленовых звеньев в полимере, то есть степень присоединения хлора практически равна числу тройных связей в $P_{\text{ДВА}}$ или $P_{\text{ДВА}+\text{МА}}$.

Обнаруженная в опытах (табл. 2) разница в поглощении хлора между $P_{\text{ДВА}}$ и $P_{\text{ДВА}+\text{МА}}$ очень близко совпадает с максимальной степенью присоединения МА к $P_{\text{ДВА}}$ 7–8 моль% (табл. 1) и, следовательно, с числом концевых винилацетиленовых групп – 7–8 на 100 звеньев полимера $P_{\text{ДВА}}$.

Таким образом, опыты по хлорированию $P_{\text{ДВА}}$ и $P_{\text{ДВА}+\text{МА}}$ подтверждают вывод о присоединении МА к $P_{\text{ДВА}}$ по концевым винилацетиленовым фрагментам последнего.

Выделенные из растворов и тщательно очищенные образцы $P_{\text{ДВА}+\text{МА}}$ испытывались также в качестве ионообменных материалов. Полученные результаты показывают, что из-за низкой степени присоединения МА полимер недостаточно активен. Высокую степень активности полимера можно было ожидать при реализации механизмов присоединения МА к тройным связям или пропаргильным α -СН-связям. Тогда степень присоединения могла бы достигать 100–200 моль%, а показатель P_e превышать 50 мг·экв/г. Однако опыты показывают, что ни радикальный механизм реакции присоединения, ни согласованный механизм реакции *енового синтеза* $P_{\text{ДВА}}$ с МА [3, 4, 8] в изученных условиях не реализуются.

Таким образом, при температурах 80–190⁰С в углеводородных и апротонных полярных растворителях в лаке этиноль МА присоединяется к $P_{\text{ДВА}}$ по концевым винилацетиленовым фрагментам молекулы, вероятно, по механизму реакции диенового синтеза.

Кафедра органической химии

Поступила 29.06.2010

ЛИТЕРАТУРА

1. Бадасян Е.Б., Рахманькова Т.Н. Основы технологии синтеза хлоропренового каучука. М.: Химия, 1971, с. 87.
2. Долгопольский И.М., Лабутин А.Л. и др. Лак этиноль. М.: Госхимиздат, 1963, сс. 12, 40–58.
3. Химические реакции полимеров (под ред. Е. Фетиса). Т. 2. М.: Мир, 1967, с. 183–193.
4. Могилевич М.М., Туров Б.С., Морозов Ю.Л., Уставщиков Б.Ф. Жидкие углеводородные каучуки. М.: Химия, 1983, с. 64–65.
5. Налбандян З.Т., Согомонян А.А., Лалаян Р.Г. и др. Журн. прикл. химии Армении, 1998, № 1, с. 5–8.
6. Берлин А.А., Асеева Р.М., Асеев Ю.Г. Высокомолек. соед., 1965, т. 7, № 12, с. 2057; 1963, т. 5, № 9, с.1354.
7. ГОСТ 20255.1 – 89. Иониты. Метод определения статической обменной емкости.
8. Химия алкенов (под ред. С. Патая). Л.: Химия, 1969, сс. 549, 650.

Լ. Ա. ԽԱՉԱՏՐՅԱՆ, Ս. Գ. ԴԱԶԱՐՅԱՆ, Զ. Գ. ԳՐԻԳՈՐՅԱՆ, Վ. Դ. ՏՈՆՈՅԱՆ,
Գ. Ս. ԳՐԻԳՈՐՅԱՆ, Ա. Յ. ՄԱԼԽԱՍՅԱՆ

ՄԱԼԵԻՆԱԹԹՎԻ ԱՆՀԻԴՐԻԴԻ ՄԻԱՑՈՒՄԸ ԷԹԻՆՈԼ ԼԱԶԵՆ

Ա մ փ ո փ ո մ

Ուսումնասիրված է մալեինաթթվի անհիդրիդի միացման ռեակցիան դիվինիլացետիլենի պոլիմերներին արդյունաբերության մեջ ստացվող իոնոլով կայունացված էթինոլ լաքում, $80-190^{\circ}\text{C}$ ջերմաստիճանային տիրույթում, անխաջրածնային և ապրոտոնային բևեռացված լուծիչներում: ԻԿ-սպեկտրոսկոպիայի, գազ-հեղուկային քրոմատոգրաֆիայի, կրկնակի կապերի և անհիդրիդային խմբերի քիմիական անալիզներով հաստատված է, որ մալեինաթթվի անհիդրիդի առավելագույն միացման աստիճանը $7 \text{ mol}\%$ է:

Ստացված արդյունքները ցույց են տալիս, որ մալեինաթթվի անհիդրիդը դիվինիլացետիլենի պոլիմերներին միանում է վինիլացետիլենի ծայրային հատվածներով, հավանաբար, դիենային սինթեզի ռեակցիայի մեխանիզմով:

L. A. KHACHATRYAN, S. G. GHAZARYAN, Z. G. GRIGORYAN, V. D. TONoyAN,
G. S. GRIGORYAN, A. Ts. MALKHASIAN

MALEIC ANHYDRIDE ADDITION TO LACQUER ETHINOL

Summary

The reaction of maleic anhydride addition to ionol-stabilized divinylacetylene polymers in a commercial lacquer ethynol product over a temperature range of $80-190^{\circ}\text{C}$ in hydrocarbon and aprotic polar solvents has been studied. By IR spectroscopy, gas-liquid chromatography methods and chemical analysis of polymer double bonds and anhydride groups has been shown that maximum degree of addition is about $7 \text{ mol}\%$. The obtained results have shown that maleic anhydride adds to divinylacetylene polymers at the end vinylacetylene groups of a molecule, probably by a diene synthesis reaction.