

678.6

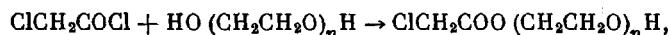
ПОЛИЭТИЛЕНГЛИКОЛИ И ИХ ПРОИЗВОДНЫЕ

Т. М. Мошкина, А. Н. Пудовик

В течение последних лет значительно возросло производство и использование полиалкиленгликолей благодаря все более широкому применению их в качестве поверхностноактивных, смазочных, пластифицирующих веществ в различных отраслях промышленности [1—3]. В частности, большой интерес проявляется к полиалкиленгликолям и их производным в производстве кинофотоматериалов, так как имеются многочисленные данные о возможности использования их в качестве химических сенсибилизаторов [4, 5], смачивателей, дубителей и пластификаторов [6].

Для указанных целей рекомендуются полиалкиленгликоли и их производные, полученные полимеризацией окисей алкиленов в присутствии щелочных катализаторов при повышенных температурах. Такие полимеры имеют обычно молекулярный вес, изменяющийся в пределах 300—400, и представляют собой смесь полимергомологов. Имеющиеся данные о зависимости тех или иных свойств полиалкиленгликолей от их среднего молекулярного веса далеко не всегда дают правильное представление о влиянии длины цепи на эти свойства.

В предыдущем сообщении нами был описан синтез индивидуальных полиэтиленгликолей иmono- и дифосфатов, полученных на их основе [7]. Продолжая эти исследования, мы в настоящей работе на основе индивидуальных полиэтиленгликолей синтезировали ряд их монохлорацетатов



где $n = 6, 14, 18, 42$.

Выделение и очистку монохлорацетатов полиэтиленгликолей проводили методом фракционированного осаждения с последующей перекристаллизацией (при -10°) из метилового спирта и высушиванием в вакууме над фосфорным ангидрилом. Индивидуальные монохлорацетаты полиэтиленгликолей с молекулярным весом от 700 и выше представляют собой вязелиноподобные продукты, растворяющиеся в воде и многих органических растворителях. Монохлорацетат гексаэтиленгликоля в воде растворяется не полностью (см. таблицу).

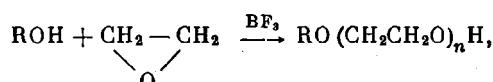
Получение индивидуальных монохлорацетатов полиэтиленгликолей с молекулярным весом выше 2000 представляет значительные трудности, так как растворимость их и другие свойства становятся очень близкими к свойствам исходных продуктов. Была измерена относительная вязкость разбавленных растворов монохлорацетатов полиэтиленгликолей в сухом диоксане и на основании полученных данных вычислены константы K_m и β в видоизмененном уравнении Штаудингера: $\eta_{\text{уд}}/c = K_m \cdot M + \beta$, $K_m = 0,64 \cdot 10^{-4}$, $\beta = 0,09$ (см. рис. 1).

Монохлорацетаты полиэтиленгликолей $\text{ClCH}_2\text{COO}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n\text{H}$

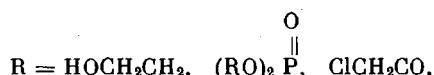
n	Внешний вид продукта	Выход, %	Содержание хлора, %		Приведенная вязкость, η_{sp}/c
			найдено	вычислено	
6*	Вязкая жидкость, неперегоняющаяся в высоком вакууме	44	15,90; 15,65	15,70	0,11
14	Очень вязкая жидкость	45	5,18; 5,17	4,82	0,13
18	Вазелинообразная масла	48	3,88; 3,97	3,89	0,15
42	Полутвердое вещество	43	1,45; 1,49	1,80	0,21

* Определено также n_D^{20} 1,4632; d_4^{20} 1,2030; найдено $M_R D$ 46,24, вычислено $M_R \bar{D}$ 45,79.

Испытание индивидуальных полиэтиленгликолей, их фосфатов и хлорацетатов в качестве химических сенсибилизаторов для фотографических эмульсий показало, что активность их постепенно возрастает с увеличением молекулярного веса и достигает максимума при молекулярном весе ≈ 1500 ; дальнейшее увеличение молекулярного веса уже не оказывает сколь либо существенного влияния на их активность. Так как индивидуальные полиэтиленгликоли и их производные являются весьма труднодоступными соединениями, то нам казалось возможным и целесообразным заменить их полимерами окиси этилена, имеющими наиболее близкое и узкое молекулярно-весовое распределение. Молекулярно-весовое распределение фракций в полимере может зависеть как от природы применяемых активаторов, так и от условий проведения процесса полимеризации. Нами была исследована полимеризация окиси этилена в присутствии этиленгликоля, диэтилового эфира фосфорной кислоты и монохлоруксусной кислоты. В качестве катализатора использовали эфират фтористого бора, обеспечивающий, в отличие от щелочных катализаторов, проведение реакции полимеризации при значительно более низких температурах и атмосферном давлении. Поглощение газообразной окиси этилена реакционной смесью, содержащей активатор и катализатор, начиналось обычно после непродолжительного индукционного периода и протекало весьма энергично. Скорость пропускания окиси этилена регулировали таким образом, чтобы температура реакционной смеси не поднималась выше 40—45°



где



Количество вступившей в реакцию окиси этилена контролировали в процессе реакции по привесу. Реакции проводили в течение 15—17 час. За это время на одну молекулу активатора поглощалось обычно до 100 молекул окиси этилена. Полимеры представляют собой воскообразную массу белого цвета. Они были фракционированы методом дробного осаждения из 2%-ных бензольных растворов при 20°. В качестве осадителя использовали эфир. Для более полного разделения полученные первона-

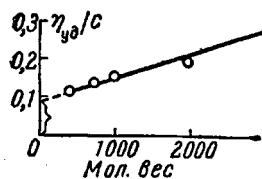


Рис. 1. Зависимость приведенной вязкости для ряда монохлорацетатов полиэтиленгликолей от молекулярного веса ($\beta = 0,09$)

чально 7—8 фракций подвергали повторному переосаждению, после чего сушили над фосфорным ангидридом при нагревании в вакууме до постоянного веса. Степень полидисперсности характеризовали весом фракций и величиной их среднего молекулярного веса. Молекулярные веса фракций определяли вискозиметрическим методом, применяя уравнение

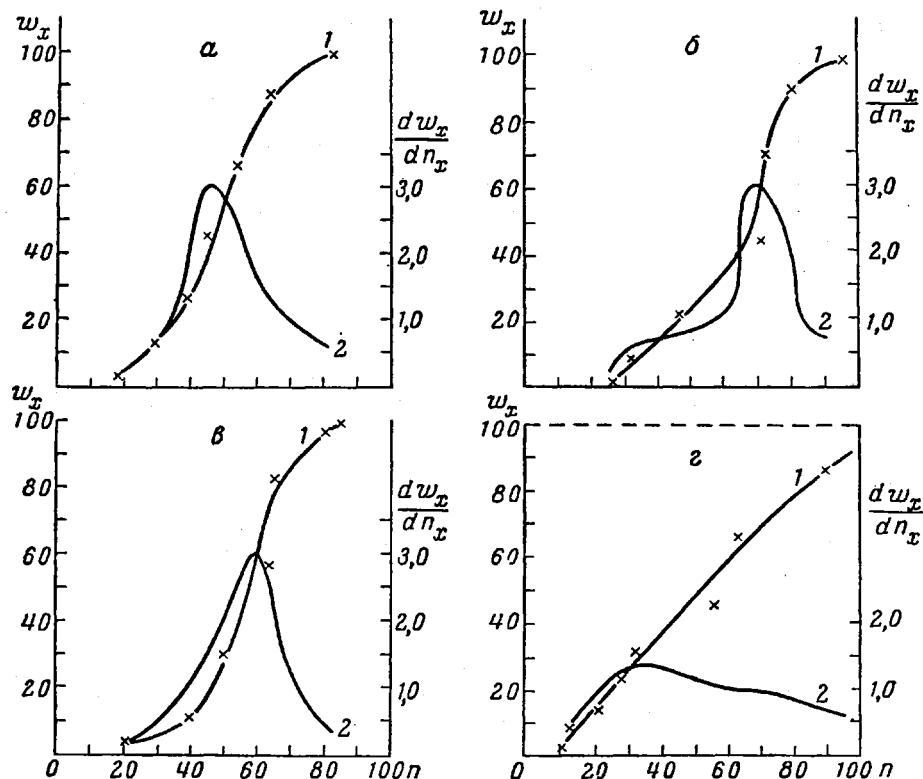


Рис. 2. Интегральная (1) и дифференциальная (2) кривые распределения полиэтиленгликоля (а), диэтилфосфатов полиэтиленгликоля (б),monoхлорацетатов полиэтиленгликоля (в), полученных в присутствии эфирата фтористого бора и полиэтиленгликоля, полученного в присутствии щелочного катализатора (д)

$\eta_{уд}/c = K_m \cdot M + \beta$ с использованием найденных нами констант K_m и β для рядов индивидуальных полиэтиленгликолов, их монохлорацетатов и фосфатов. Фракции с большим молекулярным весом представляют собой белые порошкообразные или воскоподобные вещества, с меньшим—вазелинообразные массы, окрашенные в слабо-желтый цвет.

Результаты фракционирования полимеров представлены на рис. 2, а, б и в виде интегральных и дифференциальных кривых распределения, построенных по методике, описанной в [9].

Для сравнения был подвергнут фракционированному осаждению образец полиэтиленгликоля, полученный полимеризацией окиси этилена в присутствии 2% едкого кали при 180—200°. Предварительно он был очищен от смолы хроматографированием на окиси алюминия, после чего разделен на восемь фракций описанным выше методом. Полученные результаты представлены на рис. 2, г.

Как видно из рисунков, для наиболее высокомолекулярных фракций во всех исследованных случаях коэффициент полимеризации не превышает 100. Введение в реакцию полимеризации больших количеств окиси этилена в присутствии эфирата фтористого бора не приводит к образованию более высокомолекулярных полимеров, что, вероятно, объясняется их деструкцией [10]. Полимеры, полученные полимеризацией окиси этилена

в присутствии едкого кали и фтористого бора, значительно различаются по молекулярно-весовому распределению; первый более полидисперсен, чем второй.

Основная масса полимера, полученного полимеризацией окиси этилена с этиленгликолем в присутствии фтористого бора, имеет коэффициент полимеризации 40—60, в присутствииmonoхлоруксусной кислоты — 50—70, а в присутствии диэтилового эфира фосфорной кислоты — 65—85. Различия в молекулярно-весовом распределении фракций обусловлены, по-видимому, различной реакционной способностью этиленгликоля, monoхлоруксусной кислоты и диэтилфосфата в первоначальном акте реакции с окисью этилена.

Полученные нами результаты могут представить определенный интерес при практическом использовании полимеров окиси этилена.

Экспериментальная часть

Синтез monoхлорацетатов полиэтиленгликолов. К полиэтиленгликолю, охлажденному до 0°, при перемешивании медленно прибавляли эквимолекулярное количество хлорангидрида monoхлоруксусной кислоты. В процессе реакции наблюдалось повышение температуры реакционной смеси до 18—20°. После добавления всего хлорангидрида перемешивание продолжали еще в течение 30—40 мин. при комнатной температуре. Хлористый водород отсасывали, создавая разрежение в реакционном сосуде при небольшом нагревании реакционной смеси.

Продукты реакции выделяли осаждением из бензольных растворов эфиром и очищали перекристаллизацией из метилового спирта при —16°. После продолжительного высушивания в вакуум-аксикаторе над фосфорным ангидридом (при комнатной температуре) monoхлорацетаты полиэтиленгликолов представляли собой очень вязкие жидкости или вазелинообразные массы, окрашенные в слабо-желтый цвет. Они хорошо растворялись в спирте, бензole, диоксане, четыреххлористом углероде, анизоле; хуже — в эфире. Характеристика monoхлорацетатов полиэтиленгликолов дана в таблице.

Полимеризация окиси этилена. В трехгорлую колбу, снабженную барботером для ввода окиси этилена, термометром, холодильником и мешалкой, загружали 0,08 моля этиленгликоля, 30 мл сухого бензола и 0,8·10⁻³ моля свежеприготовленного эфирата фтористого бора. Окись этилена пропускали со скоростью 100 пузырьков в минуту при 40—45°. Не вошедшая в реакцию окись этилена конденсировалась в змеевиковой ловушке, помещенной в лед с солью. О количестве вступившей в реакцию окиси этилена судили по увеличению веса исходной смеси. После охлаждения из реакционной смеси вакуумированием удаляли избыток окиси этилена, бензол и диоксан, который образуется во время реакции. Полимер был доведен до постоянного веса продолжительным высушиванием над фосфорным ангидридом.

Фракционирование полимеров проводили методом дробного осаждения по методике, описанной в [11]. Аналогично, при тех же молярных соотношениях, проводили опыты по полимеризации окиси этилена в присутствии monoхлоруксусной кислоты и диэтилфосфата.

Измерение вязкости. Измерение относительной вязкости проводили в вискозиметре Оствалльда с диаметром капилляра 0,6 мм. В качестве растворителя использовали тщательно очищенный диоксан. Измерение вязкости проводили в термостате при 20 ± 0,1°.

Выводы

1. Синтезированы некоторые представители индивидуальных monoхлорацетатов полиэтиленгликолов.

2. Получены полимеры окиси этилена полимеризацией окиси этилена под влиянием эфирата фтористого бора в присутствии этиленгликоля, диэтилового эфира фосфорной кислоты и хлоруксусной кислоты. Проведено фракционирование этих полимеров.

Казанский филиал
Научно-исследовательского
киноПОИнститута

Поступила в редакцию
17 I 1962

ЛИТЕРАТУРА

1. L. Raphael, Manufact. Chemist, 30, 320, 1959.
2. H. Phertlo, Chem. Prod., 22, 263, 1959.
3. W. Paist, F. Bergardinelli, РЖХим, 1959, 44249.

4. J. Chechak, J. Sagel, A. Smith, РЖХим, 1960, 19264.
5. K. Ralph, H. Blau, Chem. Abstrs, 42, 5786, 1948.
6. Milton Kirby, РЖХим, 1961, 8Л590.
7. А.Н. Пудовик, Т.М. Мoshкина, Ж. общ. химии, 32, 1671, 1962.
8. А.В. Борин, М.В. Мишакова, Т.М. Мoshкина, Л.Т. Шаймарданова, Ж. научн. и приклад. фотографии и кинематографии, 8, 211, 1963.
9. Г.Батцер, Введение в химию высокомолекулярных соединений, Изд. ин. лит., 1961.
10. G. T. Meggall, G. A. Latremouille, A. M. Eastham, Canad. J. Chem., 38, 1967, 1960.
11. И.П. Лосев, О.Я. Федотова, Практикум по химии высокомолекулярных соединений, Госхимиздат, М., 1959.

POLYETHYLENEGLYCOLS AND THEIR DERIVATIVES

T. M. Moshkina, A. N. Pudovik

Summary

Representatives of polyethyleneglycol-monochloroacetates have been synthesized. Ethylene oxide polymers have been prepared on polymerization of ethylene oxide by boron trifluoride etherate in the presence of ethylene glycol, diethyl phosphate and chloroacetic acid. The polymers have been fractionated.