ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ
Том VII 1965 № 9

УДК 678.674

ЭФИРЫ ПОЛИВИНИЛЕНГЛИКОЛЯ И АРОМАТИЧЕСКИХ КИСЛОТ*

М. Г. Краковяк, С. И. Кленин, С. С. Скороходов

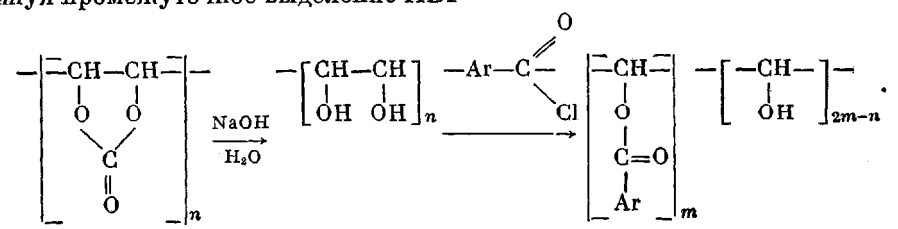
Поливиниленгликоль (ПВГ), называемый в литературе также политидроксиметиленом, в настоящее время может быть получен только гидролизом (предпочтительно в щелочной среде) или алкоголизом поливиниленкарбоната (ПВК) [1, 2]. Дальнейшая работа с ПВГ, в частности получение производных, очень затруднена его нерастворимостью в каких-либо органических растворителях. Единственной возможностью перевода ПВГ в раствор остается растворение его в крепких водных щелочах (20%). В этих условиях можно опасаться деструкции полимерной цепи, как это имеет место в щелочных растворах поливинилового спирта при повышенной температуре [3]. По сравнению с поливиниловым спиртом, ПВГ, как 1,2-гликоль, должен легче подвергаться окислительной деструкции [1].

Ответ на вопрос о том, происходит ли деструкция ПВГ, можно получать при сравнении степеней полимеризации исходного ПВК и какого-либо производного ПВГ, так как прямое исследование щелочных растворов ПВГ представляется затруднительным.

О производных ПВГ известно очень мало. Ранее сообщалось о получении ацетата, циннамата и фенилуретана низкомолекулярного ПВГ при проведении реакции в горячем растворе в диметилсульфоксиде (экспериментальная часть не описана) [5]. Шефджену и Филду удалось осуществить ацетилирование набухшего в мочевине высокомолекулярного ПВГ уксусным ангидридом [1]. Ряд низкозамещенных и не растворяющихся в обычных органических растворителях простых эфиров и ацеталей был получен Климовой с сотрудниками [6]. Исключение составляли бензиловый эфир ПВГ со степенью замещения 82,5% и бутираль ПВГ со степенью замещения 58%, обладавшие хорошей растворимостью.

Для синтеза растворимых производных ПВГ нами была избрана этерификация ПВГ хлорантидридами ароматических кислот по Шоттен-Бауману. Подобная реакция была недавно проведена Цуда на примере поливинилового спирта и хлорангидрида коричной кислоты [7].

В нашем случае, помимо быстрого протекания реакции, метод удобен еще и тем, что щелочной раствор ПВГ, полученный растворением ПВК в 20%-ном NaOH, можно использовать для реакции с хлорангидридами, минуя промежуточное выделение ПВГ



* 2-е сообщение из серии «1,2-замещенные карбоцепные полимеры».

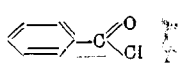
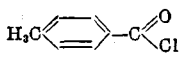
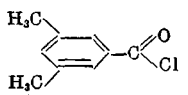
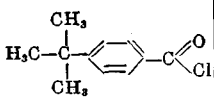
Однако тот факт, что частично ароилированный ПВГ теряет растворимость в водной щелочи и в то же время не переходит в органический слой, препятствует количественному протеканию реакции.

Описание типового синтеза*. 0,5 *г* ПВК (0,0058 *моля*) с характеристической вязкостью 3,4 (диметилформамид, 20°) [8] растворяли при перемешивании в 25 *мл* 20%-ного водного раствора NaOH. Затем при перемешивании и охлаждении реакционной колбы холодной водой добавляли раствор соответствующего хлорангидрида** (0,0348 *моля*) в 25 *мл* углеводородного растворителя (толуол, петролейный эфир). Через 5—15 мин. выпадал объемистый белый осадок, который отфильтровывали, тщательно промывали водой и спиртом (до отрицательной реакции по фенолфталеину и до исчезновения пятен при испарении фильтрата на часовом стекле). Высушенный полимер фракционировали, экстрагируя бензолом растворимую часть. Нерастворившуюся часть отделяли центрифугированием, а растворившийся полимер переосаждали в петролейный эфир.

Обсуждение результатов

Для проведения этой реакции были использованы хлорангидриды бензойной кислоты и ряда ее алкильных производных (см. таблицу). Выбор заместителей определялся стремлением получить растворимые производные.

Свойства ароматических сложных эфиров поливиниленгликоля

Хлорангидрид	Выход полимера, % от теоретического при 100%-ном замещении	Растворимость в бензоле	При фракционировании выделено, % от взятого на фракционирование полимера*	Элементарный анализ: вычислено для 100%-ного замещения	Элементарный анализ: найдено	Степень замещения, мол. %**	Т. пл., °С***	Характеристическая вязкость (диметилформамид, 20°)
	45	Выделить бензолорастворимую фракцию не удалось		C 71,63 H 4,51	67,55 5,13	61	Не плавится	—
	35,4	Растворима	40	C 72,99 H 5,40	70,15 5,72	68,6	210—220	0,62
		Нерастворима	27	C 72,99 H 5,40	62,16 6,20	29,1	Не плавится	
	58,4	Растворима	60	C 74,67 H 6,21	72,80 6,54	81,5	190—205	0,63
		Нерастворима	10	C 74,67 H 6,21	68,40 6,59	48	Не плавится	—
	44,5	Растворима	50	C 75,76 H 7,42	73,71 7,12	71,7	265—275	0,79
		Нерастворима	33	C 75,76 H 7,42	67,71 7,29	35	Не плавится	—

* Синтез проводили в полумикроколичествах; поэтому потери при обработке полимера относительно велики и выходы занижены. ** Содержание сложноэфирных групп вычисляли по содержанию углерода, определенному элементарным анализом. *** За температуру плавления принимали температуру, при которой полимер, запаянный в капилляре в атмосфере азота, становился прозрачным.

Строение полученных полимеров доказывалось данными элементарного анализа и сравнением их ИК-спектров с ИК-спектрами ПВК и ПВГ. На рисунке приведены ИК-спектры ПВК, ПВГ, полученного растворением ПВК в 20%-ном водном растворе NaOH, и полимера, полученного в типовых условиях с применением бензоилхлорида. Для ПВК характерно поглоще-

* В экспериментальной части принимала участие М. Н. Горская.

** Хлорангидриды были получены действием хлористого тионила на соответствующие кислоты.

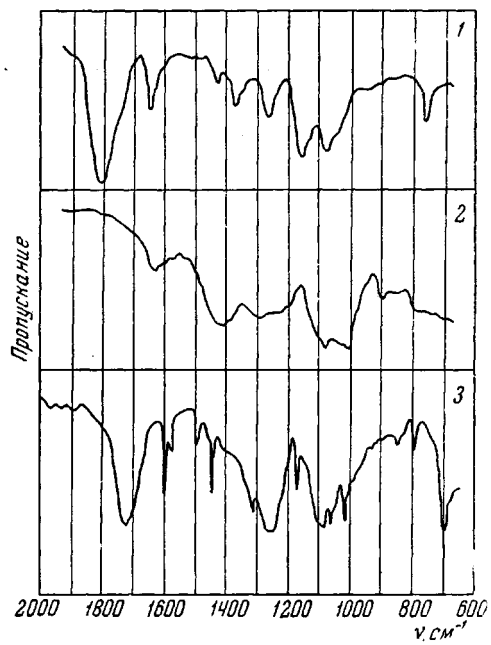
ние при 1820—1830 $см^{-1}$, обусловленное C=O-группой карбонатного цикла [9]. Эта полоса полностью исчезает у ПВГ. Наконец, у нового полимера появляются интенсивные полосы поглощения при 1730 $см^{-1}$ (C=O-группа ароматических сложных эфиров), при 1600 и 1500 $см^{-1}$ (C=O связи ароматического ядра), при 1260 $см^{-1}$ (валентные колебания C—O) и при 700 $см^{-1}$ (C=H связи ароматического ядра).

Полученные полимеры представляют собой белые порошки, частично растворимые в ароматических углеводородах. Бензолорастворимые фракции соответствующих полимеров отличаются более высокой степенью замещения и дают при нагревании до 190—275° (см. таблицу) прозрачные бесцветные расплавы.

Для решения вопроса, о том, сопровождается ли гидролиз ПВК с растворением образующегося ПВГ в 20%-ной водной NaOH деструкцией его основных цепей, мы сравнили молекулярные веса исходного ПВК и полученных производных ПВГ (на примере бензолорастворимой фракции эфира ПВГ и *n*-толуиловой кислоты), определенные по инварианту Флори — Манделькерна — Цветкова [10, 11]

$$\frac{\eta_0 N}{1-\bar{v}\rho_0} S_0 ([\eta]/M^2)^{1/3} = \frac{\eta_0 N}{RT} D_0 ([\eta] M)^{1/3} = 2{,}5 \cdot 10^6,$$

где S_0 и D_0 — константы седиментации и диффузии при бесконечном разбавлении, $[\eta]$ — характеристическая вязкость, $\bar{v}$ — удельный парциальный объем, ρ_0 и η_0 — плотность и вязкость растворителя, R — газовая постоянная, N — число Авогадро, T — абсолютная температура и M — молекулярный вес.



ИК-спектры поглощения (измерены на приборе DS-301, Япония):

1 — ПВК (спектр снят на пленке толщиной 10 μ, отлитой из ацетона); *2* — ПВГ (спектр снят в таблетке KBr); *3* — полимер, полученный из ПВГ и бензоилхлорида (спектр снят в таблетке KBr)

Молекулярный вес ПВК, рассчитанный по данным седиментации и вязкости в диметилформамиде ($S_0 = 4{,}07 \cdot 10^{-13}$; $[\eta] = 3{,}4$), оказался равным $M_{S\eta} = 158\,000$; тогда число атомов углерода в основной цепи составляет 3680.

Молекулярный вес эфира ПВГ и *n*-толуиловой кислоты, рассчитанный по данным диффузии и вязкости в бензоле ($D_0 = 2{,}8 \cdot 10^{-7}$, $[\eta] = 0{,}62$), составляет $M_{D\eta} = 283\,000$, что при степени замещения 0,686 соответствует 2550 атомам углерода в основной цепи. Так как анализ седиментационных диаграмм показал достаточно узкое молекулярновесовое распределение этих образцов, то с достаточной степенью точности можно считать $M_{S\eta} \approx M_{D\eta}$.

Полученные данные позволяют считать, что при гидролизе ПВК 20%-ной водной щелочью коэффициент полимеризации заметным образом не меняется, так как полученная разница в значениях n составляет всего $\sim 30\%$ и может быть отнесена за счет погрешностей при определениях элементарного состава и молекулярных весов полимеров.

Мы благодарны Е. И. Покровскому, Е. Ф. Федоровой и Г. В. Любимовой за снятие ИК-спектров.

Выводы

1. Впервые для синтеза производных поливиниленгликоля применена реакция Шоттен — Баумана.

2. Получен ряд эфиров ПВГ и ароматических кислот, определены степени замещения и исследованы некоторые их свойства (растворимость, температура плавления, ИК-спектры).

3. Показано, что растворимые в бензоле фракции соответствующих полимеров отличаются более высокой степенью замещения.

4. Сравнением молекулярных весов исходного ПВК и растворимой фракции эфира ПВГ и *п*-толуиловой кислоты установлено, что при гидролизе ПВК 20%-ной водной щелочью цепи полимера заметной деструкции не подвергаются.

Институт высокомолекулярных соединений АН СССР

Поступила в редакцию 17 X 1964

ЛИТЕРАТУРА

1. N. D. Field, J. R. Schaefgen, J. Polymer Sci., **58**, 533, 1962.
2. С. С. Скороходов, С. З. Левин, А. Л. Шапиро, Химич. волокна, **1963**, № 4, 1.
3. M. Shiraishi, M. Matsumoto, Makromolek. Chem., **63**, 227, 1963.
4. W. A. Waters, Mechanisms of Oxidation of Organic Compounds, London, 1964, p. 49.
5. C. C. Unruh, D. A. Smith, J. Organ. Chem., **23**, 625, 1958.
6. О. М. Климова, А. М. Курас, В. В. Степанов, Н. И. Харламова, Ж. прикл. химии, **37**, 1152, 1964.
7. M. Tsuda, Makromolek. Chem., **72**, 174, 183, 1964.
8. В. Д. Немировский, М. А. Павловская, В. В. Степанов, С. С. Скороходов, Высокомолек. соед., **7**, 1580, 1965.
9. A. Simon, G. Heintz, Chem. Ber., **95**, 2333, 1962.
10. P. Flory, Principles of Polymer Chemistry, New-York, 1953, p. 303.
11. В. Н. Цветков, С. И. Кленин, Докл. АН СССР, **88**, 49, 1953.

ESTERS OF POLYVINYLENEGLYCOL AND AROMATIC ACIDS

M. G. Krakovyak, S. I. Klenin, S. S. Skorokhodov

Summary

Polyvinylene glycol (PVG) esters have been synthesized by Schotten — Bauman reaction of an alkaline solution of (PVG) and a number of alkylbenzoyl chlorides and some properties of the products (degree of substitution, solubility, IR spectra, etc.) have been investigated. It has been shown by measuring the molecular weight of a soluble ester PVG that the polymerization coefficient of the original polyvinylenecarbonate does not undergo appreciable change on alkaline hydrolysis to PVG.