

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том VII

СОЕДИНЕНИЯ

№ 9

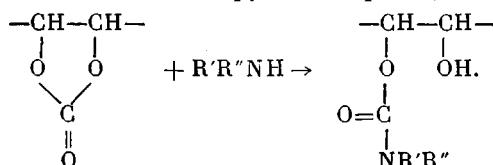
1965

УДК 541.64+678.664

СИНТЕЗ ПОЛИ- β -ОКСИВИНИЛ-Н-АЛКИЛ- И ПОЛИ- β -ОКСИВИНИЛ-Н,Н-ДИАЛКИЛКАРБАМАТОВ *

*В. Д. Немировский, М. А. Павловская, В. В. Степанов,
С. С. Скороходов*

Карбоцепные полимеры с заместителями у каждого углерода в основной цепи в большинстве случаев труднодоступны и вследствие этого мало изучены. Особый интерес представляют те из них, у которых заместитель — функциональная группа. Более других известен и сейчас доступен поливиниленкарбонат (ПВК), являющийся производным поливиниленгликоля (ПВГ) [1, 2]. В настоящем сообщении описан синтез высокомолекулярных полимеров с полиметиновой главной цепью и гидроксильными и N-алкилкарбаминовыми боковыми группами реакцией аминолиза ПВК:



Эти полимеры, являющиеся N-алкилкарбаминовыми эфирами ПВГ, мы предлагаем называть поли- β -оксивинил-N-алкилкарбаматами (ПОК), что правомерно в случае степеней замещения, близких к 100 %. Аминолиз этиленкарбоната [3], кинетика и механизм этой реакции [4] исследованы ранее. На применение этой реакции в цепях полимеров имеются указания только в патентной литературе, содержащей весьма скучные сведения как о способе проведения реакции, так и о получающихся продуктах [5].

Синтез высокомолекулярного ПВК проводили по известной методике с небольшими отклонениями [1, 6]. Многократная перегонка виниленкарбоната над NaBH_4 или LiAlH_4 (0,25 вес. %) позволила получить полимеры с $[\eta]$ до 11,0 д.л./г в диметилформамиде (ДМФ) при 30°. Чистота мономера для этой цели должна быть 99,99 % (определенена хроматографически). По нашим данным, образец с $[\eta]$ 5,8 д.л./г (в ДМФ при 25°) имеет молекулярный вес 500 000 по светорассеянию **.

Для проведения реакции аминолиза смешивали 5 %-ный раствор ПВК в ДМФ или диметилсульфоксида с избытком амина и оставляли при 20—65° на 2—4 суток. Температура и продолжительность реакции, а также

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

** Шеффжен и Филд [1] приводят для образцов ПВК с $[\eta] = 2,0$ молекулярный вес ~1 000 000, вычисляя его из уравнения Куна — Марка, в котором константы были определены из осмотических измерений для низкомолекулярного ПВК. По-видимому, в данном случае использование значений констант, определенных для низкомолекулярного ПВК, неправомерно.

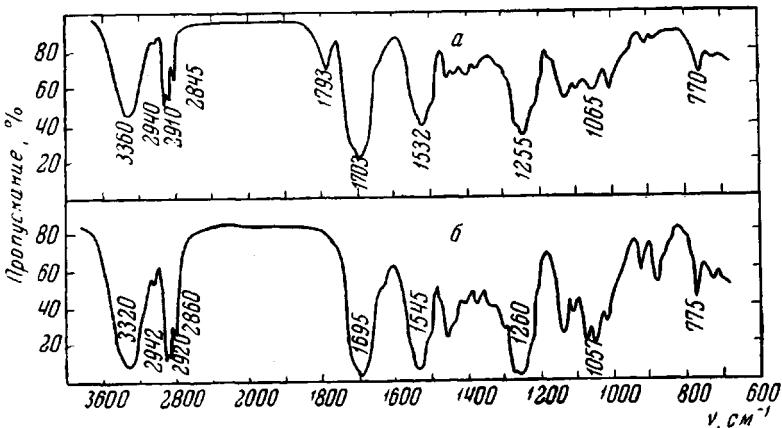
Синтез, свойства и ИК-спектры ПОК

исходный амин	Условия синтеза			Растворимость *			Свойства			ИК-спектр, ν, см⁻¹				
	температура, °C	время, часы	Выход, %	растворители	осадители	[η] (T, °C, растворитель)	N, %	вычислено	Степень замещения, %	связанные OH и NH	C=O	амид II	амид III	ОН деформированная
CH ₃ NH ₂	50	48	78,2	ДМС, пир.	Мер.	—	7,26	11,95	53,5	3430**	2945	1710	1540	1265
C ₂ H ₅ NH ₂	50	48	63,6	ДМФ, ДМС, пир.	Мет., эфир	—	9,65 9,69	10,68	86,8	3350	2967 2925 2870	1704	1532	1257
n-C ₄ H ₉ NH ₂	20	48	85,2	ДМФ, ДМС, мет., сп., укс. пир.	Вода	4,26 (30°, ДМФ)	8,24 8,57	8,79	92,0	3360	2940 2910 2845	1703	1532	1255
n-C ₆ H ₁₃ NH ₂	65	72	51,8	ДМФ, ДМС	»	—	7,53 7,56	7,48	100					1065
C ₆ H ₁₁ NH ₂	65	72	53,0	ДМФ	»	—	7,26 7,49	7,65	92,2					
n-C ₁₀ H ₂₁ NH ₂	65	72	39,1	ДМФ	Мет.	—	6,66 6,99	5,76	~100					
(CH ₃) ₂ NH	65	87	50	ДМФ, ДМС, хлф. вода, пир.	Ацетон	—	9,25 9,43	10,68	92,0	3400	2920 2860	1690	Нет	1061
HOCH ₂ CH ₂ NH ₂	40	48	67,4	ДМС, вода	Ацетон, эфир	1,5 (20°, вода)	7,18 7,32	9,51	65,6	3320	2925 2865	1703	1537	1264
														1075

* ДМС — диметилсульфоксид, мет. — метиловый спирт, сп. — этиловый спирт, пир. — пиридин, укс. — уксусная кислота, хлф. — хлороформ. ** Таблетка

степень замещения зависит от используемого амина. С первичными, низшими и неразветвленными аминами реакция протекает быстрее, чем со вторичными, высшими и разветвленными [4]. Нами синтезированы ПОК с высокой степенью замещения (по данным анализа на содержание азота) на основе первичных нормальных аминов $C_1 - C_{10}$, диметиламина, циклогексиламина и этианоламина. С диэтиламином и диэтаноламином реакция останавливается при степенях замещения ниже 50%. С аммиаком образуются нерастворимые, вероятно, спиртовые продукты.

Строение ПОК доказывалось сравнением их ИК-спектров со спектрами соответствующих модельных веществ — β -оксиэтил-N-алкилкарбаматов,



ИК-спектры поли- β -оксивинил-N-бутилкарбамата (а) и β -оксиэтил-N-бутилкарбамата (б)

полученных из соответствующих аминов и этиленкарбоната [3]. Отличия в ИК-спектрах ПОК и соответствующих моделей (см. рисунок) несущественны и сводятся к следующему: в спектрах моделей имеются полосы, отвечающие группировке $(\text{CH}_2)_2$, отсутствующей в полимерах; в спектрах полимеров имеется слабая полоса около 1800 см^{-1} , отвечающая остаточным звеньям винилиденкарбоната [7]. В ИК-спектрах поли- β -оксивинил-N-бутилкарбамата (N-бутил-ПОК) и β -оксиэтил-N-бутилкарбамата (см. рисунок, а и б и таблицу) имеются широкие интенсивные полосы в области 3300 см^{-1} , отвечающие валентным колебаниям HN - и OH -групп, связанных водородными связями. Колебаниям CH_3 - и CH_2 -групп в бутильном радикале отвечают полосы около 2940, 2920 и 2860 см^{-1} , колебаниям карбаматной C=O -группы — интенсивная полоса 1703 см^{-1} (амид I). Имеются полосы амид II и амид III соответственно около 1530 и 1260 см^{-1} . В ИК-спектрах поли- β -оксивинил-N,N-диметилкарбамата и соответствующей модели отсутствуют полосы амид II, отвечающие карбаматной NH -группе. В спектрах поли- β -оксивинил-N-(β -оксиэтил)карбамата и соответствующей модели имеются полосы амид II; полоса в области 3300 см^{-1} очень интенсивна, поскольку имеются одна NH - и две OH -группы на каждую молекулу (или звено полимера). Обращает на себя внимание то, что в ИК-спектрах модельных карбаматов, по сравнению с полимерами, эта полоса сильнее смещена в низкочастотную область, т. е., по-видимому, водородная связь в моделях прочнее, чем в полимерах. Полосы около 1060 см^{-1} отвечают деформационным колебаниям первичных OH -групп. Полосы около 770 см^{-1} , вероятно, следует отнести к скелетным C-C -колебаниям. Таким образом, строение ПОК можно считать установленным.

Подтверждение превращения ПВК в ПОК получено при элементарном анализе последних и исследовании их свойств, прежде всего растворимости. Растворимость ПОК зависит от заместителя при карбаматном атоме азота

а также от степени замещения. Наличие в этих полимерах большого числа гидроксильных групп придает им растворимость в низших спиртах, уксусной кислоте и иногда в воде (см. таблицу); растворимость, естественно, понижается с увеличением длины радикала, но из этого ряда выпадают ПОК с *N*-метильной и *N*-этильной группами, так как они получены со сравнительно низкой степенью замещения. Низкий выход некоторых ПОК производных низших аминов обусловлен не малой скоростью реакции аминолиза, а, по-видимому, потерями при переосаждении, поскольку не удалось подобрать идеальных осадителей. Большинство ПОК растворимы в ДМФ, диметилсульфоксиде и других полярных растворителях.

Степень замещения ПОК определяли по содержанию азота. В случае высших аминов содержание азота превышает вычисляемое для степени замещения 100 %, что объясняется трудностью освобождения полимеров от непрореагированного амина.

Исследование раствора *N*-бутил-ПОК в ДМФ на ультрацентрифуге показало, что молекулярновесовое распределение ПОК, по сравнению с исходным ПВК, не только не расширяется, но несколько сужается. Константы седиментации ПОК и исходного ПВК близки. Сужение пика можно отнести за счет удаления низкомолекулярных фракций при переосаждении. На основании этих данных можно считать, что аминолиз ПВК не сопровождается заметной деструкцией.

По рентгенографическим данным, ПОК являются аморфными. Из растворов могут быть сформованы прозрачные пленки. Пленка из *N*-бутил-ПОК (из раствора в метаноле) имеет, по термомеханическим данным, температуру стеклования (T_c) 163°, разрывную прочность 800 кГ/см², в частично ориентированном состоянии — 1600 кГ/см². Формование 15 %-ного метанольного раствора этого полимера в воду дает волокно прочностью ~ 10 разрывных километров. Поли-β-оксиэтил-*N*-(β-оксиэтил) карбамат имеет T_c 160° и разрывную прочность в частично ориентированном состоянии 500 кГ/см².

Представляет интерес определение регулярности раскрытия циклов в ПВК под действием аминов. По предварительным данным, полученным перидатным методом, в ПОК соотношение звеньев «голова к голове» (в данном случае пар одинаковых групп) и «голова к хвосту» близко к статистическому.

Экспериментальная часть *

Амины перед употреблением сушили над CaCl_2 и перегоняли над металлическим натрием (за исключением этаноламина). ДМФ перегоняли над гидридом кальция в неглубоком вакууме в атмосфере сухого азота [8]. Диметилсульфоксид перегоняли на эффективной вакуумной ректификационной колонке в атмосфере сухого азота, сушили над Al_2O_3 и повторяли ректификацию, отбирая среднюю фракцию.

Синтез ПОК, 5 %-ный раствор ПВК и ДМФ заливали в ампулу с 20—100 %-ным избытком амина и нагревали в термостате. Полимер осаждали, промывали многократно осадителем и сушили в вакууме до постоянного веса; полимер удерживает 1—2 % воды. Подробности см. в таблице.

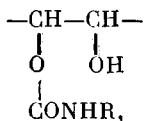
ИК-спектры снимали на приборы DS-301 (Япония). Полимеры приготавливали для съемки в виде пленок толщиной ~ 5 μ (кроме оговоренных случаев). Модельные вещества снимали в слое 2—3 μ между дисками КБг.

Выражаем благодарность Е. И. Покровскому, К. К. Калминьшу, Е. Ф. Федоровой и Г. В. Любимовой за участие в снятии ИК-спектров, М. И. Бессонову и Л. Лайусу за проведение термомеханических испытаний и С. И. Кленину за исследование на ультрацентрифуге.

* С участием А. А. Попова.

Выводы

1. Впервые синтезированы полимеры нового типа — поли- β -оксивинил-N-алкилкарбаматы:



где R = CH₃, C₂H₅, n-C₄H₉, n-C₆H₁₃, n-C₁₀H₂₁, β -оксиэтил, циклогексил и поли- β -оксивинил-N,N-диметилкарбамат.

2. Строение полимеров доказано сравнением их ИК-спектров со спектрами соответствующих модельных β -оксиэтил-N-алкилкарбаматов.

3. Исследованы некоторые термомеханические и физико-химические свойства полученных полимеров (температура стеклования, прочность пленок, седиментация, растворимость, вязкость растворов).

4. Показано, что полученные полимеры обладают пленкообразующими свойствами.

Институт высокомолекулярных
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
17 X 1964

ЛИТЕРАТУРА

1. N. D. Field, Y. R. Schaeffgen, J. Polymer Sci., **58**, 539, 1962.
2. С. С. Скорогодов, С. З. Левин, А. Л. Шапиро, Химич. волокна, 1963, № 4, 1.
3. R. Delaby et al., Compt. rend., **234**, 2374, 1952; англ. пат. 689705, 1963; Chem. Abstrs., **48**, 7055, 1954.
4. I. Tabushi, R. Oda, Nippon Kagaku Zush., **84**, 162, 1963.
5. Пат. США, 2930779, 1960; РЖХим, 4П234, 1962; пат. США 3069391, 1962; Chem. Abstrs., **58**, 8112, 1963.
6. Е. А. Глазунов и др., Х научн. конф. ИВС АН СССР. Тезисы докл., 1963, стр. 14.
7. A. Simon, G. Heintz, Chem. Ber., **95**, 2333, 1962.
8. A. B. Thomas, E. G. Rochow, J. Amer. Chem. Soc., **79**, 1843, 1957.

SYNTHESIS OF POLY- β -HYDROXYVINYL-N-ALKYL- AND POLY- β -HYDROXYVINYL-N,N-DIALKYLCARBAMATES

V. D. Nemirovskii, M. A. Pavlovskaia, V. V. Stepanov,
S. S. Skorokhodov

Summary

Poly- β -hydroxyvinyl-N-alkylcarbamates, wherein the alkyl radical is CH₃, C₂H₅, n-C₄H₉, n-C₆H₁₃, n-C₁₀H₂₁, cyclohexyl and β -hydroxyethyl, and poly- β -hydroxyvinyl-N, N-dimethylcarbamate have been synthesized by aminolysis of high molecular polyvinylene carbonate in dimethylformamide or dimethylsulfoxide solution. The IR spectra and some thermomechanical and physicochemical properties of the new polymers have been investigated.