ЛИТЕРАТУРА

1. R. B. Mesrobian, H. Mark, Paper, presented at the 122nd meeting of the American Chem. Soc., Atlantic City, N. Y., Sept. 1952; Tectile J., 23, 294, 1953.
2. D. J. Metz, R. B. Mesrobian, J. Polymer Sci., 16, 345, 1955.
3. J. A. Manson, L. H. Cragg, Canad. J. Chem., 36, 858, 1958.
4. G. Natta, E. Beati, F. Severini, J. Polymer Sci., 34, 685, 1959.
5. Г. С. Колесников, А. Е. Чучин, Б. И. Боев, Высокомолек. соед., 8, 327, 1966.
6. А. Е. Чучин, Г. С. Колесников, Высокомолек. соед., 8, 431, 1966.
7. Г. С. Колесников, А. Е. Чучин, Б. И. Боев, Высокомолек. соед., 8, 1085, 1966.
8. Г. С. Колесников, А. Е. Чучин, А. Я. Вайнер, Высокомолек. соед., А9, 2563, 1967.
9. А. Е. Чучин, Г. С. Колесников, Высокомолек соед., Б9, 554, 1967.

---

УДК 678.744:678.01:54

# ВВЕДЕНИЕ ХЛОРФОРМИАТНЫХ ГРУПП В НЕКОТОРЫЕ ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ ГИДРОКСИЛСОДЕРЖАЩИЕ СОЕДИНЕНИЯ

*Л. Н. Михотова, Л. М. Терман, Д. М. Яновский*

Получение на цепи макромолекул химически активных групп представляет интерес для модификации свойств высокомолекулярных соединений (ВМС) путем последующего проведения различных химических реакций с этими группами. Одним из примеров подобных превращений является разработанный нами способ введения в гидроксилсодержащие ВМС хлорформиатных групп. При прямом фосгенировании гидроксилсодержащих макромолекул не представляется возможным частичное замещение гидроксильных групп хлорформиатными [1].

В этой работе описан метод синтеза высокомолекулярных хлорформиатов, позволяющий регулировать количество вводимых хлорформиатных групп. В качестве исходных использовали следующие продукты.

Поливиниловый спирт (ПВС), мол. вес 26300.

Найдено, %: С 53,0; Н 8,9. Вычислено, %: С 54,5; Н 9,1.

Неполностью омыленный поливинилацетат (сольвар), мол. вес. 20400; содержание ацетатных групп 12,3%.

Найдено, %: С 53,4; Н 8,9. Вычислено, %: С 54,5; Н 8,8.

Метилцеллюлозу (МЦ); содержание метоксигрупп 27—30%, растворимость в воде 98—100%.

Алкоголяты этих соединений получали действием металлического натрия на растворы их в жидком аммиаке [2] в приборе, описанном в работе [3]. Полноту реакции алкоголиза контролировали количеством выделяющегося водорода. Алкоголят, полученный в виде суспензии в жидком аммиаке, освобождали от растворителя испарением его в токе сухого азота при перемешивании и заменяли его другим, инертным к действию фосгена, например, *н*-гептаном. Реакцию фосгенирования проводили в присутствии избытка жидкого фосгена при температуре от —10 до —20° в течение 6—10 час. После удаления фосгена и NaCl образцы анализировали на содержание хлорформиатных групп омылением спиртовой щелочью и последующим определением Cl по Фольгардту [4].

Результаты этих опытов приведены в таблице. Специальными опытами, в которых фосгенированию подвергали соединения, предварительно не обработанные натрием, было показано, что в условиях эксперимента замещение гидроксильных групп хлорформиатными не происходит.

Из таблицы видно, что количество гидроксильных групп, замещенных хлорформиатными, можно варьировать количеством вводимого в реакцию натрия. При получении производных ПВС и «сольвара» обнаруживаемое в продукте реакции количество хлорформиатных групп находится в хорошем соответствии с рассчитанным. При фосгенировании МЦ выход хлорформиата значительно ниже. Следует отметить, что введение в полимер

**Замещение гидроксильных групп хлорформиатными**

| Исходные продукты реакции | Na, г/1 г вещества | Содержание Cl в продуктах реакции, % | Количество групп OH, замещенных на хлорформиатные группы, % | |
|---|---|---|---|---|
| | | | вычислено | найдено |
| ПВС | 0,2098 | 21,7 | 47,4 | 51 |
| То же | 0,1259 | 12,3 | 28,5 | 23 |
| » » | 0,1125 | 10,0 | 25,5 | 18 |
| » » | 0,0500 | 5,3 | 11,4 | 9 |
| Сольвар | 0,1566 | 15,9 | 29,8 | 29 |
| То же | 0,0894 | 11,4 | 17,1 | 19 |
| МЦ | 0,1530 | 7,8 | 39,0 | 15 |

хлорформиатных групп приводит к ухудшению растворимости соединений и стабильности их при хранении. Хлорформиаты ПВС быстро изменяют цвет от белого до коричнево-фиолетового и теряют растворимость даже при температуре от 0 до —20°. Хлорформиаты на основе «сольвара» и МЦ значительно более стабильны. Они сохранялись без изменения в течение нескольких недель при комнатной температуре. Наблюдаемые изменения свойств синтезированных хлорформиатов объясняются, по-видимому, легкостью образования пространственных структур за счет взаимодействия хлорформиатных и гидроксильных групп макромолекул.

## Выводы

Предложен способ частичного замещения гидроксильных групп хлорформиатными в высокомолекулярных гидроксилсодержащих соединениях.

Лаборатория стабилизации полимеров
АН СССР

Поступила в редакцию
1 IV 1967

ЛИТЕРАТУРА

1. D. G. Bush, L. J. Kunzelsauer, S. H. Merrill, Analyt. Chem., 35, 1250, 1963.
2. С. Н. Ушаков, Поливиниловый спирт и его производные, т. 1, Изд-во АН СССР, 1950, стр. 295.
3. П. П. Шорыгин, Н. Н. Макарова-Землянская, Ж. общ. химии, 7, 283, 1937.
4. Р. Шрайнер, Р. Фьюсон, Систематический, качественный анализ органических соединений, Изд-во иностр. лит., 1950.