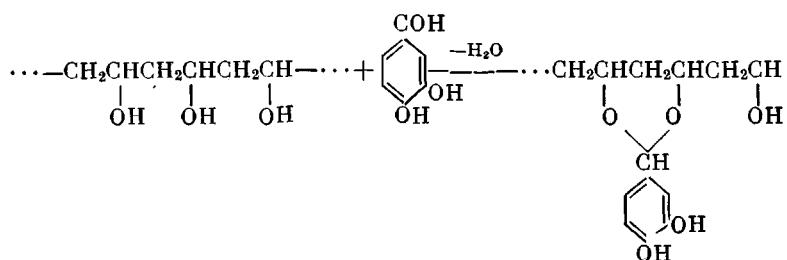


**О СИНТЕЗЕ ВОДОРАСТВОРИМЫХ
ПОЛИВИНИЛ-3,4-ДИОКСИБЕНЗАЛЕЙ И ПОЛИВИНИЛ-
3,5-ДИТРЕТИЧНОБУТИЛ-4-ОКСИБЕНЗАЛЕЙ**

**С. Н. Ушаков, В. А. Кропачев, Е. М. Лаврентьев,
К. С. Подгорская**

В последнее время синтез водорастворимых полимеров привлекает все большее внимание [1, 2]. Нами были синтезированы водорастворимые поливинилсалицилали [3] и поливинилгаллали [4]. В целях расширения ассортимента водорастворимых полимеров нами изучены реакции в цепях полимеров, приводящие к синтезу поливинил-3,4-диоксибензала и поливинил-3,5-дитретичнобутил-4-оксибензала.

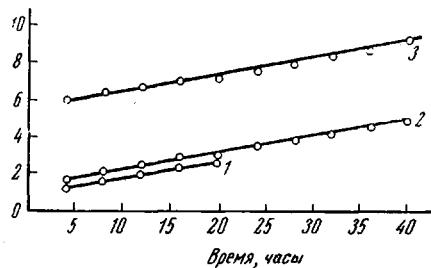
Водорастворимые поливинил-3,4-диоксибензали получены ацеталированием поливинилового спирта (ПВС) 3,4-диоксибензальдегидом (ДОБА) по реакции:



Реакцию ацеталирования проводили при различных соотношениях ПВС и альдегида. Для ацеталирования был взят ПВС с вязкостью исходного поливинилацетата 20 *спуз* и ДОБА с т. пл. 156°. Так как ДОБА в воде не растворяется, то вначале растворяли его в этиловом спирте, а затем добавляли к раствору ПВС при комнатной температуре при перемешивании. По окончании реакции ацеталирования поливинилацеталь осаждали из реакционной смеси ацетоном, отфильтровывали и сушили в вакууме при комнатной температуре. В высушенном поливинил-3,4-диоксибензали определяли содержание альдегида и свободных гидроксильных групп. (Альдегид определяли гидролизом поливинилацетала при нагревании с 20%-ной серной кислотой, последующей отгонкой альдегида с водяным паром и определением альдегида в дистилляте по гидроксиламиновому методу. Гидроксильные группы определяли методом фталирования в растворе в пиридине.) Результаты опытов по ацеталированию ПВС 3,4-диоксибензальдегидом приведены в табл. 1.

Как видно из данных табл. 1, при уменьшении pH с 2 до 1,5 и при меньшей продолжительности реакции содержание ацетальных звеньев в цепочке полимера увеличивается.

С целью определения скорости ацеталирования были проведены синтезы при мольных соотношениях ПВС : ДОБА 100 : 3, 100 : 5 и 100 : 10.



Ацеталирование ПВС при различных мольных соотношениях ПВС : ДОБА:
1 — 100 : 3, 2 — 100 : 5, 3 — 100 : 10
По оси ординат поливинилацеталь, мол. %

Таблица 1

Ацеталирование поливинилового спирта ДОБА при 70—75°

Мольное соотношение ПВС : ДОБА	рН реакционной среды	Продолжительность реакции, часы	Выход поливинилацетата, % от теории	Анализ ацетала *, %		Состав поливинил-3,4-диоксибензала, мол. %	
				содержание альдегида	ОН-групп	поливинилацеталь	ПВС
100 : 3	2	20	89,56	2,99	33,81	1,08	98,95
100 : 5	2	20	86,62	8,07	28,61	3,35	96,66
100 : 10	2	20	77,26	9,80	26,46	4,35	96,61
100 : 3	1,5	10	94,38	6,72	27,89	2,89	97,13
100 : 5	1,5	10	87,14	9,65	29,72	3,84	96,22
100 : 7	1,5	10	77,21	11,09	25,60	5,06	94,95
100 : 10	1,5	10	79,60	14,34	25,64	6,44	93,56

* Среднее из двух определений.

Таблица 2

Скорость ацеталирования ПВС при различном содержании ДОБА

Время взятия пробы, часы	Мольное соотношение ПВС : ДОБА					
	100 : 3		100 : 5		100 : 10	
	поливинил-ацеталь	ПВС	поливинил-ацеталь	ПВС	поливинил-ацеталь	ПВС
4	1,34	98,71	1,95	98,10	6,15	93,85
8	1,97	98,00	2,45	97,55	6,55	93,50
12	2,21	97,78	2,68	97,37	6,73	93,30
16	2,53	97,48	2,91	97,11	7,01	93,01
20	2,64	97,32	3,13	96,87	7,25	92,76
24	—	—	3,64	96,36	7,66	92,34
28	—	—	3,86	96,14	7,99	92,01
32	—	—	4,20	95,80	8,44	92,53
36	—	—	4,56	95,44	8,64	91,42
40	—	—	4,98	95,02	9,39	90,58

Ацеталирование проводили при рН 2 и 60—65°. Результаты опытов приведены в табл. 2 и на рисунке *.

При соотношении 100 : 3 выход составлял 88,77% от теории, при 100 : 5—81,52% и при 100 : 10—77,90%.

Как видно из данных табл. 2, при ацеталировании ПВС 3,4-диоксибензальдегидом в указанных условиях практически весь взятый альдегид вступает в реакцию ацеталирования.

Ранее была установлена возможность ингибиции химических реакций, протекающих по свободнорадикальному механизму, при введении в сферу реакции полимерных ингибиторов [5, 6]. В целях проверки ингибирующего действия поливинил-3,4-диоксибензала была проведена полимеризация винилпирролидона (ВП) в водной среде в присутствии перекиси водорода и аммиака. В аналогичных условиях проводилась полимеризация ВП с 1% ДОБА и с поливинил-3,4-диоксибензалем из расчета содержания в нем 1% альдегида от веса ВП. Данные опытов приведены в табл. 3.

* Кинетику реакции ацеталирования в начальный период (от 0 до 4 час.) в данной работе не исследовали.

Таблица 3

Ингибирующее действие поливинил-3,4-диоксибензаль на полимеризацию винилпирролидона

Взято в реакцию						Температура реакции, °C	Продолжительность реакции, мин.	Получено поливинилпирролидона, г	Выход поли-ВП, % от взятого количества ВП
ВП, г	H ₂ O, мл	ДОБА, г	поливинил-3,4-диоксибензаль, г	30%-ная H ₂ O ₂ , мл	25%-ный NH ₃ , мл				
30,0	60,0	—	—	0,2	0,6	50—55	180	27,74	92,47
30,0	60,0	0,3	—	0,2	0,6	50—54	225	3,7 *	12,21
30,0	60,0	—	1,6	0,2	0,6	54—56	205	5,7 *	18,04

* Смолообразный остаток коричневого цвета после отгонки H₂O и ВП в вакууме.

Таблица 4

Ацетилирование поливинилового спирта ДБОБА в диметилформамиде *

Мольное соотношение ПВС : ДБОБА	Выход поливинилацетала, % от теории	Анализ ПВ-ацетала, %		Состав поливинил-3,5-дигидро-4-оксибензала, мол. %	
		содержание альдегида **	ОН-групп **	поливинилацеталь	ПВС
100 : 3	88,59	8,47	28,57	2,10	97,94
100 : 5	85,89	10,00	24,96	2,83	97,23
100 : 7	75,22	11,10	26,68	2,76	97,26
100 : 10	71,13	11,33	27,42	2,91	97,11

* Условия опыта: pH 3, 130—135°, 15 час. ** Среднее из двух определений.

Таблица 5

Ацетилирование поливинилового спирта ДБОБА в спирто-водном растворе *

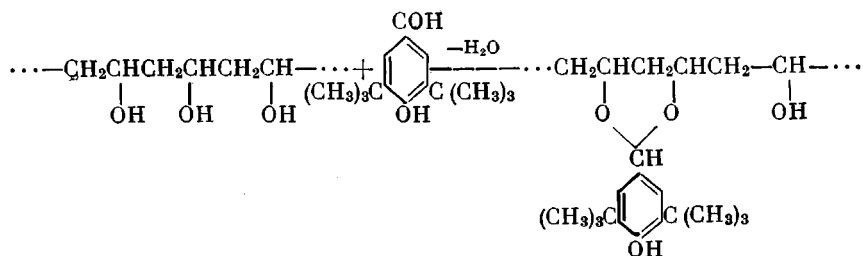
Мольное соотношение ПВС : ДБОБА	Выход поливинилацетала, % от теории	Анализ поливинил-ацетала, %		Состав поливинил-3,5-дигидро-4-оксибензала, мол. %	
		содержание ** альдегида	ОН-групп **	поливинил-ацеталь	ПВС
100 : 3	83,61	8,56	29,79	2,04	98,00
100 : 5	78,87	10,84	30,79	2,72	97,32
100 : 7	74,51	10,90	27,91	2,93	97,12
100 : 10	75,01	10,96	23,12	3,32	96,66

* Условия реакции: pH 1,5, 75—80°, 45 час. ** Среднее из двух определений.

Из табл. 3 видно, что поливинил-3,4-диоксибензаль ингибирует полимеризацию ВП.

Водорастворимые поливинил-3,5-дигидро-4-оксибензали получали ацетилированием ПВС 3,5-дигидро-4-оксибензальдегидом (ДБОБА) по реакции. (ДБОБА — мол. вес. 234; т. пл. 184°, растворяется

в этиловом спирте, ацетоне, уксусной кислоте; не растворяется в воде.)



Ввиду того, что ДБОБА не растворяется в воде, а растворяется при нагревании в спирто-водной смеси и в диметилформамиде, реакцию ацеталирования проводили в указанных растворителях. Результаты ацеталирования ПВС приводятся в табл. 4 и 5.

Как видно из табл. 4 и 5, замещение ацетальными группами очень небольшое (2—3 моль. %), что, по-видимому, объясняется наличием в альдегиде сильных ориентантов, уменьшающих скорость реакции ацеталирования ПВС.

Для проверки ингибирующего действия поливинил-3,5-дитрет.бутил-4-оксибензала были проведены полимеризация ВП в водной среде в присутствии перекиси водорода и аммиака, ВП в присутствии 1% альдегида и ВП в присутствии полученного поливинил-3,5-дитрет.бутил-4-оксибензала из расчета содержания в нем 1% альдегида от веса ВП. Реакцию проводили в течение 9 час. при 50—55°. ВП в условиях реакции полностью заполимеризовался, в то время как при полимеризации в присутствии 1% альдегида при перегонке в вакууме отогналась вода и 66,7% ПВ и при полимеризации в присутствии поливинил-3,5-дитрет.бутил-4-оксибензала отогналось 42,2% ВП от взятого количества.

Выходы

- Методом ацеталирования в водной среде получены растворимые в воде ацетали поливинилового спирта и 3,4-диоксибензальдегида с содержанием до 9 мол. % звеньев ацетала.
- На примере винилпирролидона показано, что водорастворимые поливинил-3,4-диоксибензали являются полимерными ингибиторами радикальной полимеризации.
- Водорастворимые поливинил-3,5-дитрет.бутил-4-оксибензали с содержанием 3 мол. % звеньев ацетала получены ацеталированием поливинилового спирта в диметилформамиде и спирто-водном растворе.

Институт высокомолекулярных соединений
АН СССР

Поступила в редакцию
23 VIII 1967

ЛИТЕРАТУРА

- С. Н. Ушаков, Поливиниловый спирт и его производные, Изд-во АН СССР, 1960.
- С. Н. Ушаков, Синтетические полимеры лекарственного назначения, Медгиз, 1962.
- С. Н. Ушаков, Е. М. Лаврентьев, Л. И. Петрова, Сб. Химические свойства и модификация полимеров, изд-во «Наука», 1964, стр. 232.
- С. Н. Ушаков, В. А. Кропачев, Е. М. Лаврентьева, К. С. Подгорская, Т. Е. Семенова, Высокомолек. соед., 8, 1514, 1966.
- С. Н. Ушаков, О. М. Климова, О. С. Карчмарчик, Э. М. Смульская, Докл. АН СССР, 143, 231, 1962.
- С. Н. Ушаков, Е. М. Лаврентьева, Л. И. Петрова, Авт. свид. 167304, 1965, Бюлл. изобретений, 1965, № 1, 38.