

**СИНТЕЗ ПРОСТЫХ ЭФИРОВ ПОЛИВИНИЛЕНГЛИКОЛЯ  
И СОПОЛИМЕРОВ ВИНИЛЕНГЛИКОЛЯ И ВИНИЛОВОГО СПИРТА**

***М. В. Волкова, О. М. Климова***

Ранее нами было сообщено [1] о получении ряда простых эфиров сополимеров винилового спирта (ВС) и виниленгликоля (ВГ), а также поливиниленгликоля (ПВГ). В литературе до настоящего времени имеется весьма ограниченное число сведений о влиянии гидроксильных групп, находящихся в  $\alpha$ -положении, на ход реакции полимераналогичных превращений [2, 3].

Цель настоящей работы — исследование кинетических зависимостей образования простых эфиров поливинилового спирта (ПВС), сополимеров ВС и ВГ, проходящих в среде сухого пиридина и в среде пиридин — 20%-ный водный раствор NaOH.

Во всех опытах использовали 8-кратные по отношению к полимеру избытки эфиризующих агентов. Щелочь вводили в количествах эквимолекулярных по отношению к алкил(арил)галогенидам.

В качестве исходных полимеров были взяты: ПВС, содержащий 1 мол.% гликолевых групп, сополимеры ВС и ВГ, содержащие 15 и 22 мол.% гликолевых групп и получаемые омылением соответствующих сополимеров виниленкарбоната (ВК) с винилацетатом (ВА) [4], непосредственно сам сополимер ВК с ВА, ПВГ, а также поливиниленкарбонат (ПВК). При проведении реакции в присутствии щелочи в качестве исходного полимера брали сополимер ВК с ВА, превращение которого в сополимер ВС и ВГ происходит параллельно процессу эфиризации. При этом весь процесс протекает гомогенно.

Было установлено, что значительное влияние на степень эфиризации оказывает порядок введения реагентов: при введении в реакцию сначала алкил(арил)галогенида, а затем щелочи получаются эфиры с более высокими степенями замещения, чем при введении реагентов в обратном порядке. Это может быть объяснено лучшей гомогенизацией среды в первом случае. Данные для расчета констант скоростей ( $k$ ) процессов эфиризации были получены при проведении реакций при  $60 \pm 0,1^\circ$ . Содержание эфирных групп в полимерах рассчитывали на основании данных элементарного анализа и результатов определения их по методу Прегля [5].

Энергии активации ( $E_a$ ) процессов были определены исходя из констант скоростей реакции измеренных при трех температурах. На основании этих данных были также рассчитаны энтропии активации реакций эфиризации. Результаты опытов представлены в табл. 1 и 2.

Данные, приведенные в табл. 1 и 2, показывают, что введение в реакцию водного раствора щелочи, т. е. увеличение полярности среды, приводит к некоторому снижению  $E_a$  и увеличению  $k$  процесса эфиризации. Однако порядок величин констант скоростей остается неизменным.

Наличие в цепи полимера 15 мол.% звеньев ВГ приводит (при протекании реакции в среде сухого пиридина) к увеличению  $k$  реакции эфиризации в несколько раз. Особенno это увеличение характерно для аллилового и бензилового эфиров. Причиной этому может быть изменение конформации цепи полимера и уменьшение доли внутримолекулярных водородных связей, образуемых гидроксильными группами ВС [6].

Дальнейшее повышение содержания гликолевых групп до 22 мол.% не оказывает существенного влияния на изменение реакций эфиризации (по сравнению с соответствующими величинами для сополимера ВС и ВГ, содержащего 15 мол.% гликолевых групп).

Таблица 1

Влияние природы алкилирующих агентов на процесс эфиризации ПВС и сополимеров ВС и ВГ в среде пиридинина при 60°

Реагент	ПВС			Сополимер-1 *			Сополимер-2 *		
	$k \cdot 10^{-4}$ , сек <sup>-1</sup>	$E_a$ , ккал/моль	$\Delta S^\ddagger$ , энтр. ед.	$k \cdot 10^{-4}$ , сек <sup>-1</sup>	$E_a$ , ккал/моль	$\Delta S^\ddagger$ , энтр. ед.	$k \cdot 10^{-4}$ , сек <sup>-1</sup>	$E_a$ , ккал/моль	$\Delta S^\ddagger$ , энтр. ед.
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> Br	1,8	10,1	-38,8	7,9	11,3	-39,2	8,5	11,2	-39,4
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{CH}-\text{Br} \end{array}$	1,4	15,4	-32,3	5,7	13,8	-36,8	6,4	14,9	-31,9
CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> Br	1,5	8,2	-51,6	6,7	5,7	-55,8	7,6	4,88	-55,6
CH <sub>2</sub> =CH-CH <sub>2</sub> Br	2,05	11,4	-41,6	10,5	8,8	-39,0	12,1	6,93	-53,7
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>2</sub> Cl	0,24	14,9	-35,4	4,6	11,9	-43,2	5,02	8,9	-44,7

\* Сополимер-1 содержит 15 мол. % гликоловых групп; сополимер-2 - 22 мол. %.

Таблица 2

Влияние природы алкилирующих агентов на процесс эфиризации ПВС и сополимера ВС и ВГ при 60°

Реагент	ПВС			Сополимер					
	пиридин - 20%-ный водный раствор NaOH			ацетон - 20%-ный водный раствор NaOH					
$k \cdot 10^{-4}$ , сек <sup>-1</sup>	$E_a$ , ккал/моль	$\Delta S^\ddagger$ , энтр. ед.	$k \cdot 10^{-4}$ , сек <sup>-1</sup>	$E_a$ , ккал/моль	$\Delta S^\ddagger$ , энтр. ед.	$k \cdot 10^{-4}$ , сек <sup>-1</sup>	$E_a$ , ккал/моль	$\Delta S^\ddagger$ , энтр. ед.	
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> Br	8,45	8,7	-45,5	9,9	6,7	-52,5	5,0	8,0	-52,1
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{CH}-\text{Br} \end{array}$	6,31	14,2	-33,8	6,7	10,6	-33,9	4,2	13,7	-35,6
CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> Br	10,5	6,0	-52,1	12,1	4,4	-55,2	4,17	9,2	-46,5
CH <sub>2</sub> =CH-CH <sub>2</sub> Br	15,8	8,9	-42,0	25,0	14,5	-32,1	11,4	17,3	-21,1
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>2</sub> Cl	6,7	15,5	-34,2	9,9	7,1	-47,4	9,4	11,7	-43,8

Применение в качестве растворителя ацетона вместо пиридинина (образующего комплексы как с гидроксильными группами полимера, так и с алкил (арил)галогенидами) в присутствии щелочи приводит к снижению скорости реакции, особенно заметному в случае образования аллилового эфира.

Сопоставление величин  $E_a$  реакций эфиризации, протекающих в средах с различной полярностью, показывает, что  $E_a$  является наибольшей в том случае, когда образование эфира встречает наибольшие пространственные затруднения (изопропиловый и бензиловый эфиры).

В случае эфиризации сополимеров ВС и ВГ влияние пространственно-го фактора на величину  $E_a$  становится менее заметным. Введение в реакционную смесь щелочи во всех случаях, кроме образования аллилового эфира, понижает  $E_a$ . Увеличение  $k$  и  $E_a$  (в случае образования аллиловых эфиров), наблюдаемое как в среде пиридин - NaOH, так и в среде ацетон - NaOH, может быть связано с изменением в этих условиях механизма реакции образования эфира алкильными радикалами, обладающими высокими положительными индуктивными эффектами (+I). Однако это предположение требует дальнейших исследований.

Поскольку ПВГ не растворим и не набухает в пиридине даже при длительном нагревании, исследование процесса его эфиризации проводи-

Таблица 3

Влияние природы алкилирующего агента на процесс эфиризации ПВГ при 60°С

Реагент	ПВГ + 20%-ный водный раствор NaOH			Раствор ПВГ в пиридине + 20%-ный водный раствор NaOH		
	$k \cdot 10^{-4}$ , сек <sup>-1</sup>	$E_a$ , ккал/моль	$\Delta S^\ddagger$ , энтр, ед.	$k \cdot 10^{-4}$ , сек <sup>-1</sup>	$E_a$ , ккал/моль	$\Delta S^\ddagger$ , энтр, ед.
$C_2H_5Br$	9,1	10,94	-40,1	13,7	5,3	-56,0
$CH_3$   $CH_3$ —CHBr	7,9	14,2	-31,0	9,9	9,0	-45,8
$CH_3(CH_2)_3Br$	9,4	4,5	-58,5	10,2	5,3	-56,2
$CH_2=CH-CH_2Br$	14,4	5,64	-45,2	23,1	10,8	-33,2
$C_6H_5CH_2Cl$	7,2	8,1	-48,8	15,3	6,3	-52,6

лось в следующих условиях: а) взаимодействием ПВГ, растворенного в 20%-ном водном растворе NaOH, с алкил(арил)галогенидом в отсутствие пиридинина; б) растворением ПВГ в пиридине с последующим введением эфирирующего агента и щелочи. При этих условиях реакция протекает гомогенно. Данные опытов приведены в табл. 3.

Как видно из табл. 3, наибольшая скорость реакции наблюдается в случае протекания эфиризации в среде, содержащей пиридин и щелочь, причем значения  $k$  имеют тот же порядок, что и при получении эфиров сополимеров ВС и ВГ. Это позволяет сделать заключение о том, что в случае проведения реакции в гомогенных условиях реакционная способность OH-групп, находящихся в  $\alpha$ -положении, существенно не отличается от соответствующей активности OH-групп в  $\beta$ -положении.

### Выводы

1. Получены кинетические данные, характеризующие процесс образования простых эфиров полимеров, содержащих различное количество OH-групп, находящихся в  $\alpha$ -положении.

2. Показано, что при условии проведения процесса эфиризации в гомогенных условиях реакционная способность OH-групп полимера, находящихся в  $\alpha$ - и  $\beta$ -положениях, существенно не различается.

Ленинградский технологический  
институт им. Ленсовета

Поступила в редакцию  
13 XII 1968

### ЛИТЕРАТУРА

- М. В. Волкова, О. М. Климова, Высокомолек. соед., Б11, 95, 1969.
- Л. В. Кузьмина, О. М. Климова. Ж. прикл. химии, 41, 1625, 1968.
- Л. В. Кузьмина, Т. В. Крейцер, О. М. Климова, Высокомолек. соед., Б11, 652, 1969.
- О. М. Климова, Л. Е. Клубикова, Т. О. Блюменталь, И. Берова, Высокомолек. соед., 8, 1462, 1966.
- F. Pregl, W. A. Roth, Die quantitative organische Mikroanalyse, Springer, Wien, 1949.
- Т. В. Крейцер, М. В. Волькенштейн, Сб. «Спектроскопия полимеров», изд-во «Наукова Думка», 1967.

УДК 66.095.26:678.742

### О ТЕМПЕРАТУРНОЙ ЗАВИСИМОСТИ КОНСТАНТЫ СКОРОСТИ РОСТА ПРИ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ЭТИЛЕНА НА ОКИСНОХРОМОВОМ КАТАЛИЗАТОРЕ

*В. А. Захаров, Ю. И. Ермаков, Е. Г. Кушнарева*

Для процессов каталитической полимеризации эффективная энергия активации ( $E_{\text{эф}}$ ), рассчитываемая по зависимости скорости полимеризации от температуры, обычно не совпадает с энергией активации стадии