

О ВИНИЛКРОТОНАТЕ И ЕГО ПОЛИМЕРЕ

E. H. Ростовский, A. H. Баринова

В последние годы полимеризация несопряженных диолефиновых производных привлекла внимание ряда исследователей. Некоторые из этих работ имели целью установление условий получения линейного полимера, образующегося за счет одной из двух двойных связей. Подобные полимеры, например на основе виниловых эфиров некоторых непредельных кислот [1], аллилметакрилата или диэфиров гликоля [2], предлагались для лаковых целей или пропитки поверхности полимеров. Изучалась избирательная полимеризация аллилметакрилата под действием ультрафиолетового облучения [3] или в присутствии меркаптановых соединений в качестве регуляторов [4]. Гиндин, Медведев и Флешлер [5] показали, что при полимеризации аллилметакрилата в бензоле (концентрация раствора не более 5,8% мономера) образуется растворимый линейный низкомолекулярный полимер.

Симпсон, изучая полимеры аллиловых эфиров дикарбоновых кислот, предположил наличие циклов в полимерной цепи [6]. Образование 5- и 6-членных циклов наблюдалось в последнее время в ряде исследований: при полимеризации аллиловых соединений четвертичных аммониевых оснований [7], акрилового ангидрида [8,9], производных диметиленпимелиновой [10, 11] и диметиленадипиновой [11] кислот, аллооцимена [12], диакрилилметана [13]. В перечисленных случаях мономеры имели равнозначные по активности двойные связи и, за исключением аллооцимена и диметиленадипиновых эфиров, являлись 1,6-диеновыми производными.

Следует отметить, что в цитированной выше работе Гиндина, Медведева и Флешлера по полимеризации аллилметакрилата также отмечалась возможность появления процессов внутримолекулярной циклизации.

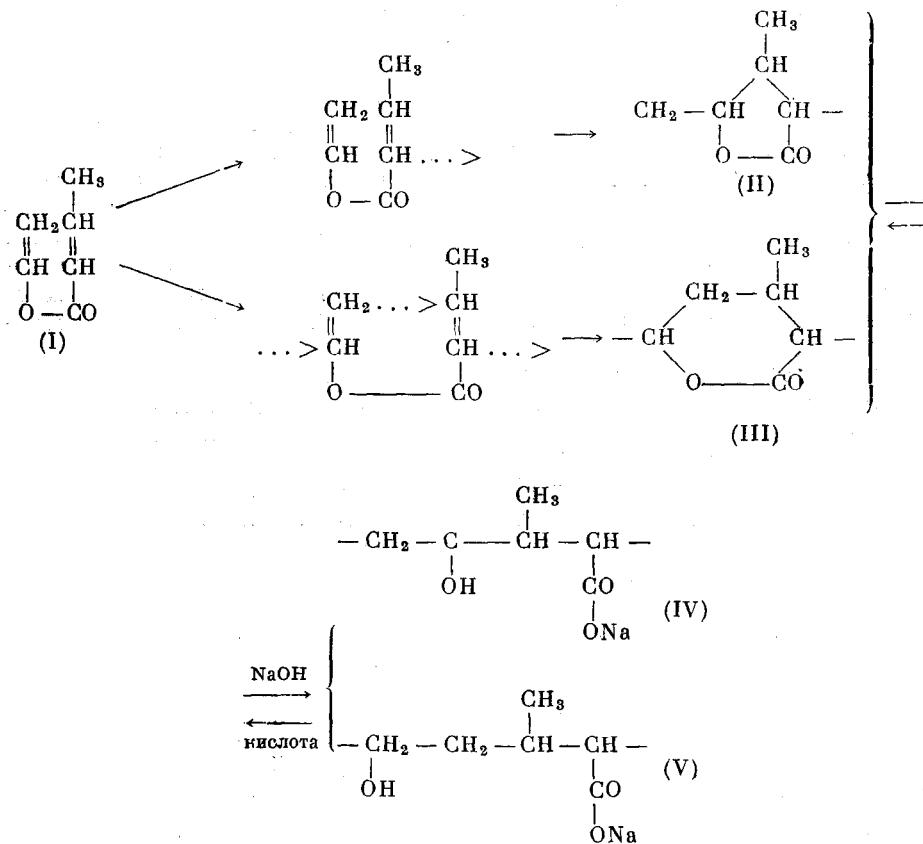
Виниловый эфир кротоновой кислоты, упоминавшийся в некоторых патентах [14] и кратких обзорах [15], не был предметом более подробного изучения. Нами изучалась полимеризация винилкротоната. Представляло интерес исследовать возможность циклизации на примере этого 1,5-диолефинового производного, обладающего функциональными группами различной активности.

Кроме результатов изучения полимеризации винилкротоната, в этом сообщении приводятся данные о синтезе исходных веществ: *α*-(*транс*)-кротоновой кислоты и ее винилового эфира.

Полимеризацию проводили в растворителях в присутствии инициатора радикального типа, а также под влиянием ультрафиолетового света. В этилацетате процесс осуществляли при весовом соотношении растворителя к мономеру 3 : 1 в присутствии динитрила азоизомасляной кислоты при 50°. Полимер, выделенный из раствора путем высаживания метиловым спиртом, очищали промыванием и повторным переосаждением. Элементарный состав его соответствовал винилкротонату. Характеристическая вязкость $[\eta]$ была равна 0,31. Значение непредельности полимера, определенное бромированием, почти точно соответствовало 50%, при расчете на одну двойную связь. Таким образом, принимая, что полимерная цепь образо-

вана главным образом за счет винильных групп мономера, можно было, согласно данным анализа, считать, что двойная связь сохранилась только у половины ацильных групп, входящих в полимер. Полученный полимер был подвергнут омылению путем нагревания с 0,5 н. спиртовым раствором щелочи. Количество израсходованной при этом щелочи было близким к рассчитанному на винилквасонат. При разбавлении реакционной смеси после омыления водой осадок полимера растворялся, при подкислении выделялся вновь. Выделенный полимер после промывания водой очищали повторным переосаждением. Элементарный состав его соответствовал $C_8H_{12}O_3$. Этот полимерный продукт при его обработке 0,5 н. раствором щелочи при комнатной температуре переходил в раствор. Обратное титрование избытка щелочи в присутствии фенолфталеина показало, что около 6 ммолей щелочи на 1 г полимера оставалось в связанном виде.

Отмеченные химические свойства и аналитические данные дают возможность представить в качестве наиболее вероятной следующую схему происходящих процессов: при полимеризации винилквасоната, в данных условиях опыта, из каждого двух квасоновых групп в полимере одна превращается в лактонный цикл при участии двойной связи ацильной группы. В этом процессе могут образовываться 5- или 6-членные циклы, строение которых соответствует формулам II или III, и в настоящее время нельзя сделать выбор между ними. Продуктам их омыления отвечают в щелочной среде структуры IV и V.



При подкислении вновь происходит лактонизация. Поэтому, в соответствии с составом исходного полимера, выделенный продукт содержал на одно звено поливинилового спирта одно лактонное.

При полимеризации винилквасоната в четыреххлористом углероде нами был получен, как и следовало ожидать, низкомолекулярный продукт.

Эту полимеризацию проводили под действием ультрафиолетового облучения и при молекулярном соотношении растворителя к мономеру 4,35 : 1, при 50°. Полученное с выходом выше 80 % (от веса исходного мономера) вещество было растворимо в ацетоне, этилацетате, бензole. Полимер был очищен переосаждением. Анализ показал, что этот продукт содержал хлор (25,5—25,7 %) и небольшую остаточную непредельность (бромное число 22). В соответствии с данными анализа и элементарным составом, а также значением молекулярного веса, определенного криоскопически, можно было принять, что в данных условиях образуется смесь теломеров, содержащая соединения с 3 и 4 звеньями мономера на молекулу четыреххлористого углерода. Следует отметить, что, по имеющимся данным [16], при взаимодействии винилацетата с четыреххлористым углеродом в присутствии перекиси бензоила выход продукта присоединения 1 молекулы растворителя к 1 молекуле винилацетата увеличивался при уменьшении исходной концентрации винилацетата.

Исходный мономер — виниловый эфир кротоновой кислоты — был получен взаимодействием α -кротоновой кислоты с ацетиленом. В свою очередь кротоновая кислота была синтезирована нами из технического алдоля путем его окисления перекисью водорода и последующей дегидратации оксимасляной кислоты. Как показали опыты¹, при этом не требуется обязательного выделения и очистки промежуточного продукта. Общий выход кислоты, в расчете на введенный в реакцию алдоль, находился в пределах 50—65 % от теоретического. Этот синтез, осуществляемый в сравнительно простых условиях, может служить основой для препаративного или технического способа приготовления кротоновой кислоты. Следует особо отметить, что, наряду с α -кротоновой кислотой, в этих наших опытах была выделена также изомерная β (изо)-кротоновая кислота в количестве около 10 % от общего выхода, несмотря на то что относительно высокая температура в последней стадии процесса должна была способствовать изомеризации в более стабильную α -кислоту.

Синтез винилкротоната проводили парофазно-каталитическим путем в условиях, аналогичных примененным нами ранее для других кислот [17, 18]. Полученный, с выходом 97—99 % от теоретического (на израсходованную) и ~84—88 % на пропущенную кислоту, виниловый эфир после промывания очищали ректификацией.

Для анализа мономера и полимера была применена установленная у нас методика бромирования, позволяющая различать «винильную» и «кротоновую» группы. Отличия в кинетике бромирования, вызываемые положением двойной связи в ацильной группе и влиянием карбонила, позволяют использовать эту реакцию в указанных аналитических целях. В цитированной выше работе [5] по изучению полимеризации аллилакрилата был применен подобный принцип изменения условий бромирования в другом варианте. Петрова [19] показала различие в скорости присоединения брома у ряда карбонильных непредельных соединений. Нами применялась методика, основанная на различной скорости процессов, в случае двух часто используемых приемов бромирования: 1) бромом в момент выделения (бромид-броматная смесь) с уксусной кислотой в качестве растворителя [20] и 2) раствором брома в метиловом спирте (смесь Кауфмана [21]).

Экспериментальная часть

Получение кротоновой кислоты. К 400 г технического алдоля, содержащего по анализу 61 % оксиальдегида, прибавляли по расчету в эквимолекулярном соотношении 30 %-ный раствор перекиси водорода. Окисление проводили при постепенном повышении температуры до 70—80° в течение ~20 час. Конец реакции устанавливали по-

¹ В работе принимала участие А. И. Волкова.

количеству израсходованной перекиси водорода, небольшой (0,1—0,2%) остаток которой разрушали прибавлением рассчитанного количества бисульфита натрия. Полученный раствор разгоняли из колбы с широким отводом на бане из сплава Вуда. Температуру бани (110° в начале) повышали постепенно до 275°. Отгоняющаяся после первых водных погонов кротоновая кислота застывала в холодильнике или, после его отключения, в охлаждаемом приемнике. В первом погоне (до 150°) по анализу было 9% кротоновой кислоты. Из 2-й фракции (150—210°) было получено 160 г сырой кротоновой кислоты, содержащей 76,6% кислоты (выход 49% от теоретического). Общий выход составлял приблизительно 69% от теоретического. Из указанной сырой кислоты, путем ее отфильтровывания с повторным вымораживанием маточного раствора, было выделено 103 г окрашенной в желтый цвет кислоты, которая, после ее перекристаллизации из лигроина, имела т. пл. 71° и по анализу содержала 99,9% кислоты. В маточном растворе по анализу было ~45% непредельной кислоты (в расчете на кротоновую). Путем ректификации этого фильтрата была выделена изокротоновая кислота в количестве ~10% от всей полученной кротоновой кислоты (в сумме около 18 г), содержащая, по анализу бромированием, 99—100% кислоты. После дальнейшей очистки этой кислоты, проведенной по методу, основанному на большой растворимости соли изокротоновой кислоты в этиловом спирте [22], анализ этого вещества показал следующие результаты. Содержание изокротоновой кислоты 99% (по бромированию бромид-броматной смесью), 98,6% по алкалиметрическому титрованию. n_D^{20} 1,4440, d_4^{20} 1,0302.

Найдено %: С 55,62; 55,90; Н 7,14; 6,97
 $C_4H_6O_2$. Вычислено %: С 55,8; Н 7,028

MR_D найд. 21,74; MR_D выч. 22,19. Т. кип. 69—69,5°/10 мм, т. пл. 14°. Приведенные показатели близки к известным ранее данным, относящимся к изокротоновой кислоте [23].

Синтез винилкротоната из ацетилена и кротоновой кислоты. Реакцию осуществляли по парофазной методике [17, 18]. Катализатор — кротонат цинка, осажденный на активированном угле, содержал 21% соли. Температура в реакционном пространстве: при входе реагентов на контакт ~195—205°, в середине длины слоя 225—235°. Молярное соотношение ацетилена к кислоте ~30 : 1. Температура в испарителе 100—110°. Длительность контакта около 3 сек. Опыты длились 10,5—11 час. Количество испарившейся за это время кислоты 51—56 г. Продукты катализа подвергали ступенчатому охлаждению. Собранный эфир-сырец, количество которого в разных опытах составляло от 64,5 до 69 г, содержал по анализу 89—91% винилового эфира и 8—11% кислоты. Выход эфира на пропущенную кислоту колебался в пределах от 84,0 до 88%, а на израсходованную — от 97 до 99% от теоретического. Сырой эфир после анализа (бромированием и омылением) промывали раствором соды, высушивали и подвергали ректификации в вакууме, в присутствии ингибитора и в токе азота. Т. кип. 32°/17 мм; n_D^{20} 1,450; d_4^{20} 0,9396. MR_D найд. 31,03; MR_D выч. 30,62.

Полимеризация винилкротоната. Полимеризацию в этилацетате проводили при 50° и при соотношении растворителя к мономеру 3 : 1 (по весу). Инициатор — динитрил азоизомасляной кислоты в количестве 2—3% (в разных опытах) вводили в несколько приемов. Полимеризацию осуществляли в двурогих запаянных ампулах в атмосфере азота. Общая длительность процесса до достижения вязкого раствора составляла от 65 до 110 час. Полимер выделяли из раствора осаждением метиловым спиртом. Глубина полимеризации в отдельных опытах была от 28 до 41%; в последнем случае было заметно образование небольшого количества структурированного полимера в виде отдельных мелких густ-

ков. Анализ бромированием полимера показал, что в нем содержатся кротоновые группы в количестве 49—53 % от исходного. После дополнительного переосаждения полимера, раствор которого имел легкую опалесценцию,— непредельность, в расчете на поливинилкрутонат, соответствовала 50,4 %.

Найдено %: С 64,85; 65,02; Н 7,27; 7,50
 $C_6H_8O_2$. Вычислено %: С 64,26; Н 7,2.
 Найдено %: Br 29,6
 $C_6H_8O_2Br_2$. Вычислено %: Br 58,77.

Характеристическая вязкость $[\eta]$ этого полимера в этилацетате 0,31.

Полимеризацию винилкрутоната в четыреххлористом углероде (весовое соотношение 1 : 6) проводили при облучении ультрафиолетовым светом (лампа ПРК-2) при 50° в ампуле из стекла пирекс. Длительность процесса ~150 час. Выход полимера, выделенного из раствора метиловым спиртом и переосажденного, составлял в отдельных опытах 82—89 % от веса исходного мономера. Полимер являлся низкомолекулярным продуктом реакции теломеризации и содержал значительное количество хлора.

Найдено %: С 48,0; 47,93; Н 5,42; 5,6; Cl 25,5; 25,7;
 Бромное число 22,2.

Омыление поливинилкрутонаата. Навеску полимера обрабатывали избытком 0,5 н. спиртового раствора щелочи при кипячении с обратным холодильником в течение 2 час., после чего добавляли воду для растворения осадка. Глубина омыления, в соответствии с результатами титрования в присутствии фенолфталеина, была в отдельных опытах в пределах от 90 до 100 %. При дальнейшем подкислении нейтрализованного раствора полимер выпадал в осадок. После его тщательного промывания и повторного переосаждения из водного щелочного раствора и высушивания полимер анализировали.

Найдено %: С 61,11; 61,0; Н 8,11; 8,03.
 $C_8H_{12}O_3$. Вычислено %: С 61,5 Н 7,6.

После растворения навески этого продукта в 0,5 н. водном растворе щелочи при комнатной температуре обратное титрование избытка щелочи 0,1 н. кислотой показывало наличие кислотного числа, равного 340.

Бромирование винилкрутонаата и кротоновой кислоты. Для установления общей непредельности винилкрутоната производили бромирование бромид-броматной смесью в обычных условиях [20] в уксусной кислоте в течение 0,5 час. при освещении рассеянным светом. Результаты этого анализа показали, в расчете на две двойные связи, непредельность 99,1 %. При втором параллельном анализе с применением смеси Кауфмана [21] (раствор брома в метиловом спирте, насыщенный бромистым натрием) в течение 25 мин. в темноте было определено почти точно половинное количество указанной непредельности (50—50,5 %). Более длительное выдерживание навески в смеси Кауфмана приводило к увеличенным значениям, т. е. частично реагировала этиленовая связь в кротоновой группе. В аналогичных условиях бромирование кротоновой кислоты давало следующие результаты: с бромид-броматной смесью через 15—20 мин.—98,8 %, со смесью Кауфмана за то же время — 15—20 %.

Выводы

1. При инициированной полимеризации винилкрутонаата в этилацетате был получен линейный полимер, свойства которого указывают на то, что при этом процессе происходит циклизация (лактонизация), уменьшающая в два раза непредельность полимера. Полимеризация винилового эфира кротоновой кислоты в четыреххлористом углероде приводила к образованию растворимого в органических растворителях теломера.

2. Изучен синтез винилкrotonата путем гетерогенно-контактного парофазного взаимодействия кислоты с ацетиленом и способ получения кrotonовой кислоты из алдоля, причем показано, что в последнем случае может быть выделена, наряду с кротоновой, также и изокротоновая кислота.

3. Показано, что непредельность в винильной и ацильной группах винилкrotonата может аналитически определяться раздельно.

Институт высокомолекулярных
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
25 VIII 1959

ЛИТЕРАТУРА

1. K. Ziegler, Präparative org. Chemie. Wiesbaden, 1948, стр. 23.
2. C. Schildknecht, Vinyl and related polymers, N. Y., 1952, стр. 210.
3. E. Blout, B. Ostberg, J. Polymer Sci., 1, 230, 1946.
4. S. Cohen, D. Sparrow, J. Polymer Sci., 3, 693, 1948.
5. Л. Гиддин, С. Медведев, Е. Флешлер, Ж. общ. хим., 19, 1694, 1949.
6. W. Simpson, T. Holt, K. Zeitie, J. Polymer Sci., 10, 489, 1953.
7. G. Butler, R. Angelo, J. Amer. Chem. Soc., 79, 3128, 1957.
8. A. Crawshaw, G. Butler, J. Amer. Chem. Soc., 80, 5464, 1958.
9. J. Jones, J. Polymer Sci., 33, 15, 1958.
10. C. Marvel, R. Vest, J. Amer. Chem. Soc., 79, 577, 1957.
11. C. Marvel, R. Vest, J. Amer. Chem. Soc., 81, 984, 1959.
12. J. Jones, J. Polymer Sci., 33, 126, 1958.
13. J. Jones, J. Polymer Sci., 33, 7, 1958.
14. Амер. пат. 2539376, 2539377, 1951.
15. Е. Eskales, Kunststoffe, 38, 158, 1948.
16. М. Ф. Шостаковский, Л. И. Шмонина, Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1958, 64.
17. Е. Н. Ростовский, А. Н. Баринова, Ж. прикл. хим., 27, 1103, 1954.
18. Е. Н. Ростовский, А. Н. Баринова, А. И. Волкова, Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1957, 1379.
19. А. Н. Петрова, Ж. прикл. хим., 22, 122, 1949.
20. Сб. «Мономеры», 1, Изд. ин. лит., 1951, стр. 136.
21. Г. П. Каuffman, Исследования в области химии жиров, Пищепромиздат, М.—Л., 1937, стр. 19.
22. A. Michael, O. Schultess, J. prakt. chem., 46, 245, 1892.
23. R. Morrel, A. Bellars, J. Chem. Soc., 85—86, 345, 1904.

ON VINYL CROTONATE AND ITS POLYMER

E. N. Rostovskii, A. N. Barinova

Summary

A study has been made of the polymerization of vinyl α -crotonate in the presence of a radical type of initiator. In the polymer obtained in ethyl acetate besides the crotonate groups lactone cycles were present, bearing evidence of the cyclic mechanism underlying the polymerization process. On photopolymerization in carbon tetrachloride the low molecular telomer was obtained in high yields.

The original vinylcrotonate monomer was synthesized by the vapor phase contact method. α -Crotonic acid was obtained from the aldol; besides the α -(trans)isomer, the β -(cis)isomer was also isolated.

It has been shown that the degree of unsaturation in the vinyl and acyl groups of vinylcrotonate may be determined separately.