

**СОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ НЕНАСЫЩЕННЫХ ПОЛИЭФИРОВ
С ВИНИЛЬНЫМИ И АЛЛИЛЬНЫМИ МОНОМЕРАМИ**

**XII. ИССЛЕДОВАНИЕ СОПОЛИМЕРОВ ПОЛИДИЭТИЛЕНГЛИКОЛЬФУМАРАТА
И СТИРОЛА ПРИ ПОМОЩИ ИНФРАКРАСНОЙ СПЕКТРОСКОПИИ
И ХИМИЧЕСКИМ МЕТОДОМ**

И. А. Алексеева, С. С. Спасский¹

При реакции ненасыщенных полиэфиров с винильными и аллильными мономерами получаются спиртовые и привитые сополимеры, которые, как правило, содержат непрореагировавшие двойные связи полиэфира [1—3]. Наличие двойных связей в таких сополимерах объясняется тем, что при образовании трехмерных молекул часть связей полиэфира блокируется [4]. Для расчета относительной активности компонентов, участвующих в данной реакции, нужно знать количественную характеристику ненасыщенности сополимеров. Для этой цели, а также для изучения механизма реакции применялись различные физические и химические методы. Одним из перспективных физических методов является метод количественного определения двойных связей в полиэфире при помощи инфракрасной спектроскопии. Хайс, Рид и Ваган [2] при исследовании тонких пленок, полученных отверждением раствора полиэфира в стироле, успешно применили этот метод, проверив его количественным анализом продуктов гидролиза сополимеров. Однако примененная ими методика может быть использована только для исследования конечных продуктов сополимеризации, в то время как при определении относительных активностей необходимо исследовать сополимеры на небольшой глубине процесса. В этом случае после отделения непрореагировавших исходных компонентов обработкой продуктов реакции растворителями сополимер получается в виде нерастворимого порошка, который спектрально можно исследовать в виде пасты или в спрессованном виде, например с КВг.

Проведение количественного анализа в инфракрасной области при сопоставлении интенсивности определенной полосы в различных образцах требует соблюдения одинаковой толщины слоя снимаемых образцов, чего практически трудно достичь, работая с пастами. Трудоемок учет толщины слоя при работе с образцами, спрессованными с КВг. Нами разработан метод, позволяющий получать удовлетворительные результаты при определении количества двойных связей в сополимерах ненасыщенных полиэфиров, не требующий замера толщины слоя образца, наносимого на пластинку для просвечивания. Метод основан на определении отношения оптических плотностей полос поглощения, количество которых при реакции меняется, к оптическим плотностям полос, соответствующим группам, количество которых в молекуле не изменяется; при этом уменьшается ошибка определения за счет изменения интенсивности инфракрасной радиации во время съемки.

При сополимеризации полидиэтиленгликольфумарата (в дальнейшем будем называть «полиэфир») со стиролом изменения в спектре полиэфира

¹ Подготовка образцов сополимеров полидиэтиленгликольфумарата и стирола и исследование их на содержание ненасыщенных связей по усадке проведены Т. В. Молчановой, в определении числа двойных связей в сополимерах химическим путем принимала участие Г. А. Семернева, за что авторы выражают большую благодарность.

будут происходить за счет прореагировавших двойных связей полиэфира и вошедшего в сополимер стирола. Количество карбонильных групп (в карбоксиле) будет оставаться в сополимере постоянным.

На рис. 1, а, и б приведены ИК-спектры поглощения для полиэфира и сополимера полиэфира со стиролом. Полосы поглощения с максимумом

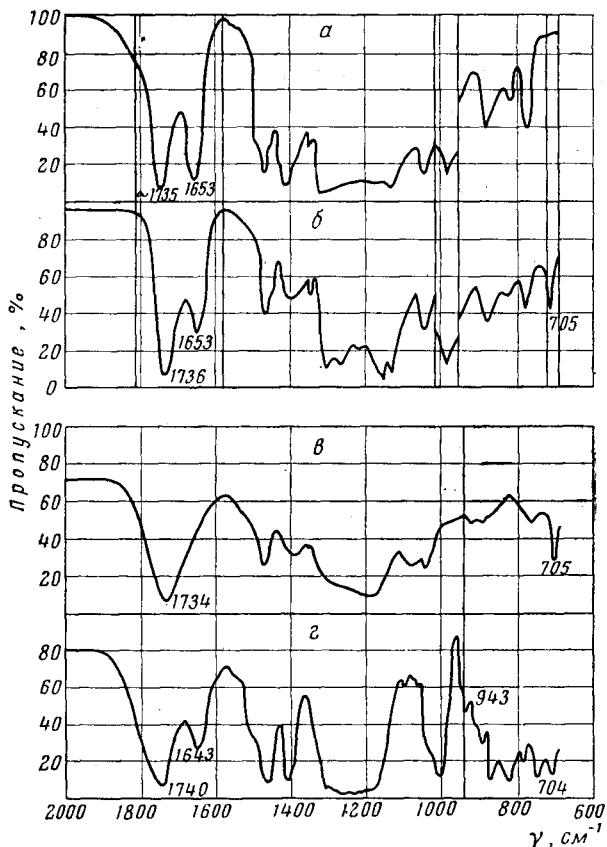


Рис. 1. ИК-спектры:

а — полидиэтиленгликольфумарата; б — сополимера полидиэтиленгликольфумарата со стиролом; в — сополимерного продукта сернокислотного гидролиза; г — смеси диметилмалеината (56%) и этилбензола (44%)

около 1654 см^{-1} приписаны поглощению $\text{—CH} = \text{CH}$ -связи (в данном случае еще сопряженной с двумя карбоксильными группами) [5, 6], полоса с максимумом около 1737 см^{-1} — карбонилу в карбоксиле [5], а полоса с максимумом 705 см^{-1} — монозамещенному бензольному циклу [5]. В табл. 1 приводятся средние значения оптических плотностей некоторых полос поглощения для полиэфира, его сополимера со стиролом и раствора полиэфира в стироле, использованного в качестве эталонной смеси для определения стирола в сополимере.

Из рис. 1, а и б и табл. 1 видно, что спектр полиэфира отличается от спектра сополимера интенсивностью полосы поглощения 1654 см^{-1} . Это различие имеет место вследствие реакции, прошедшей с участием двойных связей полиэфира. Кроме того, у сополимера в области около 705 см^{-1} имеется полоса, соответствующая бензольному циклу, которая появилась за счет вошедшего в сополимер стирола.

Результаты определения числа двойных связей методом ИК-спектроскопии даны в табл. 2, где этот метод сравнивается с другими методами

определения двойных связей в сополимере. Из таблицы видно, что метод ИК-спектроскопии и метод, основанный на определении содержания ненасыщенных кислот в сернокислотном гидролизате, дают близкие результаты. Метод, основанный на анализе сополимеров ненасыщенных кислот и стирола, выделенных из сернокислотного гидролизата, и метод,

Таблица 1
Средние значения оптических плотностей некоторых полос поглощения

Объект исследования	Оптические плотности полос поглощения		
	двойной связь, $\gamma = 1654 \text{ см}^{-1}$	карбонила в карбонилье, $\gamma = 1737 \text{ см}^{-1}$	бензольного цикла, $\gamma = 705 \text{ см}^{-1}$
Полидиэтиленгликольфумарат	1,01	1,41	—
Сополимер полидиэтиленгликольфумарата	0,48	1,50	0,42
Раствор полиэфира (74,6%) в стироле (25,4%)	—	1,27	0,62

основанный на изменении удельного объема в результате реакции двойных связей, дают повышенное содержание непрореагировавших двойных связей. Очевидно, более достоверными являются результаты первых двух методов, так как при проведении работы по третьему методу потеря сополимера в 50 мг дает ошибку 10%; в случае четвертого метода ошибка может

Таблица 2

Метод	Количество непрореагировавших двойных связей полиэфира, перешедших в сополимер, %
По изменению оптической плотности полос поглощения двойной связью в инфракрасной области спектра	45 ± 2
По содержанию ненасыщенных кислот в сернокислотном гидролизате	47 ± 2 •
По выходу полимерного продукта, выделенного из сернокислотного гидролизата сополимера	59 ± 5
По изменению удельного объема в результате реакции двойных связей	58 ± 5

иметь место за счет нарушения аддитивности усадки вследствие неплотной упаковки [7]. Однако каждый из этих методов может быть применен для определения относительной активности полиэфира и мономеров, участвующих в реакции сополимеризации, так как средние значения по исследованным методам составляют $52 \pm 7\%$, что находится в пределах разброса результатов определения констант сополимеризации для подобных систем.

Методом ИК-спектроскопии содержание стирола в сополимере найдено равным 14,5%, элементарным микроанализом по содержанию углерода — 13%, при прямом определении кислорода — 12%. Содержание стирола в полимерном продукте сернокислотного гидролизата по элементарному анализу равно 35%, что в пересчете на весь сополимер, с учетом определенных спектральным методом непрореагировавших двойных связей полиэфира, составляет 13%. Из приведенных данных видно, что опреде-

ление стирола в сополимере при помощи ИК-спектроскопии подтверждается данными элементарного анализа, а также согласуется с результатами определения двойных связей в сополимере методом ИК-спектроскопии.

Анализ полимерного продукта сернокислотного гидролиза показывает, что на одну молекулу стирола приходится в среднем 1,7 молекулы кислоты. Следовательно, фумаровые связи полиэфира реагируют не только со стиролом, но также и между собой.

Таблица 3

Объект исследования	Оптические плотности полос поглощения	
	бензольного цикла, $\gamma=705 \text{ см}^{-1}$	карбонила в карбоксиле, $\gamma=1737 \text{ см}^{-1}$
Полимерный продукт сернокислотного гидролизата сополимера	0,83	1,31
Смесь диметилмалеината (56%) и этилбензола (44%)	0,62	1,25

Полимерный продукт сернокислотного гидролиза сополимеров полиэфира и стирола был исследован при помощи ИК-спектроскопии (рис. 1, в и г). На спектре ясно видна полоса 1734 см^{-1} , характерная для карбонила в карбоксиле, отсутствует полоса в области 1654 см^{-1} , присущая двойной связи, и ярко выражена полоса 705 см^{-1} , характерная для бензольного цикла. Спектральный анализ показывает, что выделенный полимерный продукт представляет собой сополимер ненасыщенных кислот и стирола.

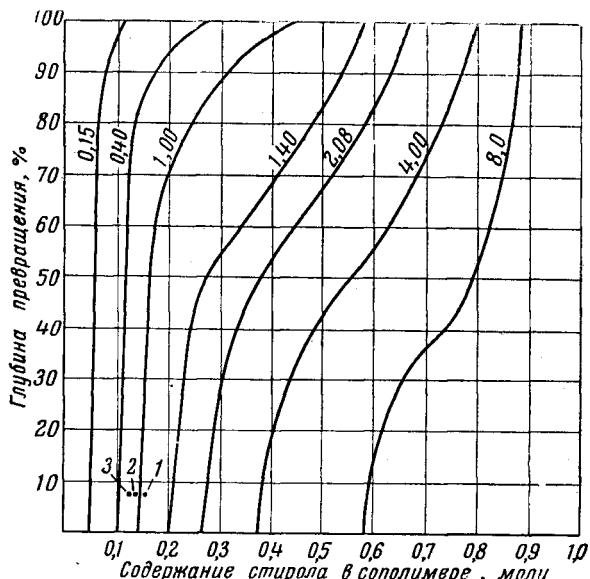


Рис. 2. Диаграмма интегрального состава сополимеров системы поли-1,3-бутиленгликольфумарат — стирол с учетом всего полиэфира, вошедшего в сополимер. Цифры на кривых означают содержание стирола в исходной смеси в молях на моль полиэфира:

- 1 — состав сополимера, определенный спектроскопически;
- 2 — состав сополимера, определенный по содержанию углерода;
- 3 — состав сополимера, определенный по содержанию кислорода

При помощи ИК-спектроскопии было определено также содержание стирола в полимерном продукте. В табл. 3 приведены средние значения оптических плотностей полос поглощения бензольного цикла и карбонила в карбоксиле для полимерного продукта сернокислотного гидролизата

сополимера и для смеси диметилмалеината и этилбензола, использованной в качестве эталона для определения стирола. Количество стирола по оптическим плотностям найдено равным 35%, что полностью совпадает с данными элементарного анализа.

Функе и Хаман в своей работе [3] утверждают, что фумаровые связи в полиэфире, в отличие от полученных нами результатов, не могут реагировать между собой. Такое заключение, очевидно, сделано в результате допущенной методической ошибки. Сополимеры для исследования они получали отверждением раствора ненасыщенного полиэфира в стироле до полного исчерпания стирола и ненасыщенных звеньев полиэфира, способных к реакции. Так проводить исследование можно было лишь в том случае, если бы при любых соотношениях стирола и полиэфира получался сополимер азеотропного состава. Однако найдено, что для системы ненасыщенный полиэфир — стирол азеотропных соотношений не существует, а константы сополимеризации для полиэфиров различного строения с одним и тем же мономером имеют близкие значения [8]. Типичная диаграмма интегрального состава сополимеров для ненасыщенного полиэфира и стирола, с учетом всего полиэфира, вошедшего в сополимер, а не только прореагировавших звеньев, показана на рис. 2 (система поли-1,3-бутиленгликольфумарат — стирол) [9]. Из рисунка видно, что даже для минимального, исследованного Функе и Хаманом, соотношения стирола и полиэфира, равного 0,15 : 1, состав сополимера по содержанию стирола меняется от 5,0 до 13%. Следовательно, соотношение стирола и фумаровой кислоты в полимерном продукте гидролиза сополимера 0,85 : 1, установленное Функе и Хаманом для конечной стадии процесса, совершенно не характерно для более ранних стадий. Точной на рис. 2 отмечена сополимер полидиэтиленгликольфумарата и стирола, исследованный в данной работе. Несмотря на то что диаграмма интегрального состава была составлена для поли-1,3-бутиленгликольфумарата и стирола, точка легла на соответствующую линию диаграммы.

Экспериментальная часть

Полидиэтиленгликольфумарат («полиэфир») получали поликонденсацией диэтиленгликоля с малеиновым ангидридом в токе азота при 120° в течение 2 час. и при 180° — до заданного кислотного числа. В этих условиях малеиновая структура изомеризуется в фумаровую [10, 11].

Исходные продукты подвергали предварительной очистке. Малеиновый ангидрид осаждали из раствора в смеси хлороформа и четыреххлористого углерода метанолом и перегоняли в вакууме. Стирол очищали промывкой 15%-ным NaOH и перегонкой в вакууме при 30 мм.

Полученный полиэфир дважды переосаждали из раствора в дихлорэтане метанолом и сушили до постоянного веса в вакууме при 50°.

Сополимеризацию проводили в стеклянных запаянных ампулах в атмосфере азота при 60° в присутствии 0,01 вес. % перекиси бензоила. Полиэфир и стирол брали в соотношении 1 : 1. Сополимер отделяли от непрореагировавших компонентов по ранее описанной методике [1]. Выход сополимера от взятых исходных компонентов составил 7,8%. Физико-химическая характеристика полиэфира и его сополимера со стиролом приведена в табл. 4.

Съемку спектров производили при помощи регистрирующего спектрометра ИКС-12¹ с призмой из NaCl в области 5,0 — 14,3 μ. Сиропообразный полиэфир намазывали непосредственно на полированную пластинку из KBr. Сополимер предварительно прессовали при 150—200 кГ/см² с подогревом до 150° и получали слегка желтоватые, прозрачные брикеты.

¹ На приборе нами установлено устройство для автоматического раскрытия щели.

Таблица 4

Физико-химические свойства полидиэтиленгликольфумарата и его сополимера со стиролом

Наименование полимера	Элементарный состав, %				d_4^{20}	Число омыления, мг KOH/г	Кислотное число, мг KOH/г	Число звеньев
	C	H	O ¹	Итого				
Полидиэтиленгликольфумарат	50,02	5,40	44,58	100,00	—	598,6	22,8	~13
Сополимер полидиэтиленгликольфумарата со стиролом	55,53	5,50	39,27	100,30	1,3306	—	—	—

¹ Для полиэфира кислород найден по разности, а для сополимера проведено прямое определение кислорода.

Они легко измельчались мелким напильником до частиц размером порядка 0,01—0,09 мм. Порошкообразные образцы растирали многократно в СCl₄ до испарения жидкости и затем с несколькими каплями вазелинового масла. Пасту наносили на полированные пластинки из КBr. После такой обработки образцов спектрограммы получались вполне четкие.

Спектры снимали в интервале 700—2080 см⁻¹ (14,3—5,0 μ). Для измерений оптических плотностей в максимумах поглощения полос в выбранных нами аналитических линиях производили съемку в узких интервалах спектра. При этом полосы CO-группы в карбоксиле и двойной связи снимали в области 1586—1818 см⁻¹, а для области поглощения бензольным кольцом — в области 688—715 см⁻¹. Съемки производили при автоматическом раскрытии щели и при неподвижной щели. Все образцы многократно снимали в одинаковых условиях, за исключением толщины слоя, которая по принятой методике не входит в расчет.

Расчет числа прореагировавших двойных связей проводили следующим образом: если обозначить D_1 и D_2 оптические плотности полос поглощения двойной связи и карбонила в карбоксиле в исходном полиэфире, соответственно, D_3 и D_4 — тоже в сополимере, то отношение D_1/D_2 будет соответствовать 100%-ному содержанию непрореагировавших связей полиэфира, а отношение D_3/D_4 — числу непрореагировавших двойных связей в сополимере. Количество ненасыщенных звеньев полиэфира (A) в процентах от всех звеньев, перешедших в сополимер, будет определяться выражением

$$A = \frac{D_3 \cdot D_2}{D_4 \cdot D_1} \cdot 100. \quad (1)$$

Количество стирола (в %) в сополимере будет определяться выражением

$$B = \frac{C \cdot D_7 \cdot D_5}{D_4 \cdot D_6} \cdot 100, \quad (2)$$

где C — доля стирола в стирольном растворе полиэфира, используемого в качестве эталона, D_5 и D_6 — оптические плотности полос поглощения карбонила в карбоксиле и бензольного цикла, соответственно, в стирольном растворе полиэфира, D_4 и D_7 — тоже в сополимере.

Для химического определения количества двойных связей в сополимере проводили гидролиз образцов и определение в продуктах гидролиза содержания фумаровой кислоты по методу Иоффе [12]. С этой целью навески ($\sim 0,04$ г) помещали в колбочки Эрленмейера с притертными пробками, заливали 5 мл концентрированной серной кислотой (уд. вес 1,84) и оставляли на двое суток, периодически перемешивая. После этого разбавляли 20 мл охлажденной дистиллированной воды и прибавляли по 20 мл 0,1 н. KMnO_4 . Через 3 мин. в колбы вносили по 1,5 г КЖ и выделившийся йод оттитровывали 0,1 н. тиосульфатом. Предварительно была проведена проверка пригодности метода на модельном веществе — малеиновом ангидриде, очищенном по описанному выше методу. Для проверки чистоты малеинового ангидрида водный раствор последнего оттитровывали щелочью. Расхождение между теоретическим количеством малеиновой кислоты, получаемой при растворении малеинового ангидрида, и практически найденным составляло $+0,48\%$.

При определении малеиновой кислоты по методу Иоффе получались несколько заниженные результаты и лишь при пятикратном количестве H_2SO_4 против методики найдено 99,0 — 98,6% от взятого количества малеинового ангидрида. Добавляемый в гидролизат KMnO_4 наряду с фумаровой кислотой окисляет диэтиленгликоль, что требует дополнительного расхода KMnO_4 и соответственно уменьшает расход тиосульфата.

Для определения расхода KMnO_4 на окисление диэтиленгликоля была поставлена серия опытов. Навески диэтиленгликоля окислялись перманганатом, избыток которого определяли при помощи йодистого калия и тиосульфата; одновременно ставили контрольные опыты без навески диэтиленгликоля. Все полученные данные усредняли и выражали числом миллилитров раствора тиосульфата, на которое уменьшается его расход в результате реакции KMnO_4 , с 0,01 г диэтиленгликоля ($K_{\text{дэг}}$). В результате проведенных опытов было найдено, что при окислении перманганатом ($K = 1,0056$) 0,01 г диэтиленгликоля эквивалентен 0,39 мл тиосульфата ($K = 1,0127$).

Расчет экспериментально найденных количеств прореагировавших двойных связей производили по выходу фумаровой кислоты. Для расчетов была взята преобразованная нами для данного случая формула Иоффе:

$$\Phi_0 = [20 \cdot K_{\text{KMnO}_4} - (V_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3}^1 + V_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3}^2) \cdot K_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3}] \cdot 0,00116, \quad (3)$$

где — Φ_0 — экспериментально найденное содержание фумаровой кислоты в г; K_{KMnO_4} — поправка раствора; $V_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3}^1$ — объем тиосульфата, израсходованного в рабочем опыте на титрование избытка перманганата; $V_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3}^2$ — объем тиосульфата, на который уменьшается его общий расход в рабочем опыте, при наличии в навеске соответствующего количества диэтиленгликоля; $K_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3}$ — поправка раствора тиосульфата.

В случае полиэфира объем рассчитывался следующим образом:

$$V_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3}^2 = \frac{b \cdot K_{\text{дэг}}}{0,01},$$

где b — количество диэтиленгликоля, выделяющегося из навески. Количество диэтиленгликоля в навеске $b = A \cdot \text{мол. вес гликоля} / \text{мол. вес звена}$, где A — навеска образца.

Подставляя известные величины, имеем

$$V_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3}^2 = A \cdot 106,12 \cdot 0,39 / 186, 168 \cdot 0,01 = 22,23 \text{ А.} \quad (4)$$

Для сополимера необходимо еще учесть содержание стирольных звеньев (а) и вычесть это количество из навески (A_1).

По данным микроанализа, приведенным ранее, при расчетах по кислороду найдено содержание стирольных звеньев 12%¹; тогда

$$a = A \cdot 12 / 100,$$

но так как $A_1 = A - a$, то $A_1 = 0,88 \cdot A$.

После подстановки найденного значения навески полиэфирной части сopolимера A_1 в формулу (4) имеем в случае сopolимера

$$V_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8}^2 = 19,56 \cdot A. \quad (5)$$

Расчет теоретически возможного количества фумаровой кислоты, выделяемой при гидролизе навески, проводили следующим методом. При гидролизе полиэфира, содержащего 100% двойных связей, очевидно, что каждое звено при гидролизе даст фумаровую кислоту; и, таким образом, из навески A в этом случае должно быть получено следующее количество фумаровой кислоты (Φ_t): $\Phi_t = A \cdot \text{мол. вес кислоты}/\text{мол. вес звена}$.

Так как мол. вес кислоты = 116,07, а мол. вес звена = 186,168, то для полиэфира

$$\Phi_t = 0,6235 \cdot A. \quad (6)$$

Для сopolимера

$$\Phi_t = 0,6235 A_1 = 0,5487A. \quad (7)$$

Сопоставление Φ_e и Φ_t дает количество прореагировавших двойных связей.

Если при разбавлении гидролизатов полиэфира водой раствор остается совершенно прозрачным, то при разбавлении гидролизата сopolимера водой наблюдается выделение осадка. Можно было сделать предположение, что во втором случае выпадает полимерный продукт, состоящий из вступивших в реакцию стирола и фумаровых звеньев. Для исследования строения этого полимерного продукта была поставлена серия опытов по расщеплению сopolимера. Навески сopolимера заливали концентрированной серной кислотой и оставляли до полного растворения (2 дня), после чего прибавляли воду. При этом было замечено, что при прибавлении воды со льдом выделяется осадок в виде трудно фильтруемого геля. Если прибавлять воду быстро и без охлаждения, то осадок выделяется в виде твердого комка, а маточный раствор становится совершенно прозрачным. Выделившийся осадок не растворяется заметно в воде, в спирте, в щелочи. Продукт оказался трудно сгорающим органическим веществом, не содержащим серы.

Найдено, %: С 59,24; Н 6,21; О 34,82

По элементарному составу было вычислено, что содержание стирольных звеньев в выделенном продукте равно 35%.

Количество двойных связей, вступивших в реакцию сopolимеризации, определяли по выходу поликарбоновой кислоты, сопоставлением выхода фумаровой кислоты, экспериментально найденного (Φ_e), с теоретически ожидаемым выходом (Φ_t). Φ_e рассчитывали по формуле

$$\Phi_e = \frac{\text{выход поликарбоновой кислоты} \cdot 65}{100}. \quad (8)$$

Для сopolимера теоретически возможное количество фумаровой кислоты, которое может вступить в реакцию, будет выражаться уравнением (7).

Таким образом, было найдено, что количество двойных связей полиэфира, вступивших в реакцию, равнялось 41%.

¹ Микроанализ на углерод дает 13% стирольных звеньев, а ИК-спектроскопия — 14,5%. Если взять за основу эти данные, то получаются близкие результаты.

Спектры поглощения в ИК-области спектра для полимерного продукта сернокислотного гидролизата сополимера и для смеси из 56% диметилмалеината и 44% этилбензола, используемого в качестве эталонной жидкости для определения стирола в полимере, снимали по методике, описанной выше.

Выводы

1. На примере сополимера полидиэтиленгликольфумарата и стирола разработан метод определения количества двойных связей в сополимерах ненасыщенных полиэфиров и винильных мономеров и количества вошедшего в сополимер винильного мономера. Метод основан на определении отношения оптических плотностей полос поглощения ИК-спектра групп, количество которых при реакции меняется, к оптическим плотностям полос поглощения, соответствующим группам, количество которых в молекуле остается неизменным. Метод не требует замера толщины слоя образца, наносимого для просвечивания.

2. Разработан химический метод определения количества двойных связей в сополимерах ненасыщенных полиэфиров и винильных мономеров, основанный на сернокислотном гидролизе сополимеров и определении в продуктах гидролиза свободной фумаровой кислоты.

3. Методы сопоставлены с результатами исследования полимерного продукта, выделенного из сернокислотного гидролизата сополимера, и с определением количества двойных связей в сополимерах ненасыщенных полиэфиров и винильных мономеров по изменению удельного объема в результате вступления в реакцию двойных связей. Показано, что предложенные методы дают более точные результаты, чем ранее применявшиеся, однако каждый из исследованных методов может быть применен для определения относительной активности в реакции сополимеризации полиэфиров и мономеров, так как расхождения в результатах определения находятся в пределах точности определения констант сополимеризации для подобных систем.

4. Элементарным анализом показано, что спектроскопическое определение количества стирола, вошедшего в сополимер, дает хорошие результаты.

5. На основании исследования полимерного продукта сернокислотного гидролизата сополимера показано, что при сополимеризации ненасыщенных полиэфиров с винильными мономерами фумаровые звенья реагируют не только со стиролом, но и между собой.

Институт химии
Уральского филиала АН СССР

Поступила в редакцию
3 V 1960

ЛИТЕРАТУРА

1. А. В. Токарев, С. С. Спасский, Ж. физ.-химии, 33, 554, 1959.
2. B. Haynes, W. Read, L. Vaughan, Chem. and Industr., 35, 1162, 1957.
3. W. Funk, K. Hartmann, Angew. Chemie, 1958, 2, 53.
4. С. С. Спасский, А. В. Токарев, М. А. Михайлова, Т. В. Молчанова, М. Е. Матькова, Ж. общей химии, 30, 250, 1960.
5. Л. Беллами, Инфракрасные спектры молекул. Изд. ин. лит., М., 1957.
6. T. F. Bradley, E. L. Kgora, W. B. Johnston. Industr. and Engng. Chem., 29, 1270, 1937.
7. Л. Б. Соколов, А. Д. Абкин, Высокомолек. соед., 1, 863, 1959.
8. С. С. Спасский, А. В. Токарев, М. А. Михайлова, А. И. Тарасов, Т. В. Молчанова, М. Е. Матькова, Труды Института химии Уральского филиала АН СССР, вып. 3, 1959, стр. 21.
9. А. В. Токарев, С. С. Спасский, Труды Института металлургии Уральского филиала АН СССР, вып. 4, 1958, стр. 127.
10. H. Bätzger, B. Mohr, Makromolek. Chem., 8, 217, 1953.
11. S. S. Feuer, T. E. Bockstahler, J. A. Bown, J. Rosenthal, Industr. Engng. Chem., 46, 1643, 1954.
12. И. Иоффе, Заводск. лаборатория, 16, 1252, 1950.

COPOLYMERIZATION OF UNSATURATED POLYESTERS WITH VINYL
AND ALLYL MONOMERS. XII. INFRARED AND CHEMICAL INVESTIGATION
OF POLYETHYLENEGLYCOLFUMARATE-STYRENE COPOLYMERS

I. A. Alekseeva, S. S. Spasskiy

S u m m a r y

Methods using infrared spectroscopy have been developed for determining the number of double bonds in copolymers of unsaturated polyesters and vinyl monomers and the quantity of vinyl monomer incorporated in the copolymer. A chemical method has also been devised for determining the number of double bonds in polymers, based on sulfuric acid hydrolysis of the latter and determination of free fumaric acid in the hydrolysis products. The above methods yield more accurate results than that based on changes in the specific volume due to reaction of the double bonds, or that based on analysis of the polymer, isolated from the hydrolysis products. However, comparison of the results shows that each of the methods may be employed for determining the reactivities in the copolymerization of polyesters and monomers, the disagreement being within the limits of error of determination of the reactivity ratios of such systems. It has been shown that in the copolymerization of unsaturated polyesters with vinyl monomers the fumaric units react with each other.