

678.744.

**ФРАКЦИОНИРОВАНИЕ ПРОДУКТОВ СОПОЛИМЕРИЗАЦИИ
ВИНИЛФЕНИЛОВОГО ЭФИРА С АКРОЛЕИНОМ**

М. Ф. Шостаковский, Г. Г. Скворцова, Е. В. Запунная

В наших предыдущих работах мы сообщали о совместной полимеризации винилкрейлоновых эфиров с акролеином [1].

Поскольку эти соединения как мономеры в литературе мало освещены, изучение их сополимеров представляет большой интерес. Нами впервые было установлено, что под влиянием ионных катализаторов — эфирата трехфтористого бора, хлористого олова, хлорного олова и хлорного железа — образуются сополимеры, содержащие в своем составе виниловые эфиры и акролеин.

Задачей данной работы было исследовать свойства сополимера винилфенилового эфира с акролеином и показать с помощью фракционирования, что винилариловые эфиры и акролеин образуют сополимеры, а не механическую смесь гомополимеров. Кроме того, для дальнейших исследований необходимо было выяснить зависимость между вязкостью отдельных фракций и их молекулярным весом и вычислить константу вязкости в формуле Штаудингера [2]

$$\eta_{уд}/c = K_m \cdot M.$$

В настоящей работе был получен и исследован сополимер акролеина с первым представителем гомологического ряда простых винилариловых эфиров — винилфениловым эфиром. Реакцию проводили в присутствии эфирата трехфтористого бора при соотношении мономеров 1 : 1.

Полученный сополимер обладал ограниченной растворимостью в органических растворителях в отличие от хорошо растворимых полимеров винилфенилового эфира и нерастворимых полиакролеинов [3, 4]. Это ука-

Таблица 1

Результаты фракционирования и значения K
сополимера винилфенилового эфира (M_1) и акролеина (M_2)

Фракция	Т. пл., °C	Состав сополимера, мол. %		Выход фракции, вес. %	M	$K_m \cdot 10^4$
		M_1	M_2			
1	143	56	44	27,2	2740 2400	2,9
2	140—144	58	42	11,5	1550 1530	4,2
3	143	56	44	18,1	1270 1240	4,4
4	120—124	43	57	6,7	1060 1100	4,3
5	68—71	22,5	77,5	36,5	500 520	—

зывает на участие как винилфенилового эфира так и акролеина в построении макромолекулы.

Фракционирование данного образца методом дробного осаждения этанолом из раствора в ацетоне показало, что выделенные 5 фракций близки по своим свойствам (табл. 1).

Кривая осаждения фракций, представленная на рис. 1, свидетельствует о наличии сополимера. Таким образом, на основании данных растворимости и фракционирования следует сделать вывод, что имела место реакция совместной полимеризации между винилфениловым эфиром и акролеином.

Таблица 2
Результаты фракционирования сополимера винилфенилового эфира с акролеином

Фракции	Количество осадителя, мл	Выход, г	Состав, %		
			С	Н	О
1	108 ^а	1,31	73,09	6,78 ^а	20,13
2	203	0,55	73,52	6,86	19,62
3	150	0,87	72,79	7,07	20,14
4	168	0,32	71,17	6,84	21,99
5	—	1,75	67,77	7,01	25,22

Выделенные фракции представляли собой желтые и светло-желтые прозрачные смолы или порошки. Состав сополимера винилфенилового эфира с акролеином определяли на основании элементарного анализа.

Как видно из табл. 1 и 2, содержание винилфенилового эфира изменяется от 22 до 58%. Низкомолекулярные фракции 4 и 5 содержат больше акролеина и имеют сравнительно низкую температуру плавления.

Молекулярный вес сополимеров винилфенилового эфира с акролеином изменяется в пределах от 500 до 2700.

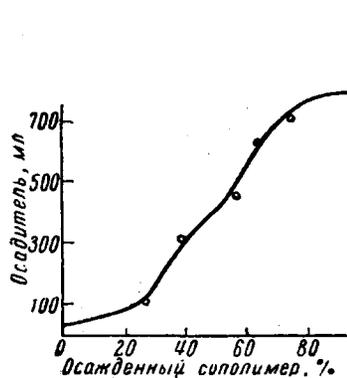


Рис. 1

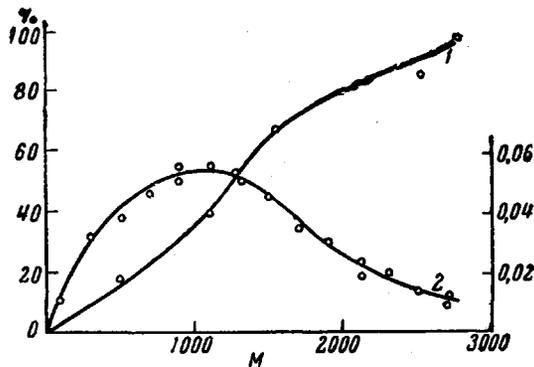


Рис. 2

Рис. 1. Кривая осаждения сополимера винилфенилового эфира с акролеином
Рис. 2. Интегральная (1) и дифференциальная (2) кривые распределения по молекулярным весам для сополимера винилфенилового эфира с акролеином

Для большей наглядности результаты фракционирования сополимера винилфенилового эфира с акролеином представлены нами на рис. 2 в виде интегральной и дифференциальной кривых распределения по молекулярному весу [6]. Максимум дифференциальной кривой соответствует молекулярному весу 1000, т. е. в течение реакции образуется большее число молекул с молекулярным весом ~ 1000 . Экспериментально найден молекулярный вес нефракционированного полимера — 990.

В результате проведенных исследований вязкости и молекулярного веса вычислено значение K_m для сополимеров винилариловых эфиров и акролеина (табл. 1, 2). Полученные значения константы для средних трех фракций одинаковы и имеют величину $4,3-4,2 \cdot 10^{-4}$. Другую величину имеют самая высокомолекулярная и пятая, низкомолекулярная, фракции. Значение K_m , вычисленное нами для сополимеров винилариловых

эфиров с акролеином, лежит в пределах величины этой константы для простых поливинилалкиловых эфиров, определенной в работе [7].

С целью сравнения структуры выделенных фракций проведено их спектроскопическое исследование. На рис. 3 изображены кривые 1—5 поглощения в ультрафиолетовой области этих сополимеров и кривые 6, 7 поглощения исходного винилфенилового эфира и акролеина. Все представленные кривые имеют минимум 250—252 м μ и резко выраженный максимум в области 270—280 м μ , расщепляющийся на два небольших максимума 270 и 275 м μ . В отличие от винилфенилового эфира сополимеры его с акролеином поглощают в более длинноволновой части спектра и имеют характерные полосы с большей интенсивностью поглощения.

В ИК-спектре сополимера винилфенилового эфира с акролеином (рис. 4) имеется интенсивная полоса в области 1478—1445 см $^{-1}$, которая обу-

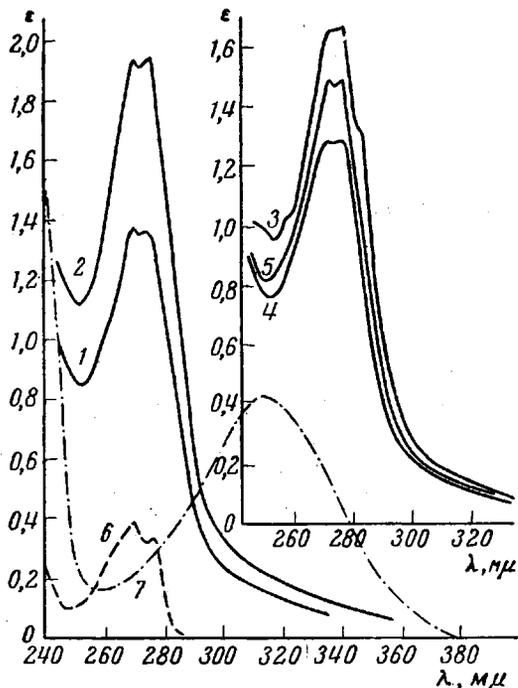


Рис. 3. Спектры поглощения в ультрафиолетовой области для фракций (1, 2, 3, 4, 5) сополимеров и исходных мономеров: винилфенилового эфира (6) и акролеина (7)

словлена колебаниями групп >CH_2 и —CH— в линейной алифатической цепи. Полоса при 1375—1368 см $^{-1}$ также соответствует полиметиленовой цепи (литературные данные: 1467, 1380—1378 см $^{-1}$) [8]. Резко выражены в спектре наиболее характерные полосы поглощения, вызван-

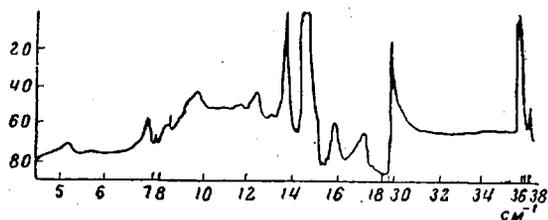


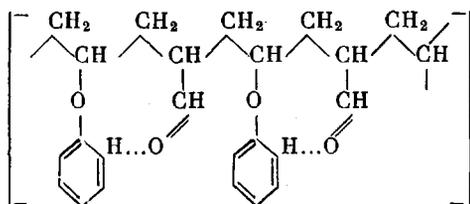
Рис. 4. Инфракрасный спектр пропускания сополимера винилфенилового эфира с акролеином

ные валентными колебаниями ароматической С—С связи при 1600—1590 см $^{-1}$, и валентные колебания связей С—Н при 3000—2900 см $^{-1}$. О монозамещенной структуре бензола свидетельствуют полосы при 685—680 см $^{-1}$.

Известно, что в спектрах ароматических виниловых эфиров имеется полоса при 1275—1200 см $^{-1}$, обусловленная валентными колебаниями группы С—О—С, а в спектрах алифатических эфиров она находится при 1170—1050 см $^{-1}$ [8]. В исследуемом спектре сополимера колебаниями

эфирной группы С — О — С объясняются, по-видимому, полосы в области 1250—1270 и 1170 см^{-1} . Полоса в области 1718 см^{-1} обусловлена колебаниями карбонильной группы. Но так как свободной альдегидной группы в сополимере реакцией с фуксинсернистой кислотой не было обнаружено, то, по-видимому, карбонильная группа исследуемого сополимера подвержена внутримолекулярной ассоциации [8—10].

На основании спектрального анализа и изучения свойств можно предположить следующее наиболее вероятное строение макромолекулы сополимера винилфенилового эфира и акролеина:



Экспериментальная часть

Сополимеризация винилфенилового эфира с акролеином. Исходные вещества использовали для реакции свежеперегнанными. Свойства их следующие: винилфениловый эфир, т. кип. 152—153° при 728 мм, n_D^{20} 1,5225; акролеин, т. кип. 50—51,5°/730 мм. В четырехгорлую колбу, снабженную тефлоновой мешалкой, термометром и обратным холодильником, помещали 22,7 г винилфенилового эфира, затем 10,6 г акролеина (50 : 50 мол. %). Катализатор (эфират трехфтористого бора) вносили постепенно (0,27 вес. %) при охлаждении реакционной смеси льдом. Сополимеризацию проводили при комнатной температуре. По окончании реакции через 168 час. образовавшуюся смолу дважды растворяли в ацетоне и осаждали 300 мл этилового спирта. Отмытую от остатков мономеров светлую желтую смолу высушивали до постоянного веса в вакууме 5—10 мм. Выход твердого сополимера 7,5 г (22,5%).

Фракционирование. Осаждение проводили из 5%-ного раствора сополимера в ацетоне в литровой плоскодонной колбе, снабженной мешалкой. Осадитель — абсолютированный этиловый спирт прибавляли при помощи капельной воронки до появления устойчивой мути. Затем после добавления избыточных 50 мл осадителя раствор термостатировали в течение суток при $20^\circ \pm 0,2^\circ$. Осадок декантировали и сушили до постоянного веса. Раствор оставшегося сополимера выпаривали в вакууме. Твердый остаток использовали для последующего фракционирования. Выход фракций и их элементарный состав приведены в табл. 2.

Вычислено: $\text{C}_8\text{H}_8\text{O}$, %: С 79,97; Н 6,71; О 13,32.
 $\text{C}_3\text{H}_4\text{O}$, %: С 64,27; Н 7,19; О 28,54.

Вязкость. Для 1%-ного раствора фракций в ацетоне определяли вязкость в вискозиметре Оствальда с диаметром капилляра 0,6 мм. Прибор термостатировали при $20^\circ \pm 0,02^\circ$ (табл. 3).

Таблица 3

Результаты определения вязкости

Фракция	Время истечения *, сек.	$\eta_{\text{отн}}$	$\eta_{\text{уд}}$	$\eta_{\text{уд}}/\text{с}$
1	45,2	1,079	0,079	0,69
2	45,0	1,074	0,074	0,65
3	44,6	1,064	0,064	0,56
4	44,2	1,054	0,054	0,48
5	44,2	1,054	0,054	0,48

* Время истечения ацетона — 41,9 сек.

Молекулярный вес. Определение молекулярного веса фракций производили по микрометоду Раств в камфоре в обычном приборе для определения температуры плавления [11]. Криоскопический метод определения молекулярного веса в бензоле в этом случае непригоден, так как полученные сополимеры в бензоле не растворяются.

Спектры поглощения. В ультрафиолетовой области спектры поглощения фракций сополимеров получали на приборе СФ-4 в кварцевых кюветах. Растворитель — этиловый спирт. Концентрация для 2 и 6 фракций — 0,3 г/л, для остальных фракций — 0,2 г/л. Спектр акролеина получали в водном растворе, концентрация — 0,367 г/л.

Спектр поглощения в инфракрасной области получен на приборе ИК-10 с призмами из KBr, NaCl и LiF.

Выводы

1. Проведена сополимеризация винилфенилового эфира с акролеином под влиянием эфирата трехфтористого бора. Исследованы свойства продуктов сополимеризации и получены спектры поглощения в ультрафиолетовой и инфракрасной областях.

2. Осуществлено фракционирование сополимера. Вычислена константа Штаудингера для сополимеров винилфенилового эфира с акролеином.

Иркутский институт органической химии
Сибирского отделения АН СССР

Поступила в редакцию
23 XI 1961

ЛИТЕРАТУРА

1. М. Ф. Шостаковский, Г. Г. Скворцова, М. Я. Самойлова, К. В. Запунная, Изв. Сиб. отд. АН СССР, 1961, 50.
2. Г. Штаудингер, Высокомолекулярные органические соединения, ОНТИ, Химтеорет., 1935.
3. М. Ф. Шостаковский, А. В. Богданова, Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1955, 911.
4. R. C. Schulz, Kunststoffe, 47, 303, 1957.
5. В. В. Коршак, Общие методы синтеза высокомолекулярных соединений, Изд. АН СССР, 1953, стр. 287.
6. Ф. Бильмейер, Введение в химию и технологию полимеров, Изд. ин. лит. М., 1958, стр. 107; И. П. Лосев, Е. Б. Тростянская, Химия синтетических полимеров, Госхимиздат, М., 1960, стр. 73; Г. Батцер, Введение в химию высокомолекулярных соединений, Изд. ин. лит., 1960, стр. 130.
7. М. Ф. Шостаковский, В. А. Гладышевская, Р. И. Байкова, Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1959, 2203.
8. В. Вест, Применение спектроскопии в химии, Изд. ин. лит., 1959.
9. Б. С. Кулин, Н. А. Петров, Ж. общ. химии, 31, 2959, 1961.
10. Л. Д. Мирошниченко, Р. П. Евстигнеева и др., Ж. общ. химии, 31, 2975, 1961.
11. Н. Черонис, Микро- и полумикрометоды органической химии, Изд. ин. лит. 1960, стр. 165.

FRACTIONATION OF THE VINYLPHENYL ETHER-ACROLEIN COPOLYMERIZATION PRODUCT

M. F. Shostakovskii, G. G. Skvortsova, K. V. Zapunnaya

Summary

A vinylphenyl ether-acrolein copolymerization product obtained in the presence of boron trifluoride etherate was subjected to fractionation. Five fractions were isolated by fractional precipitation from acetone solution. The properties of the fractions, molecular weight, viscosity of 1% acetone solutions and the UV absorption spectra were investigated. The monomers were shown to copolymerize in almost equimolar proportions. The integral and differential molecular weight distribution curves have been presented. Staudinger's constant $K = 4.2 \cdot 10^{-4}$, $4.4 \cdot 10^{-4}$ has been determined from the relation between specific viscosity and molecular weight. The IR spectrum of the copolymer is given.