

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том VIII

СОЕДИНЕНИЯ

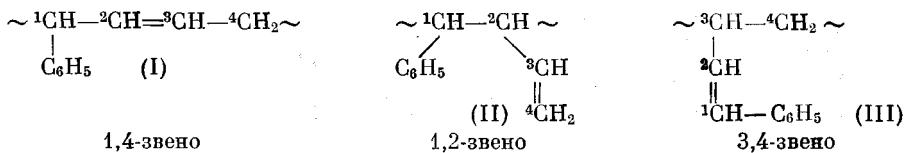
№ 5

1966

УДК 678.01:53+678.76

ИССЛЕДОВАНИЕ
МИКРОСТРУКТУРЫ ПОЛИ-1-ФЕНИЛБУТАДИЕНОВ-1,3*Н. Г. Касаткина, В. Е. Конкин*

Полимерная цепь поли-1-фенилбутадиенов-1,3 (ПФБ) может состоять из следующих звеньев:



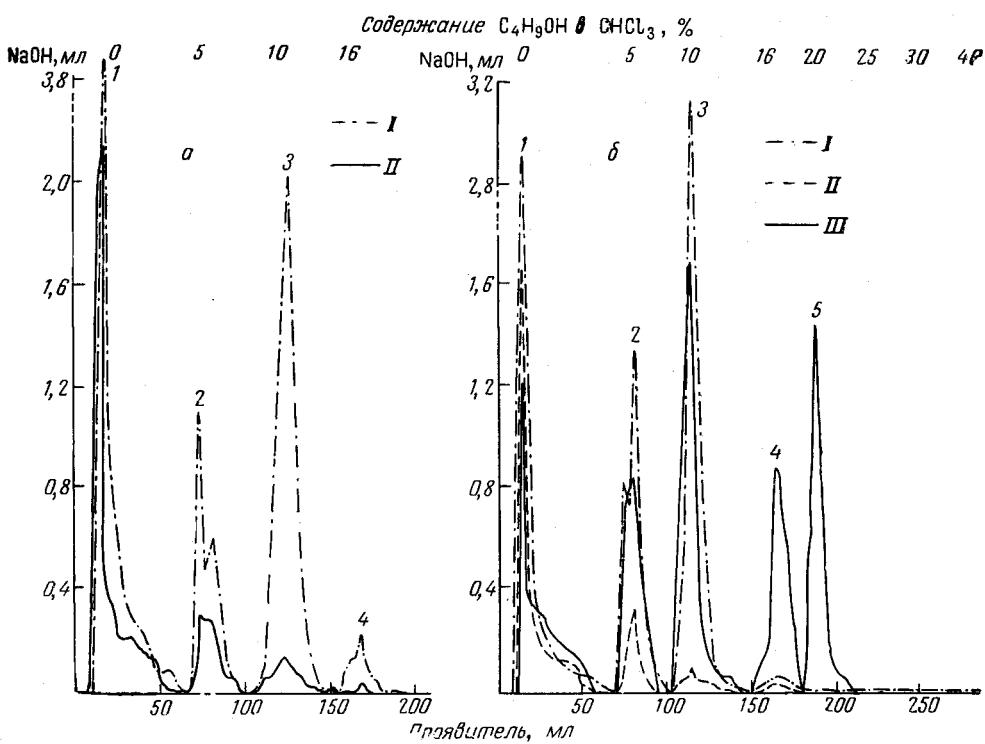
Микроструктура ПФБ, полученных эмульсионной полимеризацией в присутствии натрия, SnCl_4 действием УФ-облучения, исследовалась Радзинским и Сметсом [1]. Авторы определяли общую непредельность полимера реакцией с хлористым йодом, количество 1,2-звеньев и 3,4-звеньев соответственно по формальдегиду и бензальдегиду (кислоте) в продуктах восстановительного озонолиза полимера. Содержание звеньев-1,4 рассчитывали по разности между общей непредельностью и суммой звеньев-1,2 и -3,4. Авторам не удалось выделить фенилянтарную кислоту, фенилянтарный альдегид или фенилянтарную альдегидокислоту, соответствующие звеньям-1,4.

Мы исследовали структуру ПФБ, полученных полимеризацией мономера на катализаторе состава $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3 + \text{TiCl}_4$ (в бензоле при 15° , соотношение $\text{Al} : \text{Ti}$ равно $1 : 2$, полимер 1) и полимеризацией на $\text{LiCH}_2\text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{CH}_3$ (полимер 2).

Полимеры представляют собой белые порошки, растворимые во многих органических растворителях *. При определении общей непредельности этих полимеров реакцией с хлористым йодом не было получено надежных результатов вследствие того, что хлористый йод является хорошим йодирующим агентом для ароматических колец.

Количественное определение звеньев I, II и III, а также порядок присоединения 1,4-звеньев (1,4—1,4 или 1,4—4,1 или 4,1—1,4) проводили методом озонолиза. Мы не могли воспользоваться окислительным разложением озонида полимера ввиду того, что в окислительной среде из фенилянтарной кислоты частично образуется бензойная кислота [1] и, таким образом, учет звеньев-1,4 и -3,4 был бы неверным. Разложение озонидов проводили катализитическим гидрированием в этилацетате в присутствии палладия, нанесенного на BaSO_4 . Формальдегид и бензальдегид не были

* Полимеры были синтезированы и охарактеризованы по элементарному анализу и температуре размягчения в Институте нефтехимического синтеза АН СССР. Благодарим Б. А. Кренцеля и А. Д. Алиева за присланные нам полимеры.



Хроматограммы продуктов озонолиза: а — полимера 1; б — полимера 2:

I — окисленные продукты озонолиза, II — неокисленные продукты озонолиза, III — хроматограмма искусственной смеси кислот. 1 — бензойная кислота, 2 — фенил янтарная альдегидо-кислота, 3 — уксусная кислота, 4 — муравьиная кислота, 5 — янтарная кислота

найдены в продуктах озонолиза. Видимо, направление реакции пошло в сторону образования кислот, на что указывал также Фишер при изучении разложения озонидов каталитическим гидрированием («кислотная перегруппировка») [2].

Количественное определение кислот проводили методом распределительной хроматографии [3]. Количество муравьиной кислоты было рассчитано по хроматограмме этилацетатного раствора продуктов восстановительного озонолиза, количество бензойной кислоты — по хроматограмме остатка после удаления этилацетата (рисунок а и б). Учет звеньев-1,4 проводили по кислоте, обозначенной пиком 2 на хроматограмме продуктов восстановительного озонолиза, окисленных гидроперекисью ацетила (рисунок, а и б, хроматограммы I), и бензойной кислоте, образованной в окислительной среде из кислот, соответствующих участкам 1,4—1,4 полимерной цепи (за вычетом количества бензойной кислоты, соответствующей звеньям-3,4 и определенной ранее в неокисленных продуктах озонолиза (рисунок, а и б, хроматограммы II). Кислота, соответствующая пику 2, была выделена из продуктов восстановительного озонолиза, окисленных гидроперекисью ацетила, и охарактеризована как фенил янтарная альдегидо-кислота.

Методы, применяемые для определения микроструктуры непредельных полимеров, например, кинетический метод окисления гидроперекисью бензоила [1, 4] или метод ИК-спектроскопии [5] в большинстве случаев не позволяют судить о чередовании звеньев в полимерной цепи. Единственным методом, позволяющим сделать заключение об этом чередовании, является метод озонолиза. В продуктах озонолиза исследуемых ПФБ не было обнаружено янтарной кислоты, которая могла бы образоваться из

Микроструктура поли-1-фенилбутадиенов-1,3

Кислота	Содержание углеродного скелета полимера в звеньях, %					
	полимер 1			полимер 2		
	1,4	1,2	3,4	1,4	1,2	3,4
Бензойная	—	—	27	—	—	26
Фенилиятарная альдегидо-кислота	52	—	—	40	—	—
Муравьиная	—	13	—	—	12	—

участков цепи 1,4—4,1, а также дифенилиятарной кислоты (из участков 4,1—1,4).

Таким образом, при озонолизе ПФБ в звеньях-1,4, -1,2 и -3,4 учтено: в полимере 1—92 % углеродного скелета, а в полимере 2—78 % углеродного скелета, что показано в таблице.

Экспериментальная часть

Полимер 1 содержит, %: С 91,86; Н 7,74; полимер 2 содержит, %: С 91,61; Н 7,69.

Озонирование полимеров. В качестве растворителя при озонировании полимеров использовали этилацетат. Озон пропускали с постоянной скоростью при постоянном напряжении в первичной обмотке трансформатора; температура озонирования — 35°. Количество поглощенного озона определяли по разности содержания озона в пробах на входе и выходе из реактора и подсчитывали по кривой озонирования для каждого данного участка времени [6]. Определение количества поглощенного озона проводили титрованием тиосульфатом натрия йода, выделенного озоном из йодистого калия до и после реакционного сосуда. Ввиду того, что полимеры содержат ароматические кольца, которые тоже озонируются, но с меньшей скоростью и после того, как прооzoneровались двойные связи цепи, конец озонирования нельзя было установить по совпадению конечных и начальных проб титрования йода. Озонирование прерывали, когда было поглощено количество озона, рассчитанное на двойные связи. Непосредственно по окончании процесса продукты озонирования в этилацетате подвергали восстановительному разложению водородом при атмосферном давлении в приборе Лебедева [7] на катализаторе, приготовленном осаждением палладия на мелкодисперсном сернокислом барии.

Определение продуктов озонолиза. а. Формальдегид. К раствору в этилацетате продуктов восстановительного озонолиза полимеров прибавляли воду до исчезновения слоя этилацетата. Отфильтровывали нерастворимые в воде продукты озонолиза, а в водном слое определяли формальдегид по продукту конденсации его с β-нафтоловом [8].

б. Бензальдегид определяли в растворах продуктов озонолиза на газожидкостном хроматографе УХ-1. Содержание бензальдегида в растворах продуктов озонолиза обоих полимеров составляло менее 0,025 %. Вес этого бензальдегида, рассчитанный на вес углеродного скелета звена полимера, дает количество углерода меньше 1%, что лежит в пределах погрешности метода озонолиза.

в. Окисление альдегидов и выделение фенилиятарной альдегидокислоты. От продуктов восстановительного озонолиза отгоняли этилацетат, а остаток окисляли гидроперекисью ацетила в ледяной уксусной кислоте [9]. Избыток гидроперекиси ацетила и уксусной кислоты отгоняли при 35° и 15 мм. Оставшуюся смесь разделяли методом колоночной распределительной хроматографии; кроме того, из нее была выделена фенилиятарная альдегидокислота. Для выделения фенилиятарной альдегидокислоты смесь кислот после удаления уксусной кислоты экстрагировали эфиром. От экстракта отгоняли эфир, а остаток промывали бензолом для удаления бензойной и уксусной кислот и перекристаллизовывали из хлороформа.

Найдено, %: С 67,20, Н 6,11; эквивалент нейтрализации остатка 176. Для фенилиятарной альдегидокислоты вычислено, %: С 67,41, Н 5,66. Эквивалент нейтрализации, рассчитанный для фенилиятарной альдегидокислоты 178. Получен гидразон с 2,4-динитрофенилгидразином. Найдено, %: Н 15,16; вычислено для фенилгидразона фенилиятарной альдегидокислоты, %: Н 15,42.

г. Разделение продуктов озонолиза. Кислоты разделяли методом колоночной распределительной хроматографии [3] на колонке диаметром 18 мм и высотой 210 мм из силикагеля марки МСК, просеянного через сито 150 меш. Неподвижным растворителем служила вода, подвижным — хлороформ с возрастающими добавками *n*-бутанола. Были получены хроматограммы кислых продуктов озонолиза

полимеров. В тех же условиях получена хроматограмма стандартной смеси кислот (рисунок, б, хроматограмма III). При наложении хроматограммы стандартной смеси кислот на хроматограммы исследуемых смесей кислот, видно, что пики объема отдельных кислот совпадают. По совпадению пиков объема доказано, что полученные на хроматограммах пики соответствуют бензойной кислоте, фенил янтарной альдегидокислоте, уксусной и муравьиной кислотам.

Выводы

1. Методом озонолиза исследована микроструктура полимера 1-фенилбутадиена-1,3, полученного в присутствии катализатора $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3 + \text{TiCl}_4$. Определено 52% углеродного скелета полимера в звеньях-1,4, 13% углеродного скелета в звеньях-1,2 и 27% в звеньях-3,4.

2. Исследована структура поли-1-фенилбутадиена-1,3, полученного в присутствии $\text{LiC}_5\text{H}_{11}$. Определено 40% углеродного скелета полимера в звеньях-1,4, 12% углеродного скелета в 1,2-звеньях и 26% в 3,4-звеньях.

3. Показано, что все звенья-1,4 исследуемых поли-1-фенилбутадиенов-1,3 входят в участки 1,4-1,4 полимерной цепи (в продуктах озонолиза не обнаружена янтарная кислота).

Ленинградский государственный
университет им. А. А. Жданова

Поступила в редакцию
25 II 1965

ЛИТЕРАТУРА

1. P. de Radzitzki, G. Smets, Bull. Soc. Chim. Belg., 62, 320, 1953.
2. F. Fischer, H. Düll, L. Ertel, Ber., 65, 1468, 1932.
3. C. S. Marvel, R. D. Rands, J. Amer. Chem. Soc., 72, 2642, 1950; А. И. Якубчик, С. К. Зыкова, Ж. прикл. химии, 29, 1591, 1956; А. И. Якубчик, Н. Г. Касаткина, Г. И. Демидова, Г. Б. Федорова, Ж. общ. химии, 27, 1195, 1957.
4. J. Kolthoff, T. Lee, M. Mairs, J. Polymer Sci., 2, 206, 1947; Н. Г. Касаткина, Ж. прикл. химии, 32, 170, 1959.
5. J. K. Still, E. D. Vessel, J. Polymer Sci., 49, 419, 1961; А. Д. Алиев, А. В. Арбатский, М. В. Шишкина, Б. А. Кренцель, Докл. АН СССР, 153, 383, 1963.
6. А. И. Якубчик, Н. Г. Касаткина. Ж. общ. химии, 25, 1473, 1955; 26, 699, 1956.
7. С. В. Лебедев, Г. Г. Коблянский, А. И. Якубчик, ЖРХО, 56, 265, 1924.
8. А. И. Якубчик, А. А. Васильев, В. М. Жабина, Ж. прикл. химии, 17, 107, 1944.
9. J. D'Ans, A. Kneip, Ber., 48, 1136, 1915.

STUDYING OF MICROSTRUCTURE OF POLY-1-PHENYLBUTADIENES-1,3

N. G. Kasatkina, V. E. Konkin

Summary

By means of ozonization it was studied microstructure of phenyl-butadiene-1,3 prepared with catalyst $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{TiCl}_4$ (polymer 1) and $\text{LiC}_5\text{H}_{11}$ (polymer 2). The ozonolysis products were separated by column distribution chromatography. The content of 1,2-units was determined with formic acid, the amount of 3,4-units with benzoic acid, the amount of 1,4-units with phenylsuccinic aldehydo acid, the latter being separated and characterized for the first time at poly-1-phenylbutadiene ozonolysis. The polymer was shown to contain 52% of carbon skeleton in 1,4-units, 13% in 1,2-units and 26% in 3,4-units. The ozonolysis products do not contain succinic acid that goes in favour that 1,4-units in polymer chain are only in 1,4—1,4 sequences.