

УДК 66.095.26:678.744:678-13

КАТИОННАЯ СОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ВИНИЛАРИЛОВЫХ ЭФИРОВ  
С АКРОЛЕИНОМ*М. Ф. Шостаковский, Г. Г. Скворцова, К. В. Запущная,  
В. Г. Козырев*

В предыдущих сообщениях было выяснено, что винилариловые эфиры склонны к образованию сополимеров с акролеином под влиянием катализаторов типа Фриделя — Крафтса, изучены побочные продукты этой реакции и показано, что структуры полученных сополимеров включают тетрагидропирановые циклы [1]. В литературе отсутствовали какие-либо другие сведения о сополимеризации простых виниловых эфиров с акролеином.

В данной работе исследовали влияние соотношения мономеров на выход, состав, свойства сополимеров и вычисляли относительные активности мономеров в реакции винилариловых эфиров с акролеином под влиянием хлористого олова.

Сополимеризация акролеина с винилариловыми эфирами осуществлялась нами на примере виниловых эфиров фенолов (ВЭФ), *o*-крезола (ВЭоК), *m*-крезола (ВЭмК), *n*-крезола (ВЭпК) и тимола (ВЭТ) при следующих исходных соотношениях компонентов: 0 : 100; 10 : 90; 25 : 75; 50 : 50; 75 : 25; 90 : 10; 100 : 0.

## Экспериментальная часть

Исходные винилариловые эфиры были получены из ацетилена и соответствующих фенолов по реакции Фаворского — Шостаковского: ВЭФ, т. кип. 44,5°/10 мл,  $n_{D}^{20}$  1,5227; ВЭоК, т. кип. 59°/3 мл,  $n_{D}^{20}$  1,5170; ВЭмК, т. кип. 176°/726 мл,  $n_{D}^{20}$  1,5186; ВЭпК, т. кип. 175°/760 мл,  $n_{D}^{20}$  1,5180; ВЭТ, т. кип. 47,5°/15 мл,  $n_{D}^{20}$  1,5076.

Виниловые эфиры подвергали тщательной очистке: промывали щелочью, затем водой, высушивали над прокаленным поташом, многократно перегоняли в вакууме, выдерживали над металлическим натрием. О степени их чистоты судили по физико-химическим константам и данным газо-жидкостной хроматографии.

Применяемый в реакции сополимеризации акролеин тщательно высушивали вымораживанием в смеси с *m*-ксилолом (соотношение *m*-ксилол : акролеин = 9 : 1), выдерживали над хлористым кальцием, многократно перегоняли, используя фракцию с т. кип. 52,5°/730 мл,  $n_{D}^{20}$  1,4010—1,4012. Литературные данные: т. кип. 52,69°/760 мл,  $n_{D}^{20}$  1,4017 [2].

Сополимеризация ВЭТ с акролеином. Реакцию проводили в блоке, в четырехгорлых колбах, терmostатируемых при  $20 \pm 0,05^{\circ}$ , снабженных механической мешалкой с ртутным затвором, обратным холодильником, термометром и трубкой для ввода сухого очищенного азота. 9,04 г ВЭТ и 0,96 г акролеина (соотношение 75 : 25) помещали в колбу и при тщательном перемешивании вносили 0,15 г  $\text{SnCl}_2$ , растворенного в 1,5 мл абсолютированного диэтилового эфира. Через 48 час. реакцию прерывали добавлением 250 мл абсолютированного этанола. Осажденный сополимер освобождали от остатка мономеров повторным переосаждением из ацетонового раствора (10 мл ацетона) абсолютированным диэтиловым спиртом (250 мл), а затем высушивали в вакууме при  $40^{\circ}$  до постоянного веса. Получено 1,45 г твердого продукта с т. пл. 78—83°, молекулярный вес 1540.

Найдено, %: С 76,34; Н 8,33; О 15,33.  
 $C_{12}H_{16}O_3$ . Вычислено, %: С 81,77; Н 9,45; О 9,08.  
 $C_8H_8O$ . Вычислено, %: С 64,27; Н 7,49; О 28,54

Аналогично проводили и другие опыты, результаты которых представлены в табл. 1.

Таблица 1  
**Сополимеризация винилариловых эфиров ( $M_1$ ) с акролеином ( $M_2$ ) и свойства полученных сополимеров**

Виниловый эфир	Соотношение компонентов, мол. %		Найдено кислосода, %	Состав сополимеров		Т. пл., °C	Число вязкости, дл/г	Мол. вес	Выход, %
	$M_1$	$M_2$		$M_1$	$M_2$				
Фенола	100	0	13,38	100	0	--	3,1	720	52,0
	90	10	16,26	66	34	--	--	--	68,6
	75	25	17,80	52	48	75	4,8	1100	30,8
	50	50	21,32	30	70	85	5,8	1350	26,3
	25	75	25,14	11	89	140	13,6	3200	11,3
	0	100	28,60	0	100	135	--	--	12,0
<i>o</i> -Крезола	100	0	11,90	100	0	60	4,2	980	33,5
	75	25	16,04	56	44	70	5,5	1280	31,4
	50	50	21,92	21	79	101	7,5	1800	23,0
	25	75	25,59	8	92	135	9,3	2200	20,0
	10	90	26,98	5	95	65	--	--	45,4
<i>m</i> -Крезола	100	0	11,98	100	0	52	5,5	1280	43,7
	90	10	14,36	72	28	75	--	--	44,1
	75	25	16,02	56	44	65	4,0	930	38,4
	50	50	11,51	33	67	85	7,6	1800	36,4
	25	75	22,51	19	81	145	8,0	1850	12,7
	10	90	23,48	9	91	103	6,6	--	63,4
<i>n</i> -Крезола	100	0	11,89	00	0	65	3,5	820	53,8
	90	10	15,64	60	40	--	--	--	54,6
	75	25	16,75	51	49	50	4,5	1050	25,4
	50	50	13,73	36	64	74	5,3	1200	44,3
	25	75	23,43	15	85	115	7,8	1800	33,2
	10	90	28,60	15	85	67	--	--	18,1
Тимола	100	0	9,16	00	0	50	5,1	1200	28,9
	90	10	13,33	53	47	55	8,8	2060	28,3
	75	25	15,33	40	60	83	6,7	1540	14,5
	50	50	17,67	29	71	109	8,5	2000	16,3
	25	75	24,63	7	93	149	12,3	2880	15,2
	10	90	25,53	5	95	--	--	--	71,0

**Сополимеризация ВЭПК и акролеина в бензоле.** В реакционный сосуд поместили 3 г ВЭПК, 1,25 г акролеина (соотношение 50:50) и 10 мл бензола. При постоянном перемешивании добавили 0,0425 г  $SnCl_4 \cdot 5H_2O$ , растворенного в 1 мл диэтилового эфира. Через 4 часа реакционная смесь пожелтела и начала заустевать. Реакцию прекратили добавлением 350 мл абсолютизированного этанола. После повторного осаждения таким же количеством спирта из ацетонового раствора и высушивания в вакууме было выделено 1,605 г сополимера с т. пл. 90—95°; молекулярный вес 1100. После упаривания спиртового раствора до 10 мл из него удалось выделить 2,30 г вязкой полимерной жидкости. Суммарный выход продуктов сополимеризации составил 3,90 г (91% от теоретич.).

Увеличение объема растворителя до 15—25 мл приводит к замедлению реакции, понижению конверсии до 60% и уменьшению молекулярного веса продуктов до 500—700.

Молекулярный вес сополимеров находили вискозиметрически с использованием уравнения Штадингера  $\eta_{sp}/c = K_m M$ , где  $K_m = 4,45 \cdot 10^{-3}$ , как это было определено нами ранее. Вязкость определяли для 1%-ных растворов в ацетоне в вискозиметре Оствальда с диаметром капиляра 0,6 мм. Прибор терmostатирован при  $20 \pm 0,02^\circ$ . Состав сополимеров определяли по данным анализа, используя симметричное изменение элементарного состава (углерода и кислорода) в сополимерах в зависимости от молекулярного состава. Большая разница содержания кислорода в винилариловых эфирах и акролеине позволила произвести указанные выше расчеты. Так вычислено, %: для ВЭФ ( $C_8H_8O$ ): С 79,98; Н 6,70; О 13,32; для ВЭК ( $C_9H_{10}O$ ): С 80,56; Н 7,51; О 11,93; для ВЭТ ( $C_{12}H_{16}O$ ): С 81,77; Н 9,45; О 9,08; для акролеина ( $C_3H_4O$ ): С 64,27; Н 7,49; О 28,54.

## Обсуждение результатов

В результате проведенных исследований установлено, что соотношение мономеров значительно влияет на глубину конверсии. Увеличение концентрации акролеина от 10 до 75 мол. % в исходной смеси понижает выход полимерных продуктов (рис. 1). Из сравнения пяти кривых видно, что глубина превращения при сополимеризации акролеина с ВЭпК несколько выше, чем при сополимеризации всех остальных виниловых эфиров. Несмотря на варьирование различных условий реакции, нам не удалось достичь выхода твердых продуктов сополимеризации более 60 %. Так, понижение температуры реакции до 0° сильно задерживало начало роста полимерной цепи и значительно уменьшало выход полимеров. Повышение температуры до 40° способствовало более ускоренному протеканию реакции (за 2,5—3 часа), однако в этих условиях конверсия мономеров была также невелика (~ 30 %).

Сополимеризация ВЭпК с акролеином в бензole проводилась в различных условиях. Кривые 1—5 на рисунке 1 показывают зависимость выхода сополимеров винилариловых эфиров от исходного соотношения компонентов. Кривые 1—4 соответствуют сополимеризации ВЭФ, ВЭоК, ВЭМК и ВЭпК, а кривая 5 — с ВЭТ.

Рис. 1. Зависимость выхода сополимеров винилариловых эфиров ( $M_1$ ) с акролеином ( $M_2$ ) от исходного соотношения компонентов.

Сополимеризация  $M_2$ : 1 — с ВЭФ; 2 — с ВЭоК; 3 — с ВЭМК; 4 — с ВЭпК; 5 — с ВЭТ

текала несколько медленнее, но при этом увеличивалась степень превращения мономеров за счет образования низкомолекулярных продуктов сополимеризации, растворимых в спирте.

Во всех опытах по сополимеризации винилариловых эфиров с акролеином наблюдался индукционный период, длившийся при 20° от 5 до 40 час.,

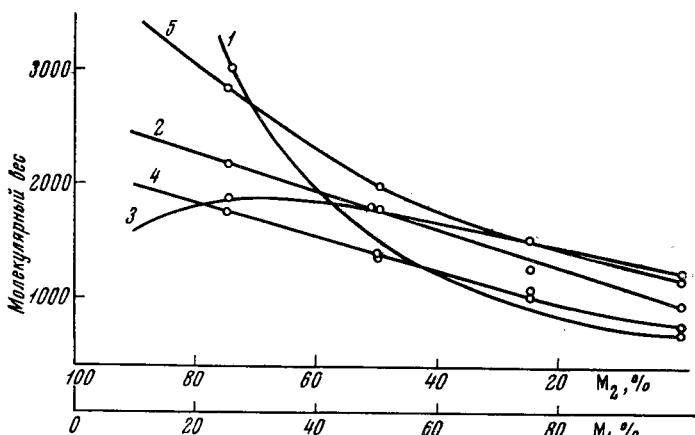


Рис. 2. Влияние исходного соотношения компонентов на величину молекулярного веса сополимеров винилариловых эфиров ( $M_1$ ) с акролеином ( $M_2$ ):

1 — ВЭФ; 2 — ВЭпК; 3 — ВЭМК; 4 — ВЭоК; 5 — ВЭТ

после чего следовал быстрый рост полимерных цепей. Индукционный период и пестационарный характер процесса полимеризации виниловых мономеров в присутствии хлоридов олова наблюдали также и другие авторы [3]. Увеличение молекулярного веса сополимеров происходит симбат-

но концентрации акролеина в исходной смеси. Эта зависимость изображена на рис. 2. Молекулярные веса сополимеров винилариловых эфиров с акролеином невысоки и изменяются в пределах от 700 до 3—4 тысяч.

Все полученные сополимеры представляют собой коричневые полуупрозрачные смолы или желтоватые порошки с т. пл. 60—140°, растворимы в ацетоне, диэтиловом и петролейном эфирах, хуже — в бензole и толуоле, плохо растворимы в спиртах, нерастворимы в воде, устойчивы к гидролизу водой и щелочными растворами. В кислой среде гидролизуются. При нагревании до 98° в течение 3 час. с 5%-ной серной кислотой распадаются на 50% с выделением фенолов и глутарового диальдегида, который был идентифицирован в виде его бис-2,4-динитрофенилгидразона.

Из табл. 1 видно, что почти для всех пар мономеров составов сополимеров не соответствует соотношению компонентов в исходной смеси. Во всех случаях полимерные продукты обогащены звенями акролеина. При исходных соотношениях мономеров  $M_1 : M_2 = 75 : 25$  в сополимер компоненты входят в соотношениях, близких к эквимолекулярным.

Нами сделана попытка выяснить сравнительную реакционную способность винилариловых эфиров в реакции их катионной сополимеризации с акролеином в зависимости от строения и расположения заместителей в бензольном кольце. Как указывает Бреслер [4], общие уравнения, полученные при рассмотрении радикальных процессов сополимеризации, применимы в большинстве случаев для полимеризации, протекающей по ионному механизму. В связи с этим для расчета констант сополимеризации исследуемых винилариловых эфиров с акролеином мы попытались использовать интегральное уравнение состава сополимеров с использованием графического метода пересечения [5]. Найденные относительные активности, представленные в табл. 2, соответствуют средним арифметическим значениям действительных пересечений  $r_1 - r_2$ -диаграмм. Ошибки были определены из средних отклонений этих значений.

Для трех пар мономеров параллельно определяли константы относительной активности графическим методом Штрайхмана [6]. Этим путем для пары мономеров ВЭпК — акролеин найдены значения  $r_1 = 0,97$ ,  $r_2 = 1,01$ ,  $r_1 \cdot r_2 = 0,98$ , при  $p_{\text{const}} = -3,49$ . Для ВЭмК ( $M_1$ ) — акролеин ( $M_2$ )  $r_1 = 0,71$ ,  $r_2 = 1,11$ ;  $r_1 \cdot r_2 = 0,79$ , при  $p_{\text{const}} = -2,62$ . Для мономеров ВЭТ ( $M_1$ ) и акролеин ( $M_2$ )  $r_1 = 0,25$ ,  $r_2 = 1,75$ ,  $r_1 \cdot r_2 = 0,44$ , при  $p_{\text{const}} = 1$ .

Кроме того, сравнительные активности винилариловых эфиров в их реакции сополимеризации с акролеином были определены нами по методу, предложенному Хомутовым [7] с применением уравнения  $K = m_1 / M_1$ , где  $m_1$  — содержание виниларилового эфира в сополимере,  $M_1$  — концентрация винилового эфира в исходной смеси.

Для винилариловых эфиров вычислены средние значения констант: ВЭФ ( $K_{\text{ср}} = 0,615$ ), ВЭоК ( $K_{\text{ср}} = 0,487$ ), ВЭмК ( $K_{\text{ср}} = 0,780$ ), ВЭпК ( $K_{\text{ср}} = 0,839$ ) и ВЭТ ( $K_{\text{ср}} = 0,566$ ).

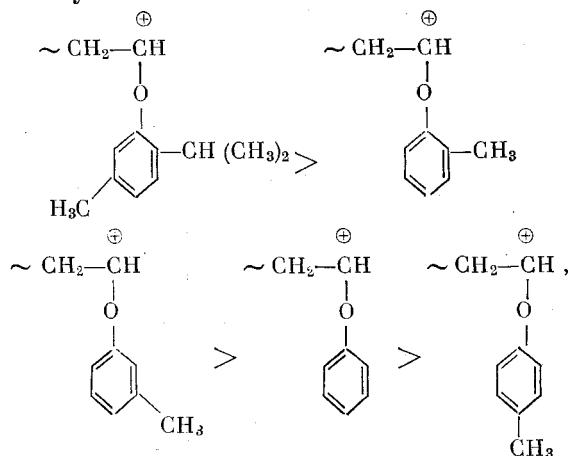
На основании вычисленных констант активности мономеров можно сделать вывод, что макрокатион, оканчивающийся акролеином, всегда несколько более активно взаимодействует с мономерным акролеином, нежели макрокатион, оканчивающийся винилариловым эфиrom. Однако карбониевый ион, на конце которого имеется винилариловый эфир, более активно взаимодействует с акролеином, чем с собственным мономером. Следует отметить, что активности исследуемых сополимеров довольно близки, произве-

Таблица 2  
Относительные активности катионной сополимеризации винилариловых эфиров ( $M_1$ ) с акролеином ( $M_2$ )

$M_1$	$r_1$	$r_2$	$r_1 \cdot r_2$
ВЭФ	$0,86 \pm 0,10$	$0,92 \pm 0,18$	0,79
ВЭоК	$0,32 \pm 0,11$	$0,53 \pm 0,04$	0,17
ВЭпК	$0,96 \pm 0,05$	$0,99 \pm 0,05$	0,96
ВЭТ	$0,18 \pm 0,07$	$1,82 \pm 0,03$	0,33

дения их для всех пар меньше единицы, что говорит о тенденции к чередованию мономерных звеньев.

В соответствии с найденными значениями макрокатионы, оканчивающиеся звеном виниларилового эфира, можно расположить в следующем порядке убывания их устойчивости:



т. е. наименее устойчив, а следовательно, более активен макрокатион, оканчивающийся виниловым эфиrom *n*-крезола. Наименее реакционноспособны в сополимеризации с акролеином виниловые эфиры *o*-крезола и тимола, по-видимому, вследствие стерических препятствий благодаря наличию заместителей в орто-положении.

### Выводы

Исследована реакция сополимеризации виниловых эфиров фенола, *o*-, *m*-, *n*-крезолов и тимола с акролеином под влиянием хлористого олова в зависимости от исходного соотношения компонентов. Определены константы их относительной активности.

Иркутский институт  
органической химии  
СО АН СССР

Поступила в редакцию  
14 II 1966

### ЛИТЕРАТУРА

1. М. Ф. Шостаковский, Г. С. Скворцова, М. Я. Самойлова, К. В. Запунная, Изв. СО АН СССР, 1961, № 2, 50; 1961, № 12, 37; М. Ф. Шостаковский, Г. Г. Скворцова, К. В. Запунная, Высокомолек. соед., 5, 767, 1963; Изв. АН СССР, серия химич., 1965, 2032; М. Ф. Шостаковский, Г. Г. Скворцова, К. В. Запунная, В. Г. Коzyрев, Докл. АН СССР, 162, 424, 1965.
2. С. А. Баллард, Г. В. Финч, Б. П. Гейер, Г. В. Хирн, К. В. Смит, Р. Р. Уэстон, IV Международный нефтяной конгресс, Гостоптехиздат, 5, 181, 1956.
3. Т. Нигашимага, С. Окамура, Chem. High Polymers Japan, 186, 635, 1960; Ш. Наджимутдинов, Е. П. Чернева, В. А. Карагин, Высокомолек. соед., 7, 1173, 1965.
4. Л. С. Бреслер, Успехи химии, 34, 895, 1965.
5. F. R. Mayo, F. M. Lewis, J. Amer. Chem. Soc., 66, 1594, 1944; F. R. Mayo, C. Walling, Chem. News, 46, 181, 1950.
6. Г. А. Штраихман, А. А. Ваншейдт, Г. А. Петрова, Ж. физ. химии, 32, 512, 1958.
7. А. М. Хомутов, Высокомолек. соед., 5, 1121, 1963.

### CATIONIC COPOLYMERIZATION OF VINYLARYL ETHERS WITH ACRYLEIN

*M. F. Shostakovskii, G. G. Skvortsova, K. V. Zapunnaya, V. G. Kozyrev*  
Summary

It have been studied effect of monomers ratio on yield composition and behaviour of the copolymers at cationic copolymerization of vinylaromatic ethers with acrolein initiated with  $\text{SnCl}_4$ . The increased acrolein content in the feeding mixture decreases yield and increases molecular weight of the products. Determination of copolymerization constants by the methods of Shtraikhman and Mayo and Lewis shows that acrolein is somehow more active monomer.