

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 66.095.26 : 678(55+746)-13

СОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ БЕНЗАЛЬДЕГИДА
И МАСЛЯНОГО АЛЬДЕГИДА СО СТИРОЛОМ*А. А. Дургарян, А. О. Агумян, А. С. Григорян*

Как уже сообщалось, нами впервые получены сополимеры бензальдегида и масляного альдегида со стиролом [1]. Ранее были получены сополимеры альдегидов с кетенами [2] и альдегидов с альдегидами [3]. В работе [4] описан ИК-спектр сополимера бензальдегида со стиролом. В данной статье приводятся подробные данные о сополимеризации альдегидов со стиролом.

Экспериментальная часть

Опыты вели в атмосфере азота. Альдегиды были высушены сульфатом кальция. Бензальдегид (БА) перегнан в вакууме, а масляный альдегид (МА) — при обычных условиях. Стирол, после очистки обычным образом, высущен сульфатом кальция и перегнан в вакууме.

Эфират фтористого бора использован после обычной перегонки. Изопропилат алюминия получен по прописи [5], хлористый алюминий использован марки «чистый».

Сополимеризацию проводили в ампулах. В качестве растворителя использован бензол и осадителя — метанол. В отсутствие катализатора в холостых опытах сополимеризация практически не протекала. Сополимеры высушены при 60° в вакууме. Определение альдегида в исходной смеси и после завершения реакции проведено по прописи [6], а стирола — по прописи [7]. Заранее проверена пригодность методов определения мономеров в присутствии изопропилата алюминия. Составы сополимеров определены по содержанию углерода в сополимере.

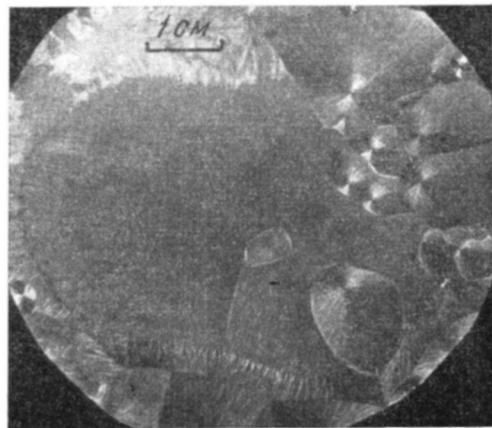
Результаты опытов и их обсуждение

Исследована сополимеризация БА и МА со стиролом под действием эфириата фтористого бора при 50°. Эти данные приведены на рис. 1. Сополимеризация БА при температуре от 12 до 50° протекает довольно быстро, МА сополимеризуется относительно медленно.

Зависимость состава сополимера от состава исходной смеси при сополимеризации БА со стиролом под действием эфириата фтористого бора подчиняется уравнению состава сополимера Майо и Льюиса (найдено $r_1 = 1,8$, $r_2 = 0,5$). Согласно значениям констант сополимеризации стирол почти в два раза активнее БА.

Зависимость состава сополимера от состава исходной смеси при сополимеризации МА со стиролом в присутствии эфириата фтористого бора не подчиняется уравнению Майо и Льюиса. Если в случае ароматических альдегидов закономерности их гомополимеризации неизвестны и поэтому трудно судить об их свойствах как мономеров, то в случае МА известно, что при высоких температурах полимеризация в заметной степени обратима; сам полимасляный альдегид деполимеризуется при обычных темпера-

К статье И. Ю. Царевской, к стр. 482



Пленка полипропилена

К статье А. А. Дургаряна и др., к стр. 483

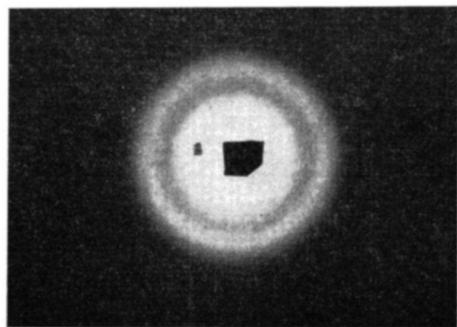
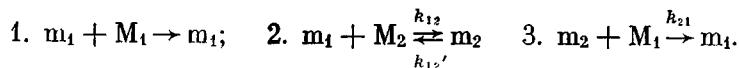


Рис. 4. Рентгенограмма пленки сополимера БА, катализатор $\text{Al}(\text{OC}_3\text{H}_7-\text{изо})_3$

турах [8]. Имея в виду вышесказанное, для описания реакции приняли следующую схему:



Приняв, что во время реакции имеет место квазистационарность активных центров и что кинетическая и молекулярная цепи достаточно длинны, получаем следующее уравнение состава сополимера:

$$d[M_1] / d[M_2] = 1 + r_1 S + r_1 \rho_{12} / [M_2], \quad (1)$$

$$\text{где } r_1 = k_{11} / k_{12}; \quad \rho = k_{12}' / k_{21}; \quad S = [M_1] / [M_2].$$

Используя уравнение (1) в видоизмененном виде

$$1 / r_1 = m_2 S / (m_1 - m_2) + m_2 \rho_{12} / (m_1 - m_2) M_2,$$

определенiли константы r_1 и ρ_{12} методом пересечения прямых и уточнили их значения подбором кривых методом проб и ошибок: найдено, что $r_1 = 5,5$, $\rho_{12} = 1,2$. Рассчитанная кривая на рис. 1 сопоставлена с экспериментальными точками.

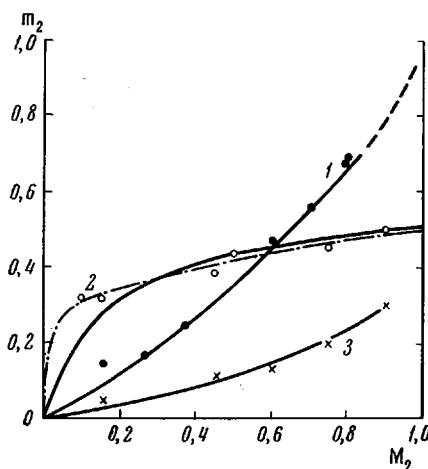
Согласно значениям констант, стирол активнее МА в 5,5 раза, а при единичных концентрациях активных центров и мономера M_1 (стирол) отщепление альдегида от конца цепи протекает в 1,2 раза быстрее, чем присоединение стирола к концу этой расгущей цепи. Эти данные показывают, что при 50° БА активнее МА при сополимеризации со стиролом под действием эфира фтористого бора.

БА сополимеризуется со стиролом под действием изопропилата алюминия с образованием сополимера с высоким молекулярным весом (см. таблицу). Полученные данные приведены на рис. 1. Согласно этим данным рассчитаны константы сополимеризации по уравнению Майо и Льюиса [9] ($r_1 = 0,3$, $r_2 = 0$) и уравнению, учитывающему влияние предыдущих групп на активность концевой группы [10]:

$$d[M_1] / d[M_2] = 1 + r_1' S \frac{r_1 S + 1}{r_1' S + 1} \quad (2)$$

Рис. 1. Зависимость состава сополимера от состава исходной смеси при сополимеризации стирола (M_1) в массе при 50°:

1 — с БА (эфират фтористого бора, 0,3 мол.-%); 2 — с БА (изопропилат алюминия, 1,0 мол.-%); 3 — с МА (эфират фтористого бора, 0,3 мол.-%). M_2 — мольная доля альдегида в исходной смеси, m_2 — мольная доля альдегида в сополимере



($r_1 = 0,035$, $r_1' = 1,0$). Рассчитанные кривые совместно с экспериментальными точками приведены на рис. 1. Сплошная линия рассчитана согласно уравнению Майо и Льюиса, а другая — с использованием уравнения (2). Из этих двух уравнений последнее лучше совпадает с экспериментальными данными, чем первое.

Согласно приведенным данным имеет место сильное чередование единиц при сополимеризации под действием изопропилата алюминия. Нужно отметить, что опыты по сополимеризации в присутствии изопропилата алюминия не всегда воспроизводимы; иногда полимеризация вообще не имеет места или выходы не превышают 5%. Одновременно протекает реакция Тищенко, что доказано как идентификацией бензилового эфира бензойной кислоты в продуктах реакции, так и определением БА до и после реакции методом оксимирования. Заранее проверена возможность применения дан-

ного метода в присутствии изопропилата алюминия. При одном опыте в 1 г исходной смеси определены 0,00476 моля стирола и 0,00474 моля БА, а после 12-часового нагревания в 1 г смеси обнаружено 0,00460 моля стирола и 0,00042 моля БА. Так как получено 0,05 г полимера из 10 г смеси мономеров, то очевидно, что БА расходуется на другие реакции.

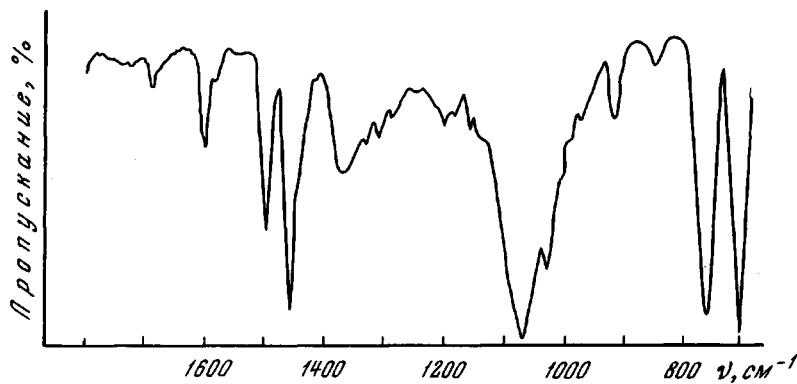


Рис. 2. ИК-спектр сополимера МА

Ввиду того, что наблюдается определенная зависимость состава сополимера от состава исходной смеси при сополимеризации в присутствии изопропилата алюминия, то можно предположить, что полимеризация в основном протекает в начале реакции.

Были сняты ИК-спектры сополимеров. Спектр сополимера БА со стиролом, полученного под действием эфирата фтористого бора, совпадает с литературным [4]. Спектр сополимера МА со стиролом приведен на рис. 2. Спектр сополимера сильно отличается от спектра полистирола в области 800–1700 см⁻¹ сильным поглощением при 1070 см⁻¹, что, очевидно, является поглощением С—О—С-связи. В области же О—Н-связей сополимер не имеет поглощения. Из вышеприведенных данных следует, что МА входит в сополимер, образуя С—О—С-связи.

Спектр сополимера БА, полученный в присутствии изопропилата алюминия, снятый с пленки (рис. 3, а), отличается от спектра полистирола в основном слабым поглощением при 1270–1290 см⁻¹. Однако в растворе в четыреххлористом углероде (рис. 3, б) сополимер имеет сильное поглощение при 1122 см⁻¹. Можно предположить, что этот сополимер по неизвестным причинам в твердом состоянии не дает полосы поглощения С—О—О-связи, или она сильно смещена в сторону коротких волн (1270–

Температуры плавления и $[\eta]$ некоторых сополимеров стирола с МА и БА, полученных при 50°

| Мономер, сополимеризующийся со стиролом | Катализатор | Мол. доли альдегида в сополимере | Т. пл., °C | $[\eta]$ в бензоле при 30°, мл/г |
|---|--|----------------------------------|------------|----------------------------------|
| Бензальдегид | $\text{BF}_3 \cdot \text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ | 0,59 | 90–91 | — |
| То же | То же | 0,47 | 90–91 | 14 |
| » » | » » | 0,24 | 82–84 | — |
| » » | » » | 0,17 | — | 10 |
| » » | $\text{Al}(\text{OC}_3\text{H}_7\text{-изо})_3$ | 0,32 | 184–190 | — |
| » » | То же | 0,36 | 178–180 | 158 |
| » » | » » | 0,39 | 170–172 | — |
| » » | » » | 0,44 | 140–142 | — |
| » » | AlCl_3 | 0,29 | — | 25 |
| Масляный альдегид | $\text{BF}_3 \cdot \text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ | 0,08 | 148–151 | — |
| То же | То же | 0,12 | 136–140 | — |
| | » » | 0,21 | 122–128 | — |

1290 cm^{-1}). В растворе выявляется полоса поглощения С—О—С-связи, однако она тоже смешена в область коротких волн по сравнению с полосой поглощения сополимера, полученного в присутствии эфирата фтористого бора. Согласно определению гидроксильных групп [11] в пределах ошибки опыта О—Н-группа в сополимерах отсутствует. В сополимере, содержащем 45 мол. % БА (катализатор $\text{BF}_3 \cdot \text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$), вес полимера на одну

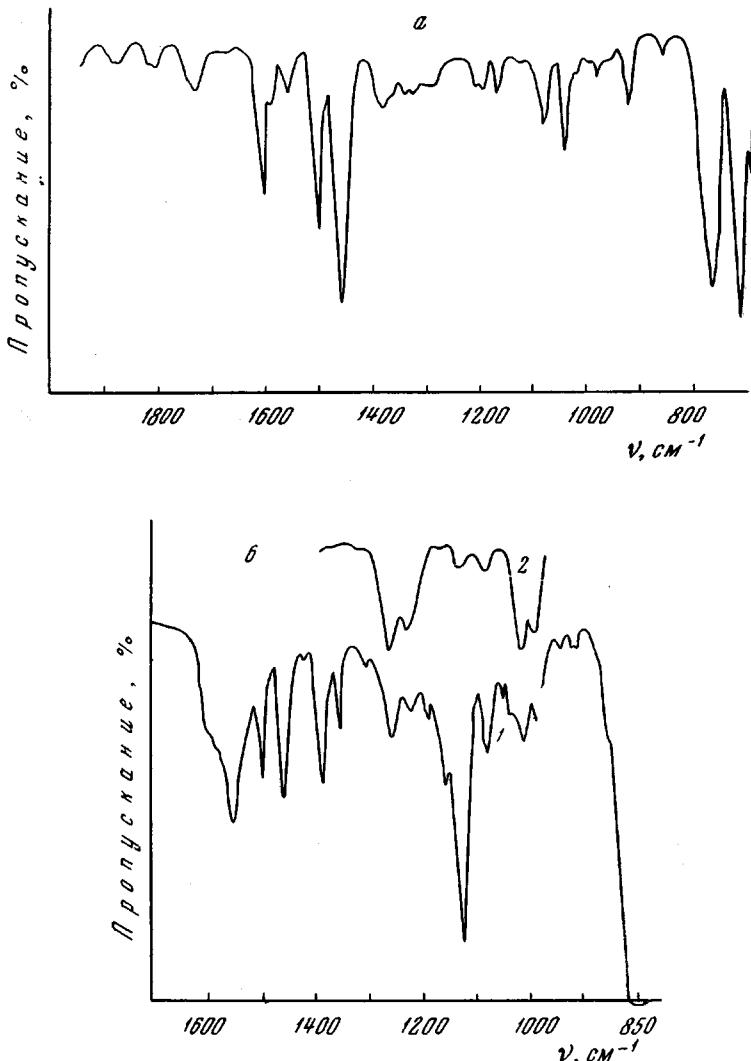


Рис. 3. Спектр сополимера БА, катализатор $\text{Al}(\text{OC}_3\text{H}_7-\text{изо})_3$:
а — пленка; б: 1 — раствор в CCl_4 , 2 — CCl_4 (слой той же толщины)

тидроксильную группу составляет 1637; в случае изопропилата алюминия найдено 1100. На основе вышеуказанного можно принять, что и в случае катализатора изопропилата алюминия при сополимеризации также образуется сополимер с С—О—С-связями в основной цепи.

Рентгенограмма пленки, использованной для снятия спектра, показывает, что сополимер в основном аморфен (рис. 4) (см. вклейку к стр. 482).

Выражаем глубокую благодарность сотрудникам Института органической химии АН АрмССР А. В. Мушегяну и Л. А. Акопяну за снятие ИК-спектров, зав. кафедрой строения веществ Ереванского государственного

университета П. А. Безиргянину и его сотрудникам за снятие рентгенограммы, сотруднику нашей лаборатории А. Г. Алоян за проведение элементарных анализов.

Выводы

1. Исследована сополимеризация бензальдегида и масляного альдегида со стиролом под действием эфирата фтористого бора, а в первом случае также и изопропилата алюминия.

2. Определены константы сополимеризации в случае бензальдегида с использованием обычного уравнения состава сополимера ($r_1=1,8$, $r_2=0,5$, $\text{BF}_3 \cdot \text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$; $r_1 = 0,3$, $r_2 = 0,0$, $\text{Al}(\text{OC}_3\text{H}_7\text{-изо})_3$); в случае масляного альдегида использовано уравнение, учитывающее обратимость реакции роста цепи с участием масляного альдегида.

3. ИК-спектры сополимеров показывают, что при вышеуказанных реакциях сополимеризации образуются эфирные связи ($\text{C}-\text{O}-\text{C}$).

Ереванский государственный университет

Поступила в редакцию

28 X 1966

ЛИТЕРАТУРА

1. А. А. Дургариан, А. О. Агумян, Высокомолек. соед., 5, 1755, 1963.
2. G. Natta, G. Mezzanti, G. F. Pregaglia, M. Binaghi, J. Amer. Chem. Soc., 82, 5511, 1960; G. Natta, G. Mezzanti, G. F. Pregaglia, G. Pozzi, J. Polymer Sci., 58, 1201, 1962.
3. A. Tanak, K. Hatada, J. Horumi, E. Eudo, R. Fujishige. J. Polymer Sci., B2, 181, 1964.
4. R. Kaff, I. L. Cook, B. V. Ettling, J. Polymer Sci., A3, 3541, 1965.
5. Органические реакции, сб. 2, Изд-во иностр. лит., 1950, стр. 217.
6. Аналитическая химия полимеров, т. 1, Изд-во иностр. лит., 1963, стр. 386.
7. С. Вайбель, Идентификация органических соединений, Изд-во иностр. лит., 1957, стр. 287.
8. М. В. Чистяков, Успехи химии, 31, 461, 1962.
9. F. R. Mayo, F. M. Lewis, J. Amer. Chem. Soc., 66, 1594, 1944.
10. А. А. Дургариан, Г. М. Бегянин, Изв. АН АрмССР, Химич. науки, 18, 432, 1965.
11. С. Вайбель, Идентификация органических соединений, Изд-во иностр. лит., 1957, стр. 83.

УДК 661.728.89

ВЛИЯНИЕ СТРУКТУРНЫХ ПРЕВРАЩЕНИЙ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ НА ТОНКУЮ СТРУКТУРУ ЦИАНЭТИЛИРОВАННЫХ ПРЕПАРАТОВ

*К. Х. Разиков, Э. Д. Тягай, Т. Сайдалиев,
Ю. Т. Ташиулатов, Х. У. Усманов*

В работе рассмотрено влияние структурных превращений целлюлозы, обусловленных различной обработкой, на тонкую структуру цианэтилированных препаратов, которую исследовали с помощью электронно-микроскопического, рентгенографического и ИК-спектроскопического методов.

В табл. 1 приведены объекты исследования*, условия получения которых описаны ранее [1, 2].

На рис. 1 (см. вклейку к стр. 483) приведены электронно-микроскопические фотографии фрагментов фибрillлярной структуры исходной цел-

* Авторы выражают благодарность В. И. Садовниковой за помощь в получении цианэтилированных препаратов.