

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ  
СОЕДИНЕНИЯ

Том VII

№ 12

1965

УДК 678.01 : 53+678.744

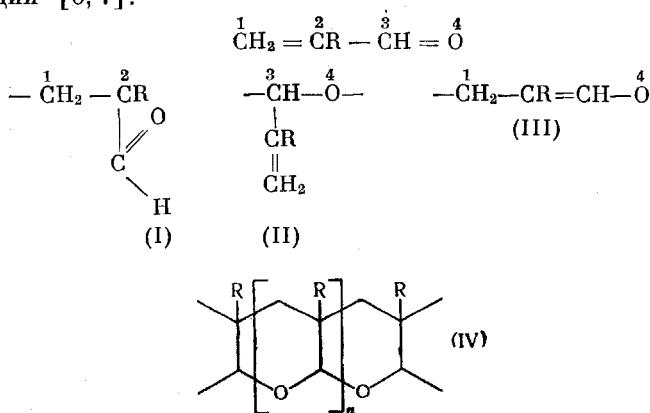
СТРОЕНИЕ ПОЛИМЕРОВ МЕТАКРОЛЕИНА, ПОЛУЧЕННЫХ  
В ПРИСУТСТВИИ КАТАЛИЗАТОРОВ АНИОННОГО ТИПА \*

*М. М. Котон, И. В. Андреева, Ю. П. Гетманчук,  
Л. Я. Мадорская, Е. И. Покровский, А. И. Колыцов,  
В. А. Филатова*

Полимеры акролеина и его производных, полученные при использовании ионных катализаторов, как правило, отличаются по свойствам от полимеров, образующихся в присутствии инициаторов радикального типа. Высокомолекулярные полимеры метакролеина (МА), полученные Котоном и Андреевой [1] в условиях окислительно-восстановительной полимеризации, имеют относительно простое строение. Значительно сложнее построены полимеры, образующиеся в присутствии катализаторов ионного типа.

О способности к катионной полимеризации МА мало известно [2, 3], а о структуре получаемых полимеров имеются только некоторые предположения [3, 4]. На наличие в полимерной цепи конденсированных тетрагидропирановых циклов при полимеризации МА в присутствии газообразного трехфтористого бора при низких температурах в блоке указывалось Андреевой и Котоном [3]. Полимеры указанной структуры не взаимодействуют с реактивами на альдегидную группу в отличие от полимеров с циклической структурой, имеющей полуацетально-эфирный характер [1, 5].

Наличие в мономерной молекуле винильной группы наряду с карбонильной и их сопряжение дало основание Шульцу [5] предположить, что в полимерной цепи могут быть звенья, построенные по-разному. Преимущественное содержание той или иной структуры по положению 1,2; 3,4; 1,4 или циклической может быть достигнуто при изменении условий полимеризации [6, 7]:



\* 3-е сообщение из серии «Полимеризация акролеина и его производных».

Детальное исследование структуры полимера акролеина, полученного при низких температурах в присутствии анионных катализаторов, проведено Шульцем и Пассманом [8]. В этом же сообщении авторы указали на невозможность полимеризации метакролеина под действием Na-нафталина и тритида Na даже при комнатной температуре.

Котону и Андреевой [9] удалось осуществить полимеризацию МА и  $\alpha$ -этилакролеина под действием указанных катализаторов.

Предметом настоящего сообщения является исследование структуры полученных полимеров. Если акролеин, как было показано нами (при температуре полимеризации — 10°) и Шульцем [8], дает главным образом структуру 3,4 (тип II), то для МА в этих условиях полимеризация протекает с образованием преимущественно циклической структуры (тип IV).

В полимерах наряду со звеньями типа IV имеются звенья типа II и типа I. Количественное соотношение между структурами непостоянно и зависит от условий проведения полимеризации, что и приводит к изменению химических и физических свойств полимеров.

### Экспериментальная часть

**Полимеризация метакролеина.** Очистка мономера, растворителей и техника экспериментальной работы описаны нами ранее [3, 9].

**Полимеризация  $\alpha$ -этилакролеина.** Мономер получался по реакции Манніха из масляного альдегида, формальдегида и солянокислого диметиламина [6]. Очистку мономера проводили аналогично очистке МА. Полученный мономер имел  $n_D^{20}$  1,4338, т. пл. 92,5—93,0° и чистоту по газо-хроматографическому анализу 99,9%. Заполнение ампул для полимеризации  $\alpha$ -этилакролеина с Na-нафталином проводили в указанных выше условиях [9]. Полученный полимер очищался переосаждением из ТГФ в  $n$ -гептана. Условия получения и характеристика поли- $\alpha$ -этилакролеина приведены в табл. 1.

Следует отметить, что в отличие от МА полимеризация  $\alpha$ -этилакролеина проходит только при комнатной температуре. При использовании повышенных количеств инициатора (6—8 мол.-%) полимеризация проходит и при —10°, но при этом получаются очень низкомолекулярные полимеры.

Таблица 1

#### Условия получения полимеров метакролеина в присутствии катализаторов анионного типа и их свойства

Опыт, №	Мономер	Катализатор	Концентрация катализатора, мол.-%	Температура полимеризации, °C	Растворитель*	Время полимеризации, часы	Выход, %	Т. размягч., °C	[η] в бензоле
49 <sup>a</sup>	Метакролеин	Na-Нафталин	0,3	—20	ТГФ	30	40	—	—
49 <sup>b</sup>		Тритиd Na	0,2	—20	ТГФ	30	50	—	—
48 <sup>a</sup>		Na-Нафталин	0,3	—10	ТГФ	16	75	290— 300	0,13
48	Тритиd Na	0,2	—10	ТГФ	15	70	285— 292	—	0,14
46	Na-Нафталин	1,2	—10	ТГФ	14	66	293— 299	—	0,13
39	То же	1,2	0	ТГФ	26	82	255— 262	—	0,12
38	»	1,2	+20	ТГФ	12	80	215— 218	—	0,10
35	Na металлический	1,2	От 0 до +20	Бензол	6	68	120— 170	—	0,08
61	То же	4,0	+40	ТГФ	2	87	—	—	0,05
52	$\alpha$ -Этилакролеин	2,0	+20	ТГФ	21	61	—	—	0,06

\* ТГФ — тетрагидрофуран.

Количественные данные анализа путем окисления, гидрирования, окисления пербензойной кислотой (ПБК) и озонирования приведены в табл. 2. Определение двойных связей бромид-броматным методом и методом Вайса давало завышенные результаты вследствие взаимодействия галоида со звеньями полимеров, не имеющими двойных связей. Кривые гидрирования, окисления и озонирования приведены соответственно на рис. 1, 2, 3.

В дополнение к методам химического анализа для выяснения структуры полимеров были получены ИК-спектры и спектры протонного магнитного резонанса полимерных молекул.

ИК-спектры снимали на спектрофотометре фирмы «Ниппон — Бунко» модели DS-301 с призмой из NaCl в области 4000—600 см<sup>-1</sup> в таблетках с KBr (рис. 4) и для количественного измерения — в растворе в пиридине.

Спектры протонного магнитного резонанса снимали на приборе GNM-3 при комнатной температуре на частоте 40 мгц. В качестве растворителя использовали хлороформ с предварительно установленной спектральной чистотой. Концентрация растворов полимеров составляла 100—150 г/л. Химические сдвиги функциональных групп измерены в шкале  $\tau$  [19].

### Обсуждение результатов

Как видно из приведенных выше возможных структур полиакролеинов, три из них имеют функциональные группы, способные взаимодействовать с рядом реагентов, и, таким образом, определяются количественно. Для циклической структуры полиметакролеина (ПМА) (типа IV), по-видимому, химические методы неприменимы и следует удовлетвориться методами спектроскопии.

Кроме указанных типов звеньев в полимерной цепи ПМА, нами методом ИК-спектроскопии установлено наличие лактонных колец (структур V).

В табл. 2 приведены сводные результаты анализов по изучению структуры образцов ПМА, полученных в различных условиях под действием анионных катализаторов.

При проведении озонирования в реакцию вступали как двойные связи, так и альдегидные группы, поэтому количество поглощенного озона соответствует их сумме. При проведении гидрирования и окисления пербензойной кислотой учитывалась возможность восстановления и окисления альдегидных групп полимеров. Анализ структур проведен по продуктам

Таблица 2

Структура полимеров по результатам анализа

Опыт, № *	Присоединение озо-на, %	Звено 3,4, %		Общее содержа-ние —C=C—, %			Звено 1,2, %			Звено 1,2; 3,4, дик-лизован-ное (по разности) %	
		CH <sub>2</sub> O ** из озо-нида	гидролиз гидриро-ванного полиме-ра***	метод Вайса	гидрирова-ние H <sub>2</sub>	окисление ПБК	по ок-си-му [10, 11]	по фенил-гиразо-ну [9]	УК-спектр		
		структура II		структура I		структу-ра V		структу-ра IV			
48 <sup>a</sup>	51	12,4	11,3	28,3	17,1	16,2	27,1	27,8	22	0	57—60
46	54	14,5	12,8	27,9	18,7	18,9	26,8	27,3	24	0	55—58
39	45,2		4,8	18,6	8,7	6,2	35,1	36,4	33	18	39—43
38	43,5		3,1	12,3	7,6	5,2	35,3	35,8	32	25	33—38
35	38,1		2,2	8,2	5,8	4,7	31,6	32,2	28	50	7—12
52	34,7			6,6	4,9				26	40	20—28

\* Номера опытов в табл. 2 соответствуют номерам опытов в табл. 1. \*\* Формальдегид иден-тифицирован и выделен количественно. \*\*\* Выделенный изомасляный альдегид идентифициро-ван по фенилгидразону.

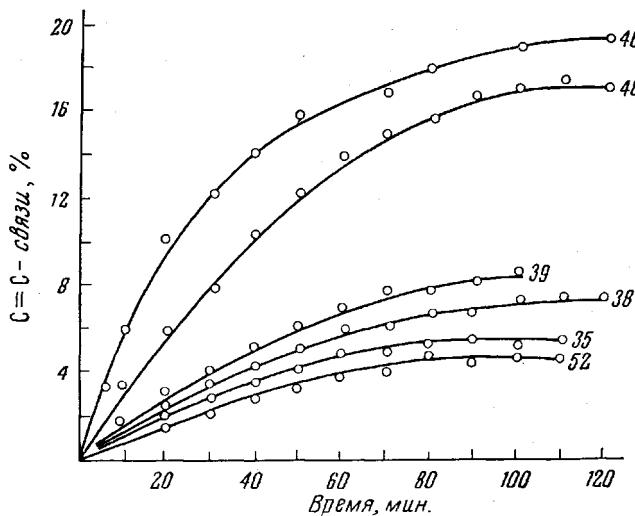


Рис. 1. Гидрирование:

Цифры на кривых соответствуют номеру опыта, в котором получен полимер. Гидрирование проводили в присутствии окиси платины в растворе в уксусной кислоте. Концентрация полимеров 0,5%. Катализатор употребляли в количестве 50% от веса полимера

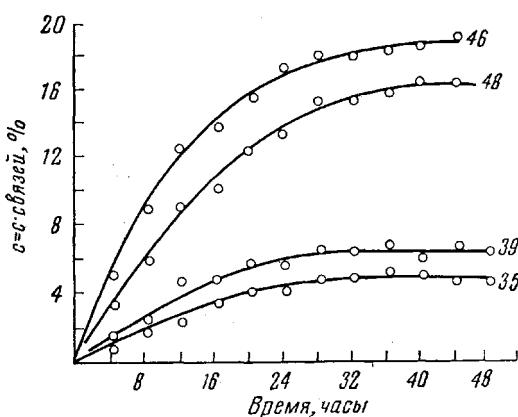


Рис. 2. Окисление первобензойной кислотой  
Цифры кривых соответствуют номерам полимеров  
в табл. 1

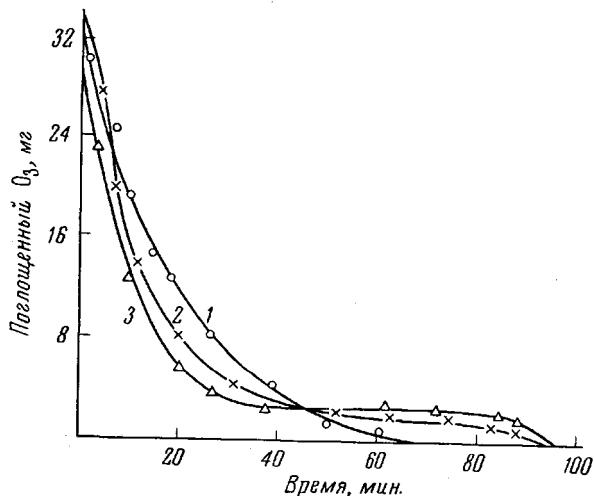


Рис. 3. Кривые озонирования полимеров метакролеина (навески полимеров 1 г): 1 — опыт 46; 2 — 39; 3 — 35

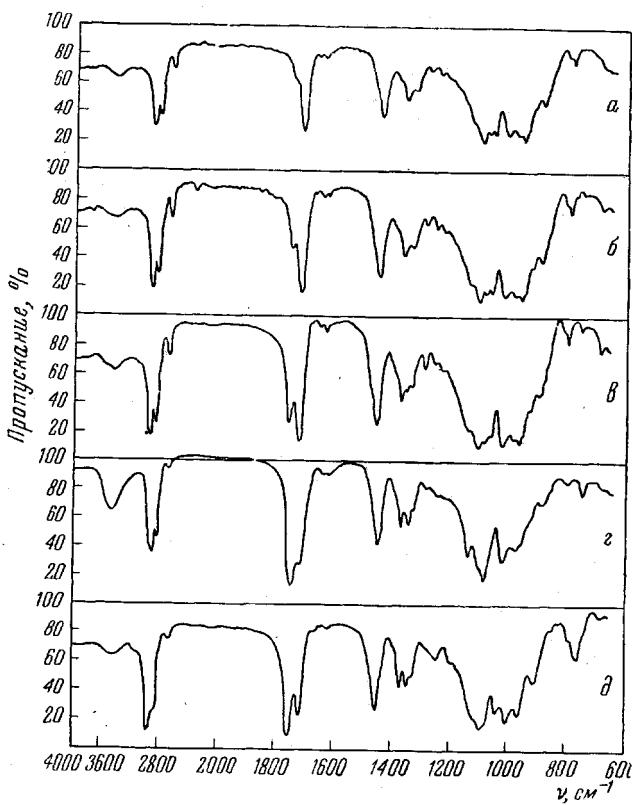


Рис. 4. ИК-спектры полимеров  $\alpha$ -алкилзамещенных акро-  
лейнов, снятые в таблетках с КBr

Номера образцов: а — 48; б — 39; в — 38; г — 35; д — 52

гидролиза гидрированного полимера и озонида с количественным выделением изомасляного альдегида и формальдегида соответственно. Муравьиная кислота в продуктах гидролиза озонидов практически не была обнаружена, что указывает на почти полное отсутствие структуры III.

Получены хорошо сопоставимые результаты анализа продуктов гидролиза гидрированного полимера и озонида, указывающие (различными способами) на наличие структуры II.

ИК-спектры полимеров, приведенные на рис. 4, имеют ряд характерных полос. Нами впервые проведено количественное определение свободных альдегидных групп методом ИК-спектроскопии по полосам 1725 и 2720  $\text{см}^{-1}$  с использованием внутреннего эталона. Кроме того, имеется полоса при 1640  $\text{см}^{-1}$ , соответствующая двойным связям, полоса при 900  $\text{см}^{-1}$ , соответствующая изопропенильной группе, и серия полос от 950 до 1100  $\text{см}^{-1}$ , соответствующая конденсированным тетрагидропирановым циклам [12].

ИК-спектры расположены в порядке последовательного повышения температуры полимеризации (рис. 4). С повышением температуры полимеризации на спектрах полимеров заметно появление новых полос при 1750 и 1150  $\text{см}^{-1}$  (для  $\alpha$ -этилакролеина и при 1250  $\text{см}^{-1}$ ), характерных для предельных сложных эфиров и лактонов.

Образование лактонов, вероятно, является результатом прохождения реакции Тишченко под влиянием образующихся алкоголятов. На прохождение реакции дисмутации на МА с большим выходом уже при 0° под действием алкоголятов алюминия указывает ряд патентов. Реакция обра-

зования сложного эфира проходит также и под действием катализитических количеств алкоголятов Na [13]. По данным Фурукава [14], при полимеризации альдегидов под действием щелочных металлов и их производных вначале образуются алкоголяты, которые являются катализаторами полимеризации. Таким образом, с повышением температуры от  $-10$  до  $0^\circ$  появляется возможность прохождения реакции Тищенко с образованием лактонов (структура V). Этим можно объяснить явление, наблюдавшееся нами при изучении кинетики полимеризации [9], а именно резкое уменьшение скорости полимеризации при  $0^\circ$  (рис. 5).

В этом температурном интервале (табл. 2, опыт 39) заметно понижается содержание двойных связей. При дальнейшем повышении тем-

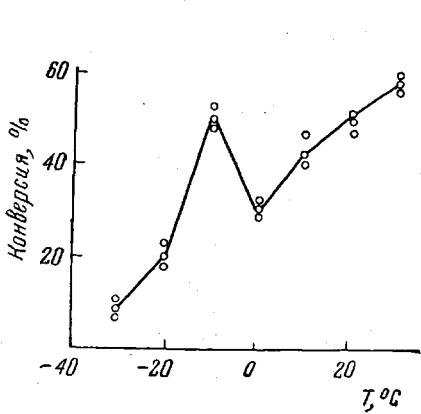


Рис. 5

Рис. 5. Зависимость глубины превращения метакролеина в полимер от температуры полимеризации за 8 час.

Полимеризацию проводили в растворе в ТГФ в присутствии натрий-нафталина (1 мол.%)

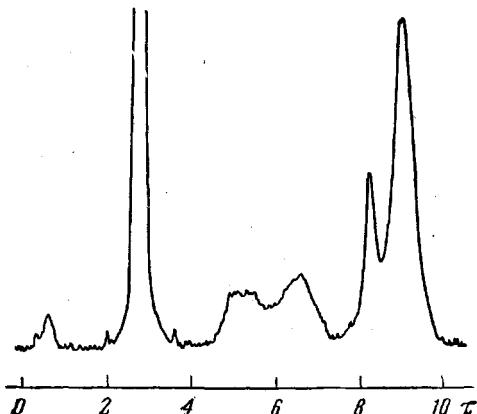


Рис. 6

Рис. 6. Спектр ПМР образца 48 на частоте 40 мгц

пературы скорость полимеризации опять возрастает (рис. 5), но реакция, по-видимому, идет главным образом с образованием лактонов.

Спектр протонного магнитного резонанса (ПМР) высокого разрешения приведен на рис. 6 (опыт 48). Основываясь на известных данных о химических сдвигах различных функциональных групп [19, 15], можно заключить, что интенсивная линия  $9,0 \tau$  принадлежит метильным и метиленовым группам основной цепи в структурах, I, IV (и V для образца 52).

Площадь под этой линией пропорциональна содержанию указанных структур в образцах. Узкая линия  $8,2 \tau$  принадлежит метильным группам при двойной связи (структуре II и III). В области  $7,0$ — $4,5 \tau$  поглощают метиленовые группы при атомах кислорода (структуре V образца 52), метиленовые группы структуры III, метиловые группы структуры IV и структуры II и протоны при ненасыщенных атомах углерода в структуре II (эти группы перечислены в порядке убывания свойственных им значений  $\tau$ ). Полоса  $0,6 \tau$  может однозначно быть приписана альдегидным протонам структуры I. Мощный пик  $2,8 \tau$  принадлежит протонам хлороформа. В табл. 3 приведены данные о содержании различных структур в изученных образцах полимеров.

Данные получены сравнением площадей под отдельными линиями спектров ПМР, принадлежащих протонам различных структур. Абсолютная погрешность для образца 48 не превышает 5% и значительно больше для образца 52, имеющего более сложный и слаборазрешенный спектр.

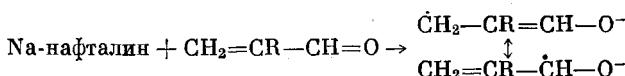
Недостаточная разрешенность линий ПМР в интервале 4,5—7,0 τ не позволяет точно определить содержание структур II и III, IV и V отдельно. Однако анализ спектра образца 48 дает основание считать, что содержание структуры III и V очень мало по сравнению с содержанием структур II и IV соответственно. Для образца 52, наоборот, наблюдается преобладание структуры V. Все это хорошо согласуется с данными, приведенными в табл. 2.

Для образцов полимеров, полученных в присутствии металлического натрия (образец 35), спектр не имеет узких линий в области 8,2 τ, соответствующих двойным связям. В области 8—10 τ находится только один пик, имеющий лишь небольшое плечо в области 8,2 τ. Это также согласуется с данными, полученными другими методами (табл. 2).

Полиметакролеины, полученные в присутствии анионных катализаторов, представляют собой сополимеры, состоящие из звеньев 1,2 и 3,4, конденсированных тетрагидропирановых колец и лактонных колец. Содержание каждого из этих звеньев сильно зависит от условий проведения полимеризации.

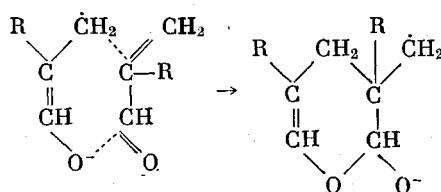
Возникновение циклической структуры из конденсированных тетрагидропирановых колец может быть объяснено следующим предлагаемым механизмом полимеризации\*.

### 1) Иницирование:



Вероятно, в силу стерических препятствий не происходит рекомбинации радикалов; реализуется именно симметричная форма и полимеризация проходит через ион-радикал [16—18].

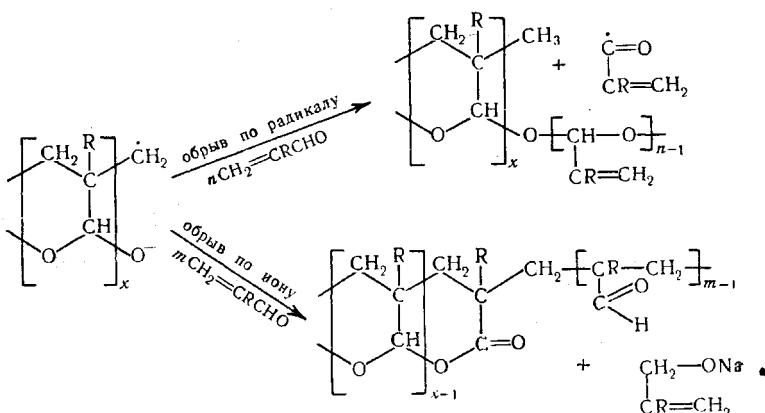
### 2) Рост цепи:



Следующая молекула мономера, как правило, подходит к иону своим полярным альдегидным концом. Таким образом создается возможность для образования цикла. Однако трудно предположить, что скорость прохождения реакции по радикальному и ионному механизмам одинакова. Вероятно, в условиях одновременного прохождения реакций, реакция по одной из групп несколько отстает, но суммарным результатом их одновременного или последующего прохождения является образование циклической структуры конденсированных тетрагидропирановых колец.

\* Предлагаемый механизм реакции полимеризации приводится в дискуссионном порядке, как один из возможных, и требует дальнейшей проверки.

3) Обрыв цепи. Рост циклической структуры прекращается в силу прохождения различных реакций, в том числе обрыва на одном из активных центров:



Вероятность обрыва на радикальном или ионном активном центре сильно зависит от условий полимеризации. При  $0^\circ$  и выше обрыв преимущественно происходит по иону, и в этом случае полимерная цепь заканчивается по положению 1,2 с осложнениями вследствие прохождения реакции Тищенко (рис. 4, табл. 2). Для выяснения возможности прохождения полимеризации по указанному механизму нами были поставлены дополнительные опыты по полимеризации в присутствии литийбутила, чтобы исключить возможность образования радикального активного центра. Полимеризация проходила только при комнатной температуре. Полимеры, полученные в присутствии натрийнафталина при  $20^\circ$ , имели т. разм.гч.  $215-220^\circ$ ; полимеры, полученные в присутствии литийбутила, имели т. разм.гч.  $120-135^\circ$  при сравнимых молекулярных весах. Следовательно, образование «лестничной» структуры при полимеризации в присутствии литийбутила не происходит, хотя это и могло иметь место за счет вторичных реакций с участием альдегидных групп под действием катализатора.

Исходя из сказанного выше можно предположить, что полученные полимеры состоят из участков конденсированных тетрагидропирановых колец, поликаетальных звеньев с изопропенильными группами, звеньев с альдегидными группами и лактонов, появляющихся при температуре полимеризации 0° и выше.

## Выводы

1. Впервые осуществлена полимеризация метакролеина и  $\alpha$ -этилакролеина в присутствии Na-пафталина и тритида Na.
  2. С указанными катализаторами при низких температурах получены новые высокоплавкие, растворимые полиметакролеины.
  3. Исследована структура полученных полимеров методами оксимирирования, озонирования, гидрирования, окисления пербензойной кислотой, а также методами ИК-спектроскопии и протонного магнитного резонанса.
  4. Установлена зависимость образующейся структуры от температуры полимеризации.
  5. Предложен механизм полимеризации метакролеина, объясняющий получение преимущественно циклических структур из конденсированных тетрагидроциклических колец при температурах ниже 0°.

# Институт высокомолекулярных соединений АН СССР

Поступила в редакцию  
1 XII 1964

## ЛИТЕРАТУРА

1. И. В. Андреева, М. М. Котон, Ю. П. Гетманчук, М. Г. Тарасова. X научная конференция ИВС АН СССР, Тезисы докладов, 1963; Ж. прикл. химии, 38, 2740, 1965.
2. W. Kern, R. Schulz, Angew. Chem., 69, 193, 1957.
3. И. В. Андреева, М. М. Котон, К. А. Ковалева, Высокомолек. соед., 4, 528, 1962.
4. H. Schulz, H. Wagner, Angew. Chem., 62, 105, 1950.
5. R. Schulz, Kunststoffe, 47, 303, 1957.
6. М. М. Котон, И. В. Андреева, Ю. П. Гетманчук, Высокомолек. соед., 4, 1537, 1962.
7. R. Schulz, Kunststoffe, 51, 778, 1961.
8. R. Schulz, W. Passmann, Makromolek. Chem., 60, 139, 1963.
9. М. М. Котон, И. В. Андреева, Ю. П. Гетманчук, Докл. АН СССР, 155, 836, 1964.
10. W. M. D. Bryant, D. M. Smith, Amer. Chem., Soc., 37, 57, 1935.
11. R. Schulz, H. Faauth, W. Kern, Makromolek. Chem., 20, 161, 1956.
12. I. Schamber et al., Monatsh. Chem., 83, 1502, 1952.
13. Z. Claisen, Ber., 20, 646, 1887.
14. F. Furikawa, F. Saegusa, Makromolek. Chem., 40, 226, 1961.
15. Дж. Попп, В. Шнейдер, Г. Бернштейн, Спектры ядерного магнитного резонанса высокого разрешения. Изд. иностр. лит., 1962.
16. K. Hirata et al., Bull. chem. Soc. Japan, 31, 538, 1938.
17. K. B. O'Driscoll et al., J. Polymer Sci., 31, 115, 217, 1958.
18. Ю. Л. Сирипин, А. Р. Гантмахер, С. С. Медведев, Докл. АН СССР, 128, 1232, 1959.
19. L. M. Jackman, Applications of nuclear magnetic resonance in organic chemistry, London — Oxford — N. Y., 1959.

---

### THE STRUCTURE OF METHACROLEIN POLYMERS SYNTHESIZED IN THE PRESENCE OF ANIONIC INITIATORS

*M. M. Koton, I. V. Andreeva, Yu. P. Getmanchuk,  
L. Ya. Madorskaya, E. I. Pokrovskii, A. I. Kol'tsov,  
V. A. Filatova*

#### Summary

The polymerization of  $\alpha$ -methyl- and  $\alpha$ -ethylacrolein in the presence of Na-naphthalene and Na trityl has been carried out for the first time. New high melting, soluble polymethacroleins have been obtained with the above catalysts at low temperatures. The structure of the polymers has been investigated by oxime formation, ozonization, hydrogenation, perbenzoic acid oxidation and also by the PMR and IR spectra. The dependence of the structure on the polymerization temperature has been elucidated. A mechanism for the polymerization of methacrolein has been proposed, explaining the formation of predominantly cyclic structures from condensed tetrahydropyranic rings at below zero temperatures.

---