

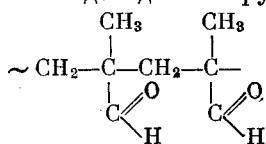
УДК 678.744

ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНОГО  
ПОЛИМЕТАКРОЛЕИНА \*

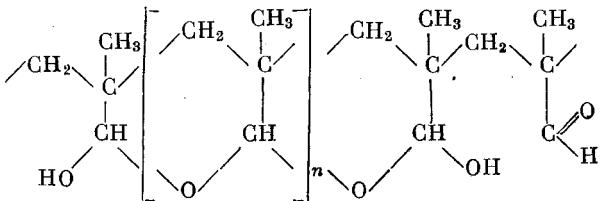
*М. М. Котон, И. В. Андреева, Ю. П. Гетманчук,  
Л. Я. Мадорская, Е. И. Покровский \*\**

Нами было предложено два метода получения высокомолекулярного полиметакролеина: эмульсионно-сuspензионная полимеризация с использованием в качестве инициатора персульфата калия и азотнокислого серебра в присутствии специфического эмульгатора — водного раствора сернистокислого полиакролеина [1, 2] и статическая полимеризация [3].

По литературным данным [4], низкомолекулярный полиметакролеин имеет структуру с открытыми альдегидными группами:



При получении высокомолекулярного полиметакролеина по радикальному механизму в условиях, указанных нами ранее [2, 3], образование полимерной цепи проходит по углерод-углеродной связи с одновременным или последующим прохождением реакции между альдегидными группами с образованием циклических группировок полуацетально-эфирного характера.



В настоящей работе приводятся результаты исследования структуры высокомолекулярного полиметакролеина, полученного при использовании в качестве инициатора окислительно-восстановительной системы персульфат калия — азотнокислое серебро, а также изменения этой структуры под действием некоторых растворителей.

## Результаты и их обсуждение

Количественное определение свободных альдегидных групп, проведенное впервые на образцах высокомолекулярного полиметакролеина по данным ИК-спектроскопии, значительно меньше теоретически возможного.

\* 4-е сообщение из серии «Полимеризация акролеина и его производных».

\*\* В экспериментальной части работы принимали участие М. Г. Тарасова и А. И. Турбина.

Однако их содержание хорошо совпадает с результатами анализов, проведенных на указанных образцах полимеров для определения карбонильных групп по методу Брианта и Шмидта [5]. Указанный метод оксимирирования в растворе спирт — пиридин с последующим титрованием выделяющейся соляной кислоты был применен Марвелом с сотрудниками [6] для анализа поливинилметилкетона, а также Керном с сотрудниками [7] для анализа растворимых полимеров акролеина и метакролеина.

В ИК-спектре непереосажденного полимера метакролеина (рис. 1, а) полоса поглощения свободных альдегидных групп находится у  $1724 \text{ см}^{-1}$

и подтверждается валентными колебаниями водорода карбонильной группы у  $2720 \text{ см}^{-1}$ .

Для лучшей интерпретации данных, полученных ИК-спектроскопией по альдегидным группам, были сняты спектры поглощения модельных соединений.

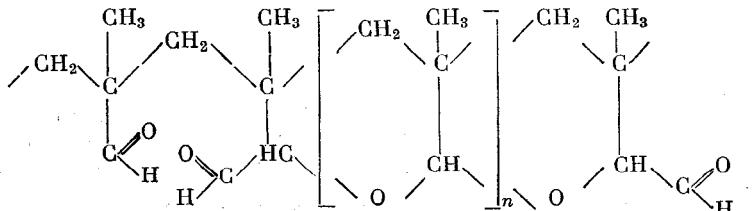
Спектр  $\alpha$ -метилакролеина имеет полосу поглощения у  $1690 \text{ см}^{-1}$ . Смещение полосы от  $1724$  к  $1690 \text{ см}^{-1}$  объясняется наличием в молекуле  $\alpha$ -метилакролеина конъюгированной связи. В пропионовом альдегиде, так же как и в масляном альдегиде, полоса поглощения карбонильной группы находится у  $1724 \text{ см}^{-1}$ .

В спектре непереосажденного полиметакролеина, кроме указанной выше полосы поглощения у  $1724 \text{ см}^{-1}$ , имеются полосы поглощения у  $1630$  и  $1665 \text{ см}^{-1}$ . Поглощение в области  $1665 \text{ см}^{-1}$  определяется образованием комплексов [8] с солями серебра, применяемых в качестве катализатора. Полимеров, получаемых в первые часы полимеризации и при использовании в процессе полимеризации сравнительно больших количеств азотнокислого серебра (рис. 1, б).

Рис. 1. ИК-спектры высокомолекулярного полиметакролеина, полученного в присутствии  $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8/\text{AgNO}_3$ , снятые в таблетках с КВт  
а — полимер непереосажденный, б — то же со следами солей серебра, в — полимер, переосажденный из диметилформамида, г — то же из пиридина,  
д — то же из кипящего пиридина

следнее особенно заметно в спектрах полимеров, получаемых в первые часы полимеризации и при использовании в процессе полимеризации сравнительно больших количеств азотнокислого серебра (рис. 1, б).

В результате дальнейшей модификации высокомолекулярного полиметакролеина было установлено содержание альдегидных групп, близкое к теоретическому [3]. Следовательно, в высокомолекулярном полиметакролеине альдегидные группы, наряду с наличием их в свободном состоянии, находятся и в другой закрытой форме. Структура закрытой формы альдегидных групп, предложенная Шерлингом [9]

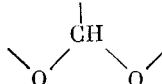


была нами сразу отвергнута, как не отвечающая возможности проведения реакции модификации почти на 100 %.

Предполагалось, что альдегидные группы имеют вид полуацетально-эфирных группировок, состоящих из блоков конденсированных тетрагидропирановых колец с OH-группами на концах, аналогично предполагаемой структуре для полиакролеина [10].

Таким образом, доказательство наличия указанной выше структуры было для нас несколько облегчено исследованиями, проведенными Шульцем и Керном [10, 11] на полиакролеине.

Наличие структуры из блоков конденсированных тетрагидропирановых колец подтверждается снятым ранее [12] спектром ПМР (рис. 2). Область 4,6—4,8 τ указывает на присутствие ацетальной структуры:



При самой тщательной сушке полимеров и спектральной чистоте растворителя сохраняясь полоса в области 4 τ, соответствующая OH-группам. Кроме того, проведение реакций модификации [3] на всех теоретически возможных карбонильных группах указывает, что предполагаемая структура должна иметь концевыми группами только OH-группы. Предполагаемая структура подтверждается также наличием в ИК-спектрах (рис. 1) полос поглощения в области 900—1100  $\text{cm}^{-1}$  [13] и полосой у 3460  $\text{cm}^{-1}$ .

Для выяснения состояния альдегидных групп в макромолекуле полиметакролеина были дополнительно сняты ИК-спектры поглощения модельных соединений. ИК-спектры полидигидропирана имеют отчетливо выраженную полосу поглощения у 1100  $\text{cm}^{-1}$ . В ИК-спектре полиметакролеина эта полоса несколько сдвинута (1080  $\text{cm}^{-1}$ ), вероятно, вследствие того, что тетрагидропирановые циклы находятся в конденсированном состоянии, или в силу того, что они имеют полуацетальный характер.

По спектру полиметакролеина, переосажденного из диметилформамида (рис. 1, б), видно уменьшение содержания свободных альдегидных групп в полимере (ср. рис. 1, а), по-видимому, в результате частичного взаимодействия с растворителем; при этом появляется полоса поглощения у 1668  $\text{cm}^{-1}$ . На достаточно сильное взаимодействие диметилформамида с CN-группами в пленках поликарилонитрила и появление полосы поглощения у 1664  $\text{cm}^{-1}$  указывает Клименко [14]. Возможно, это происходит в результате образования водородных связей между растворителем и карбонильной группой. Разрушить это взаимодействие можно при многочасовой обработке образца полимера эфиrom или водой в экстракторе. При этом снятие блокировки с альдегидной группой приводит к переходу последней в циклическое состояние. Использование спектров высокомолекулярного полиметакролеина в растворе для количественного определения свободных альдегидных групп методом ИК-спектроскопии оказалось невозможным.

Диметилформамид был непригоден для определения. Попытка использовать в качестве растворителя пиридин привела к почти полному исчезновению полосы поглощения свободных альдегидных групп как у 1724, так и у 2720  $\text{cm}^{-1}$  (рис. 3, а). Если рассматривать спектр полиметакролеина, растворенного в пиридине после переосаждения из раствора в диметилформамиде или с альдегидными группами, находящимися частично в комплексе с ионами серебра, то видно, что пиридин не уничтожает эти полосы и, следовательно, не взаимодействует с этими группами (рис. 3, б). Для исследования явления взаимодействия пиридина с альдегидными группами нами были сняты спектры полиметакролеина, переосажденного

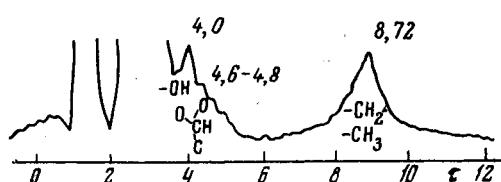


Рис. 2. Спектр ПМР на частоте 40 мгц. Высокомолекулярный полиметакролеин получен в присутствии  $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8/\text{AgNO}_3$  в растворе в пиридине

из пиридина при комнатной температуре и из кипящего пиридина (рис. 1, *г* и *δ*). Как видно из рис. 1, *г* и тем более на рис. 1, *δ*, альдегидная группа частично изменяется (ср. рис. 1, *а*). Содержание альдегидных групп при этом соответственно падает от 88 до 65 %. При действии пиридина на полиметакролеин возникают ионизированные группы  $-\text{C}=\overset{\text{O}}{\text{O}}-$ , которые обнаруживаются ИК-спектрами полосой поглощения  $1570 \text{ cm}^{-1}$  (рис. 3, *а*).

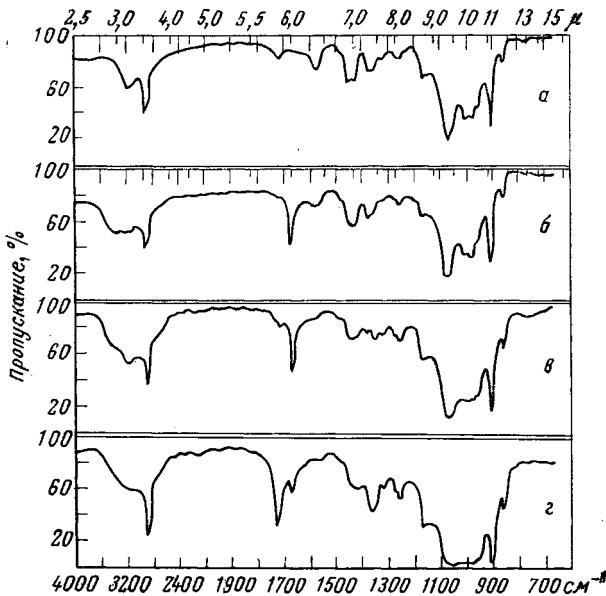


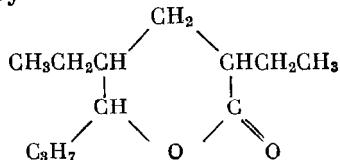
Рис. 3. ИК-спектры полимеров, рассмотренных по рис. 1, снятых в растворе в пиридине

*а* — полимер непереосажденный, *б* — то же со следами серебра, *в* — полимер, переосажденный из диметилформамида, *г* — то же из кипящего пиридина

Таким образом, пиридин является далеко не инертным растворителем, так как он сам или примеси, которые он содержит в катализитических количествах, вызывают прохождение реакции Тищенко, что несколько изменяет структуру полимера (азотнокислое серебро ускоряет эту реакцию).

Для подтверждения реакции Тищенко на полимерах с образованием  $\delta$ -лактонов в структуре полимера было использовано явление уничтожения полос поглощения свободных альдегидных групп в спектрах, снятых в растворе в пиридине. На рис. 3, *г* приведен спектр полимера, предварительно переосажденного из кипящего пиридина, в растворе в пиридине. Как и следовало ожидать, полосы имеющихся альдегидных групп в спектре отсутствуют, а имеется полоса у  $1735 \text{ cm}^{-1}$ , соответствующая  $\delta$ -лактону.

ИК-спектр модифицированного полимера, специально приготовленного путем проведения реакции Тищенко на полиметакролеине под действием изопропилата алюминия (рис. 4, *а*), имел полосу поглощения у  $1735 \text{ cm}^{-1}$ . Для подтверждения этого был дополнительно снят спектр модели  $\delta$ -лактона, имеющего структуру



с полосой поглощения у  $1736 \text{ cm}^{-1}$  (рис. 4, *б*).

Приведенные выше данные достаточно убедительно подтверждают частичное прохождение реакции Тищенко и изменение структуры полимеров при действии на них пиридина. Присутствие карбоксильных групп в структуре высокомолекулярного полиметакролеина не обнаружено.

Ввиду невозможности количественного определения свободных альдегидных групп по спектрам полимеров, снятых в растворах, определение было проведено в таблетках с КBr. Для определения общего количества альдегидных групп в высокомолекулярных полиметакролеинах методика Брианта и Шмидта [5] оказалась непригодной. По-видимому, этот метод дает возможность определить только открытые альдегидные группы.

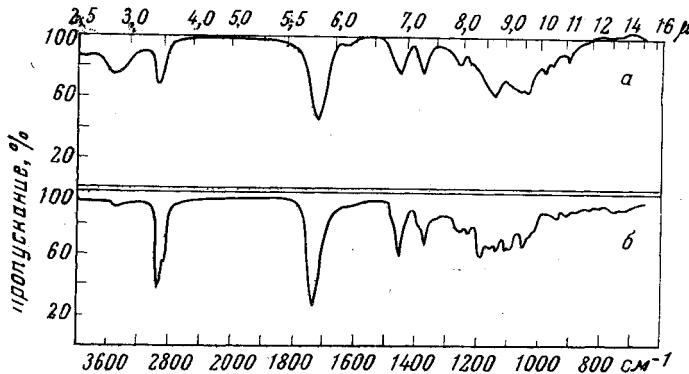


Рис. 4. ИК-спектры модельных соединений

*a* — высокомолекулярный полиметакролеин, модифицированный по реакции Тищенко (в таблетке с КBr), *b* — низкомолекулярный  $\beta$ -лактон (в слое между пластинами)

Это предположение было подтверждено сопоставимостью данных при количественном определении свободных альдегидных групп методом ИК-спектроскопии. Для определения суммарного количества свободных и циклизованных альдегидных групп в полиметакролеинах оксимирование проводилось в несколько иных условиях (см. экспериментальную часть). Методом оксимирования в образцах полимеров обнаружено 78—92% альдегидных групп, из них 15—30% в свободном состоянии, а остальные в циклизованном.

Полимеры, полученные при концентрации инициатора  $K_2S_2O_8/AgNO_3 = 0,6/0,06$  мол. % с характеристической вязкостью  $[\eta] = 0,5$ , имеют общее содержание альдегидных групп 75—78%, из которых 12—20% находятся в свободном состоянии. Полимеры, полученные с концентрацией инициатора 0,1/0,01 мол. % и обладающие большим молекулярным весом, имеют общее количество альдегидных групп 87—92%, а свободных 20—30%. По мере прохождения реакции содержание свободных альдегидных групп незначительно увеличивается; так, за 6, 10 и 12 час. прохождения реакции содержание альдегидных групп соответственно составило 22, 25 и 28% (методом ИК-спектроскопии).

Сделаны некоторые попытки выяснить возможности вхождения сернистокислого полиакролеина, использованного в качестве эмульгатора, в макромолекулы полиметакролеина. Методом светорассеяния не удалось обнаружить увеличения разветвленности в структуре полимера, полученного при использовании этого эмульгатора, по сравнению с полимером, полученным в его отсутствие.

Наличие цепей эмульгатора в полиметакролеине было проверено и химическим методом. С этой целью в качестве эмульгатора, вместо сернистокислого полиакролеина, использовали его сополимер с акрилонитрилом (1 : 1). На основании данных элементарного анализа и ИК-спектроскопии азот в полимере не обнаружен, что указывает на отсутствие эмульгатора в цепи полимера.

## Экспериментальная часть

Для определения содержания общего количества альдегидных групп в высокомолекулярном полиметакролеине нами был [2] разработан метод взаимодействия полимера с солянокислым гидроксиламином в кипящем пиридине с последующим титрованием выделяющейся соляной кислоты. Специальным исследованием установлено, что для прохождения реакции достаточно 2,5–3 час.

1. Определение общего количества альдегидных групп в полиметакролеине. 0,10–0,15 г полиметакролеина растворяют в 10 мл пиридина, содержащего 2% солянокислого гидроксиламина, затем раствор кипятят в течение 3 час. После охлаждения раствор титруют 0,25 н. метанольным раствором KOH (в присутствии двух капель 0,4%-ного раствора бромфенолблау в  $C_2H_5OH$ ) до переходной окраски от желтой до голубовато-зеленої. Параллельно ставится контрольный опыт. Контрольный раствор также титруется в присутствии индикатора до появления голубовато-зеленого цвета. Ошибка определения — 1%.

2. Открытые альдегидные группы в полимерах определяли по методу Брианта и Шмидта [5].

3. Определение свободных карбоксильных групп в полиметакролеине методом безводного титрования [15]. 0,1–0,2 г полимера растворяют в 5 мл диметилформамида, затем добавляют 2 капли 0,1%-ного спиртового раствора бромтимолблау и титруют до появления синего цвета 0,02 н. спиртовым раствором KOH. Параллельно проводят контрольный опыт и титруют его также до появления синего цвета. Относительная погрешность  $\pm 0,1\%$ .

4. Исследование структуры методами спектроскопии: а) ИК-спектры снимали на спектрофотометре Ниппон — Бунко модели DS-301 с призмами NaCl в области от 4000 до  $660\text{ см}^{-1}$ . Спектры образцов полимеров получены как в таблетках, спрессованных с KBr, так и в растворах. Количественное определение свободных альдегидных групп было проведено по спектрам полимера в таблетках с KBr по полосам поглощения у 1724 и  $2720\text{ см}^{-1}$ . В качестве эталонных соединений были взяты масляный и пропионовый альдегиды. Измерения проводили сначала в растворе в пиридине при толщине слоя  $d = 0,01\text{ см}$  и концентрациях  $c = 0,4\text{ моль/л}$ . Коэффициенты для полос поглощения у 1724 и  $2720\text{ см}^{-1}$  соответственно равны 380 и 60. По этим коэффициентам был сделан анализ ряда образцов полиметакролеинов, полученных в присутствии инициаторов анионного типа [16].

На спектрах указанных полимеров, снятых в растворе в пиридине, сохраняются полосы поглощения как у 1724, так и у  $2720\text{ см}^{-1}$ . Последнее происходит, вероятно, в силу того, что альдегидные группы в этих полимерах не способны к реакции диспропорционирования.

С целью проведения расчета по спектрам полимеров в таблетках с KBr из указанных выше образцов полимеров с уже определенным количеством альдегидных групп по спектрам в растворе в пиридине сняты спектры в таблетках и определено отношение коэффициентов для полос поглощения у 1724, 2720 и  $1370\text{ см}^{-1}$ .

В дальнейшем из серии образцов полиметакролеинов, имеющих разную структуру, было установлено, что интенсивность полосы  $1370\text{ см}^{-1}$  остается постоянной независимо от структуры полимера и может служить внутренним эталоном.

Для анализа брали 3–5 мг полимера на 600 мг безводного KBr. Полоса  $1370\text{ см}^{-1}$  соответствует деформационным колебаниям  $CH_3$  и  $CH_2$ -групп.

Спектр протонного магнитного резонанса (ПМР) снимали на приборе GNK-3 при комнатной температуре на частоте 40 мгц. В качестве растворителя использовали пиридин с предварительно установленной спектральной чистотой. Концентрация раствора полимера — 100 г/л. Химические сдвиги функциональных групп измеряли на шкале τ.

## Выводы

1. Впервые показано, что альдегидные группы в высокомолекулярном полиметакролеине находятся как в свободном состоянии (20–30%), так и в виде полуацетально-эфирных группировок, состоящих из блоков конденсированных тетрагидропирановых колец с OH-группами на концах.

2. Проведен расчет количественного содержания открытых альдегидных групп методом ИК-спектроскопии.

3. Установлено, что микроструктура полиметакролеина зависит от условий проведения полимеризации и обработки полимеров. Структура весьма лабильна и способна к изменениям даже под действием растворителей.

4. Показано, что под действием пиридина или его примесей (присутствующих в пиридине в каталитических количествах) на полимере частично проходит реакция Тищенко.

Институт высокомолекулярных  
соединений АН СССР

Поступила в редакцию  
5 VII 1965

## ЛИТЕРАТУРА

1. М. М. Котон, И. В. Андреева, Ю. П. Гетманчук, Докл. АН СССР, **144**, 1091, 1961.
2. И. В. Андреева, М. М. Котон, Ю. П. Гетманчук, М. Г. Тарасова, X научн. конф. ИВС. Тезисы докл., 1963; И. В. Андреева, М. М. Котон, Ю. П. Гетманчук, М. Г. Тарасова, Ж. прикл. химии, **38**, 2740, 1965.
3. М. М. Котон, И. В. Андреева, Л. Я. Мадорская, XI научн. конф. ИВС. Тезисы докл., 1965.
4. W. Kegn, R. Schulz, Angew. Chem., **69**, 133, 1957.
5. W. M. D'Vryant, D. M. Smith, J. Amer. Chem. Soc., **37**, 57, 1935.
6. C. S. Marvel и др., J. Amer. chem. Soc., **60**, 280, 1958.
7. R. Schulz, H. Faith, W. Kern, Makromolek. chem., **20**, 161, 1956.
8. И. В. Андреева, Э. М. Рогозина, П. Ф. Андреев, Радиохимия, **7**, 83, 1965.
9. S. M. Scherlin, Chem. Abstrs., **41**, 1971, 1939.
10. R. C. Schulz, Kunststoffe, **47**, 303, 1957.
11. R. C. Schulz, K. Meyersen, W. Kegn, Makromolek. chem., **54**, 156, 1962.
12. И. В. Андреева, М. М. Котон, Ю. П. Гетманчук, Л. Я. Мадорская, Е. И. Покровский, А. И. Колцов, Международный симпозиум по макромолекулярной химии, Прага, 1965.
13. G. Schamberg, O. Leutnes, Monatsh., **83**, 1502, 1952.
14. И. Б. Клименко, Высокомолек. соед., **5**, 1520, 1963.
15. H. G. Ferrari, G. G. Heider, Microchemical J. Polymer Sci., **7**, 194, 1963.
16. М. М. Котон, И. В. Андреева и др., Высокомолек. соед., **7**, 2039, 1965.

---

## STUDY OF THE STRUCTURE OF HIGH MOLECULAR POLYMETHACROLEIN

*M. M. Koton, I. V. Andreeva, Yu. P. Getmanchuk, L. Ya. Madorskaya  
E. I. Pokrovskii*

### Summary

The aldehyde groups of high molecular polymethacrolein obtained on radical mechanism are partly in free state (20–30%) and partly as semiacetal ester groups consisting of condensed tetrahydropyran rings with terminal OH groups. The proposed structure was corroborated with IR-spectra, NMR and chemical analysis. The quantitative analysis of free aldehyde groups in polymethacrolein was done by means of IR-technique on absorption bands at 1724 and 2720 cm<sup>-1</sup>. Microstructure of the polymer depends on the polymerization conditions and polymer treatment because it is very labile and changeable at different solvent action. At treatment with pyridine or some admixtures present in it in catalytic quantities there proceeds Tishchenko's reaction on polymer.