

УДК 678.744:678.01:54

ВОССТАНОВЛЕНИЕ ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНОГО
ПОЛИМЕТАКРОЛЕИНА ЛИТИИАЛЮМИНИЙГИДРИДОМ **И. В. Андреева, М. М. Котон, Л. Я. Мадорская*

Получение высокомолекулярного полиметакролеина (ПМеАк) с реакционноспособными альдегидными группами [1—3] открывает широкую возможность для проведения различных реакций модификации [4, 5]. Известно, что при полимеризации аллилового спирта и его гомологов с обычными радикальными катализаторами удается получить только низкомолекулярные продукты консистенции масла [6].

Коршак с сотрудниками [7], используя реакцию полирекомбинации, получили высокомолекулярные продукты на основе аллильных производных. Однако полученные полимеры имеют своеобразную структуру, отличающуюся от обычных винильных полимеров.

Наиболее распространенным способом получения полиаллилового (полиметаллилового) спирта является гидролиз полимерных эфиров аллилового (металлилового) спирта и одноосновных кислот [8—10], или восстановление полиакриловой кислоты и ее производных [11—13].

В качестве восстанавливающего агента обычно применяется LiAlH_4 и восстановление проводится в среде эфира, тетрагидрофурана, дибутилового эфира, реже — в N-метилморфолине.

При проведении реакции на низкомолекулярных соединениях при помощи LiAlH_4 восстановление проходит быстро, количественно без каких-либо значительных побочных процессов [14].

Иначе обстоит дело при восстановлении полимеров.

В ряде работ [11, 13] показано, что образующиеся гидроксилсодержащие полимеры сравнительно низкомолекулярны в результате деструкции основной цепи макромолекул в процессе восстановления. Пти и Уэль [11] указывают на пониженное против теории содержание гидроксильных групп в восстановленных продуктах и предполагают, что это вызвано дегидратацией гидроксильных групп с образованием простой эфирной связи.

Керн и Шульц исследовали реакцию восстановления полимеров акролеина при действии NaBH_4 . Авторы отмечают, что восстановленные полимеры содержат незначительные количества бора, вероятно, в виде эфиров борной кислоты. Содержание спиртовых групп колеблется в пределах 75—90% и по данным ИК-спектроскопии в полимерах остаются невосстановленные альдегидные группы [15].

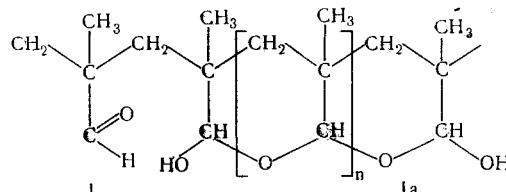
Это сообщение посвящено исследованию процесса получения высокомолекулярного полиметаллилового спирта (ПМеАС) на основе реакции восстановления альдегидных групп ПМеАК при помощи LiAlH_4 .

* 1-е сообщение из серии «Модификация полиакролеинов».

Обсуждение результатов

Получение высокомолекулярного растворимого или в значительной степени набухающего в тетрагидрофуране ПМеАК позволило впервые провести его восстановление до полимерного спирта [5].

Высокомолекулярный ПМеАК наряду со свободными альдегидными группами (структура I) имеет блоки конденсированных тетрагидропирановых циклов полуацетальноэфирного характера (структуре I_a) [16].



Структура I_a при взаимодействии с химическими реагентами, как правило, ведет себя как обычная альдегидная группа. Однако пространственное расположение этих групп, их близость, а также наличие на

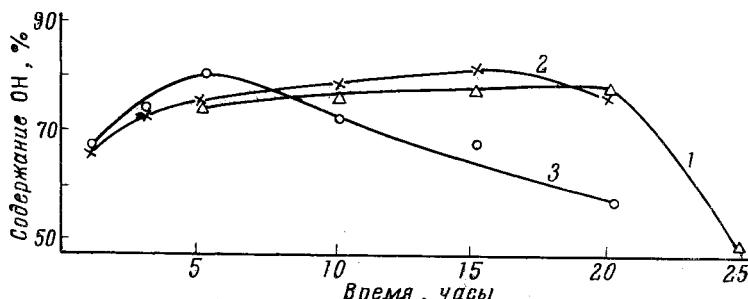
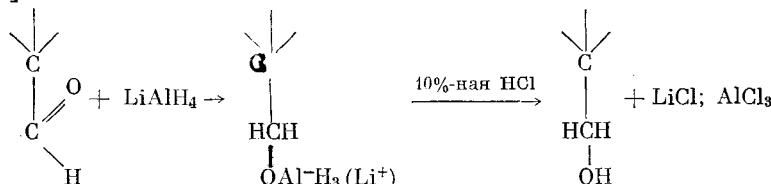


Рис. 1. Изменение содержания гидроксильных групп в образцах ПМеАС в зависимости от продолжительности реакции восстановления при 60°

Соотношение полимер : LiAlH₄: 1 — 1 : 1; 2 — 1 : 2; 3 — 1 : 6

концах конденсированной группировки гидроксильных групп могут оказать свое влияние на скорость и механизм реакции.

Реакцию восстановления при действии LiAlH₄ на полимер проводили в растворе в тетрагидрофуране с последующим разложением реакционного комплекса и избытка LiAlH₄ 10%-ной минеральной кислотой по схеме [14]:



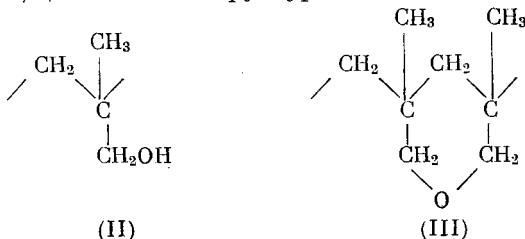
Соляная кислота, нейтрализуя гидроокиси металлов, переводит их из гелеобразного состояния в растворимое, и полимер отделяется в виде твердой массы.

Для выбора оптимальных условий процесса восстановления варьировали время реакции, температуру и количество алюмогидрида лития.

Из рис. 1, видно, что при всех употребляемых количествах LiAlH₄ кривые изменения содержания групп OH в образующихся полимерах проходят через некоторый максимум. В случае шестикратного избытка гид-

рида максимум наступает через 5 час., в случае двукратного — через 15 час. При эквимолекулярном соотношении гидрида и исходного полимера максимум наблюдается через 20 час. После достижения максимума происходит резкое понижение содержания групп OH.

Последнее может происходить при образовании, наряду со структурой II в основной цепи, циклической структуры III:



Однако характер кинетических кривых рис. 1 указывает, что образование структуры III не является результатом дегидратации спиртовых групп в момент разложения реакционного комплекса, как предполагали

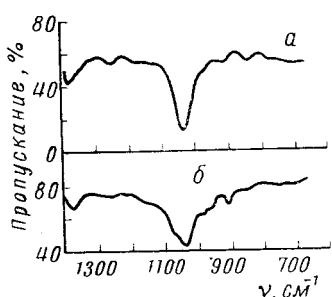


Рис. 2. ИК-спектры образцов ПМеАС в таблетках с КВг

Соотношение полимер : LiAlH₄ = 1 : 1, 60°. ПМеАС получен при реакции восстановления за 15 час. (a) и за 25 час. (б)

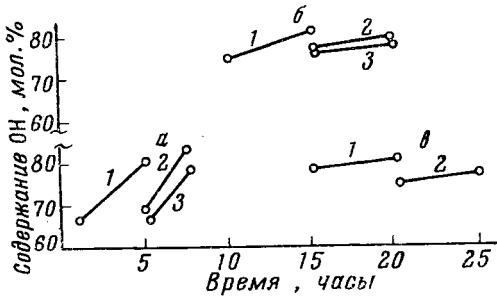


Рис. 3. Зависимость скорости процесса восстановления от микроструктуры исходного ПМеАК

Содержание свободных альдегидных групп в исходном ПМеАК (мол. %): 1 — 23,5; 2 — 37,5; 3 — 53,8. Соотношение полимер : LiAlH₄: а — 1 : 6; б — 1 : 2; в — 1 : 1. Температура реакции 60°

Пти и Уэль [11], а обусловлено вторичными реакциями в стадии комплексообразования при увеличении времени контакта полимера с LiAlH₄.

При сопоставлении экспериментальных данных, полученных при восстановлении ПМеАК алюмогидридом лития при 60° и при комнатной температуре, наблюдаются аналогичные результаты.

Наличие тетрагидропиранового кольца (структуре III) в полимерной цепи подтверждено спектральными методами исследования.

При сравнении ИК-спектров (рис. 2) образцов ПМеАС, полученных за 15 и 25 час. реакции восстановления при использовании эквимолекулярного соотношения полимера и алюмогидрида лития (см. рис. 1), видно, что при более длительном восстановлении в спектре полимера появляется плеcho в области 1090—1075 cm^{-1} , связанное с прохождением вторичной реакции, приводящей к образованию тетрагидропирановых циклов.

Способность к реакции восстановления альдегидных групп, присутствующих в полимере в различной форме (структуры I и Ia), можно выяснить изучая структуру образующегося полимера в самом начале реакции.

Как видно из табл. 1, при использовании разных количеств алюмогидрида лития в модифицированном полимере образуется различное количество гидроксильных групп, а содержание свободных альдегидных групп остается примерно одним и тем же (10—12 мол. %), независимо от содержания их в исходном полимере. Понижение содержания свободных альдегидных групп в модифицированных полимерах (опыты 2—4) по срав-

нению с содержанием их в исходном полимере, очевидно, связано с кислотной обработкой полимера, что подтверждено проведением холостого опыта, а также результатами опытов 5 и 6.

Таким образом, можно полагать, что реакция восстановления в начале процесса почти не затрагивает структуру полимера I.

Исследовалось также влияние изменений в микроструктуре исходного полимера на скорость реакции восстановления.

Таблица 1

Результаты восстановления ПМеАк при минимальном времени реакции (1 мин.)

Опыт	Соотношение полимер : LiAlH ₄	Структура модифицированного полимера	
		—CH ₂ OH (структуря II), мол. %	—C(=O)H свободная (структуря I), мол. %
1 *	1 : 0	нет	13,8
2 *	1 : 6	32,3	11,3
3 *	1 : 2	15—17	10,7
4 *	1 : 1	6,4	12,4
5 **	1 : 6	24,8	12,1
6 **	1 : 1	16,4	10,1

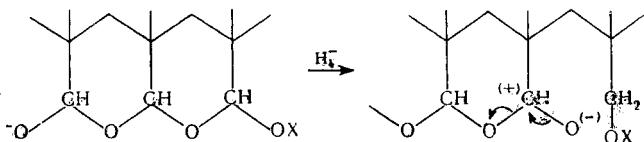
* Содержание структуры I в исходном полимере 23,5 мол. %.

** В качестве исходного использовали полимер, полученный в опыте 1.

Из графических данных (рис. 3) видно, что увеличение содержания структуры Ia и соответственно уменьшение содержания структуры I в полимерной цепи (прямые 1 в пучках *a*, *b*, *c*) приводит к увеличению скорости реакции восстановления, что наблюдается при применении различных количеств LiAlH₄.

Следовательно, процесс восстановления ПМеАк алюмогидридом лития в первую очередь начинается с циклизованных альдегидных групп и проходит с наибольшей скоростью при увеличенном содержании последних.

В результате того, что LiAlH₄ является очень чувствительным реагентом на подвижный атом водорода [17—19], циклическая часть макромолекул ПМеАк начинает реагировать именно с концевой гидроксильной группой структуры Ia. Далее гидрид-ион присоединяется к углероду, имеющему некоторый положительный заряд; происходит разрыв связи C—O в последнем кольце конденсированной системы и образуется связь с локализованным зарядом на кислороде:

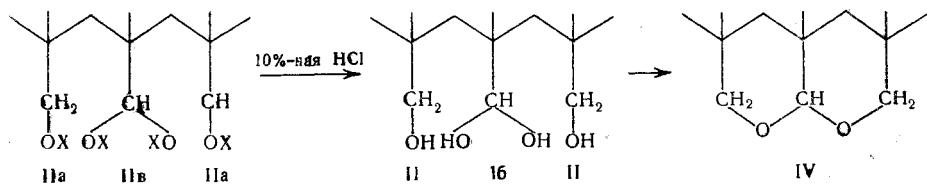


При этом следующая связь C—O испытывает возбуждение благодаря сдвигу электронной плотности, что способствует ее разрыву и облегчает дальнейшее прохождение реакции.

Таким образом, предполагаемый механизм реакции восстановления циклизованных альдегидных групп ПМеАк предопределяет начало реакции на них и ее большую скорость, что подтверждается экспериментально.

Рассмотренный механизм реакции восстановления циклизированной части альдегидных групп позволяет предполагать, что на каждую группировку в цепи будет оставаться одна альдегидная группа в особой форме

(структура II, в), которая не восстанавливается алюмогидридом лития:



Возникновение альдегидных групп в реакционноспособной гидратной форме (структура I, б) в момент разложения кислотой способствует об разованию циклических ацеталей (структура IV).

Возможность присутствия в структуре полимера двух конденсированных тетрагидропирановых циклов (структуре IV) может быть подтверждена как спектральными, так и химическими методами исследования.

Известно, что ацетальные связи гидролизуются в присутствии кислоты. Повторная, даже кратковременная обработка ПМеAC минеральной

кислотой приводит к образованию нерастворимых полимеров, что, по-видимому, связано с межмолекулярной дегидрацией. Содержание гидроксильных групп при этом уменьшается на 10—40%.

В спектрах полимеров ПМеAC (рис. 4, б), подвергнутых кислотному гидролизу, наряду с полосой при 1047 cm^{-1} , отвечающей первичной спиртовой группе, появляется полоса поглощения, характерная для простой кольца (структуре III). Очевидно, появление этой полосы связано с дегидратацией гидроксильных групп.

Рис. 4. ИК-спектры образцов ПМеAC в таблетках с KBr:

а — исходный ПМеAC, содержание OH-групп 8,3 мол.%;
б — ПМеAC повторно обработан 10%-ной HCl, содержание OH-групп 51,3 мол.%

эфирной связи или тетрагидропиранового видно, появление этой полосы связано с дегидратацией гидроксильных групп.

Одновременно на спектре образцов ПМеAC после вторичной обработки минеральной кислотой (рис. 4, б) появляются полосы поглощения при 1724 и 2720 cm^{-1} , характерные для альдегидной группы. Возникновение последних объясняется гидролизом ацетальноэфирных связей в структуре IV.

Следовательно, реакция образования двух конденсированных тетрагидропирановых циклов обусловливается наличием в исходном полимере блоков циклической структуры I, а. На каждый блок структуры I, а в полимере приходится одна молекула химически связанной воды. При самой тщательной сушке полимера по данным элементарного анализа образцы ПМеАк содержат 5—6 мол. % воды. Следовательно, можно ожидать, что при восстановлении такой структуры будет также образовываться 5—6 мол. % альдегидных групп в гидратной форме (I, в).

Определение свободных альдегидных групп в образцах ПМеAC, подвергнутых гидролизу при вторичной кратковременной обработке кислотой, показало их наличие в пределах 3—4 мол. %.

Реакция гидратированных альдегидных групп (I, в), возникших при разложении реакционного комплекса 10%-ной минеральной кислотой, с двумя соседними гидроксилами должна привести к образованию в модифицированном полимере 12—15 мол. % звеньев структуры IV, так как в каждой реакции участвуют три звена ПМеАк.

По-видимому, принципиально невозможно достижение 100%-ного содержания гидроксильных групп при восстановлении исходного полимера,

имеющего циклическую структуру альдегидных групп. Действительно, во всех случаях максимальное содержание гидроксильных групп в восстановленных полимерах высокомолекулярного ПМеАк всегда лежит в пределах 80—85 мол. %.

Экспериментальная часть

Очистку и сушку тетрагидрофурана и эфира проводили методами, описанными в литературе.

Высокомолекулярный ПМеАк, используемый в реакции восстановления, получен в условиях статической полимеризации в атмосфере абсолютного инертного газа в присутствии окислительно-восстановительной системы $K_2S_2O_8 - Na_2S_2O_5$. Чистота мономера по данным газохроматографического анализа 99,9%.

Изменение микроструктуры высокомолекулярного ПМеАк проводили фракционированием полимера по растворимости в тетрагидрофуране. Растворимую фракцию полимера осаждали водой и после фильтрации и промывки высушивали в вакууме до постоянного веса.

Определение альдегидных групп структур I и I_a в полимерах описано ранее [16].

Определение гидроксильных групп в образцах ПМеАС проводили методом фталирования [20], позволяющим определять группы OH в присутствии альдегидных групп.

Восстановление. К 1 части ПМеАк, растворенного или вабухавшего в тетрагидрофуране, добавляли суспензию LiAlH₄ в тетрагидрофуране. Количество вводимого LiAlH₄ определяли из расчета один активный водород молекулы LiAlH₄ на одну карбонильную группу полимера. Затем в реакционную смесь добавляли 7—10 частей эфира, способствующего прохождению реакции восстановления [21].

Смесь перемешивали при заданной температуре в течение требуемого времени.

Реакционный комплекс разлагали при охлаждении водой со льдом избытком 10%-ной соляной кислоты. Модифицированный полимер выделялся в виде каучукоподобной массы, растворимой в диметилформамиде и пиридине. Из раствора в диметилформамиде полимер осаждали водой, подсушивали и подвергали повторному пересаждению. Выход полимера в расчете на исходный ПМеАк составляет 70—80%. Переосажденный ПМеАС представляет собой порошок белого цвета, растворимый в диметилформамиде, пиридине, этиловом и изопропиловом спиртах, не растворим в воде, ацетоне, метаполе; т. размягч. (в заплавленном капилляре) 120—135°. Полимер из раствора в диметилформамиде дает эластичные пленки. Молекулярный вес полимера, полученного при восстановлении (при характеристической вязкости 0,53), равен 180 000; исходный ПМеАк при характеристической вязкости 0,62 имеет молекулярный вес 200 000 (молекулярные веса определены методом светорассеяния).

В литературе имеются указания на возможность деструкции полимерной цепи при восстановлении полимеров LiAlH₄ [11—13].

Нами наблюдалось значительное изменение характеристической вязкости полимеров в начале реакции восстановления и различное ее значение в зависимости от способа разложения реакционного комплекса. Понижение характеристической вязкости восстановленных полимеров, наблюдаемое в первые часы реакции, может быть объяснено, главным образом, изменением природы самой цепи и ее конформации.

Таблица 2
Зависимость характеристической вязкости ПМеАС от условий разложения реакционного комплекса

[η] исходного полимера (пиридин)	[η] модифицированного полимера * (пиридин)	Условия разложения
0,65	0,44	Без охлаждения
0,65	0,54	Охлаждение водой со льдом
0,62	0,32	Без охлаждения
0,62	0,53	Охлаждение водой со льдом

* Реакцию восстановления проводили в течение 15—16 час. шестикратным избытком алюмогидрида лития.

Как видно из табл. 2, деструкция зависит от условий разложения реакционного комплекса.

Следовательно, соблюдая определенную осторожность при завершении реакции, можно избежать деструкции модифицированного полимера.

Выводы

1. Впервые восстановлением высокомолекулярного полиметакролеина получен высокомолекулярный полиметаллиловый спирт.

2. Исследованы кинетика реакции восстановления действием LiAlH_4 и структура модифицированного полимера.

3. Показано, что процесс восстановления альдегидных групп полимера начинается с их циклических структур и скорость прохождения реакции возрастает с увеличением содержания последних.

4. Установлено, что восстановление высокомолекулярного полиметакролеина LiAlH_4 сопровождается вторичными реакциями, приводящими к образованию тетрагидропирановых и двух конденсированных тетрагидропирановых циклов в цепи полимера.

5. Предложен механизм реакции восстановления циклизованных альдегидных групп полуацетальноэфирного характера полиметакролеина, хорошо подтвержденный экспериментальными данными.

Институт высокомолекулярных
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
2 I 1967

ЛИТЕРАТУРА

1. И. В. Андреева, М. М. Котон, Ю. П. Гетманчук, М. Г. Тарасова, Ж. прикл. химии, 38, 2740, 1965.
2. М. М. Котон, И. В. Андреева, Л. Я. Мадорская, Тезисы докладов XII научн. конференции Ин-та высокомолекулярных соединений, Л., 1965.
3. И. В. Андреева, М. М. Котон, Ю. П. Гетманчук, М. Г. Тарасова, Тезисы докладов X научн. конференции Ин-та высокомолекулярных соединений, Л., 1963.
4. И. В. Андреева, М. М. Котон, Л. Я. Мадорская, А. И. Турбина, Е. И. Покровский, Тезисы докладов XIV научн. конференции Ин-та высокомолекулярных соединений, Л., 1967.
5. Л. Я. Мадорская, И. В. Андреева, М. М. Котон, Тезисы докладов XIII научн. конференции Ин-та высокомолекулярных соединений, Л., 1966.
6. И. П. Лосев, Е. Б. Тростянская, Химия синтетических полимеров, изд-во «Химия», 1964, стр. 327.
7. В. Б. Коршак, Высокомолек. соед., 6, 1228, 1964.
8. P. D. Bartlett, R. Altshull, J. Amer. Chem. Soc., 67, 816, 1945.
9. P. D. Bartlett, K. Nazai, J. Polymer Sci., 3, 216, 1948.
10. P. L. Nichols, E. Janovsky, J. Amer. Chem. Soc., 67, 46, 1945.
11. J. Petit, B. Haul, Compt. rend., 246, 1427, 1958.
12. B. Houl, Compt. rend., 246, 2487, 1958.
13. M. Z. Cohen, D. G. Borger, L. M. Minsk, J. Organ. Chem., 26, 1274, 1961.
14. Б. Браун, Органические реакции, сб. 6, Изд-во иностр. лит., 1953, стр. 409.
15. R. C. Schulz et al., Makromolek. Chem., 42, 205, 1961.
16. И. В. Андреева, М. М. Котон, Ю. П. Гетманчук, Л. Я. Мадорская, Е. И. Покровский, Высокомолек. соед., 8, 1387, 1966.
17. R. F. Nystrom, W. G. Brown, J. Amer. Chem. Soc., 69, 1197, 1947.
18. F. A. Hochstein, J. Amer. Chem. Soc., 71, 305, 1949.
19. B. V. Hoggow, H. E. Laving, Analyt. Chem., 20, 1026, 1948.
20. Губин-Вейль, Методы органической химии, т. 2, Госхимиздат, 1963, стр. 344.
21. M. G. Gaylord, Reduction with complex metal hydrides, Interscience Publishers Inc., N. Y., 1956.

REDUCTION OF HIGHMOLECULAR POLYMETHACROLEIN WITH LITHIUMALUMINIUMHYDRIDE

I. V. Andreeva, M. M. Koton, L. Ya. Madorskaya

Summary

At the first time highmolecular polymethalil alcohol ($M = 180\,000$) has been prepared by reduction of polymethacrolein with lithiumaluminiumhydride. The reduction of aldehyde groups is accompanied by side reaction of dehydration giving tetrahydropyran cycles and double condensed tetrahydropyran cycles in chain confirmed by chemical way (hydrolysis) and spectroscopically. The rate of reduction of cyclized aldehyde groups of polymethacrolein is higher than of the free ones. The mechanism of this reaction has been proposed.