

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Том (A) XI

1969

№ 9

УДК 678.01:54:678.744

ВОССТАНОВЛЕНИЕ ЧАСТИЧНО ОКСИМИРОВАННОГО ПОЛИМЕТАКРОЛЕИНА ЛИТИЙАЛЮМИНИИГИДРИДОМ

И. В. Андреева, Л. Я. Мадорская

В последние годы становится весьма актуальным вопрос получения полимеров с набором различных функциональных групп в полимерной цепи. Новые полимерные материалы используются главным образом в качестве ионообменных смол, а также для изготовления пленок и покрытий с увеличенной адгезией к изделиям и рядом других ценных свойств.

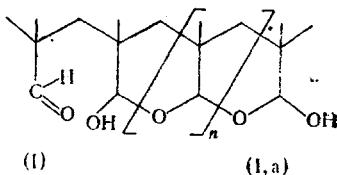
Введение в полимерную цепь различных функциональных групп может быть осуществлено или ограниченной модификацией гомополимера, имеющего реакционноспособные функциональные группы, или непосредственной сополимеризацией мономеров с различными реакционноспособными группами, а также их последующей модификацией. Оба пути имеют свои преимущества и недостатки и в равной степени заслуживают внимания исследователей.

Получение растворимого высокомолекулярного полиметакролеина (ПМеАк) с реакционноспособными альдегидными группами позволило нам исследовать различные полимераналогичные превращения на его основе.

Настоящее сообщение посвящено исследованию процесса вторичной модификации первоначально частично оксимированных ПМеАк одновременно по двум функциональным группам, а именно: оксимным и оставшимся альдегидным с целью получения полимеров, имеющих наряду с первичными гидроксильными группами первичные аминогруппы.

Обсуждение результатов

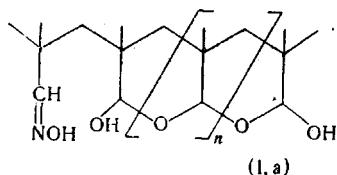
Высокомолекулярный ПМеАк имеет в цепи как свободные, так и циклизованные альдегидные группы, имеющие полуацетальноэфирный характер [1]:



Неоднородность строения альдегидных групп полимера обуславливает их различное поведение в ряде полимераналогичных превращений [2, 3—5]. В условиях реакции оксимирования альдегидных групп полиакролеинов, используемых Шульцем с сотр. [6] на основе разработанного ранее Бриантом [7] метода, взаимодействуют главным образом (или только) свободные альдегидные группы ПМеАк (структура I). Это хорошо подтверждается нашими данными при сопоставлении результатов анализа

по методу Брианта с количественным анализом на свободные альдегидные группы методом ИК-спектроскопии [8] и согласуется с данными самого Шульца [9] по изучению реакции оксимирования с использованием модельных соединений.

Полученному в указанных условиях частично оксимиранному ПМеАк может быть приписано следующее строение:



(I, a)

Оксимная группа относится к числу сравнительно легко восстанавливаемых групп. При восстановлении полимерных акролеиноксимов гидрированием над платиновой чернью или амальгамой натрия получены соответствующие аминопроизводные [10]. Однако, по данным авторов, содержание звеньев с аминогруппой не превышает 30—40%.

Той и Хачихама [11] использовали для восстановления полимеров акролеиноксима натрийборгидрид, амальгаму натрия и никель Ренея. Удовлетворительный результат был получен только в последнем случае (содержание NH_2 -групп в восстановленных полимерах составляло $\sim 80\%$).

Наиболее успешно, как отмечают Кохен и Минск [12], восстановление оксимных групп полиметилвинилкетоксигма и сополимера стирола с метилвинилкетоксигмом проходит при использовании алюмогидрида лития. Однако в обоих случаях авторы отмечают заниженное против теории содержание азота в восстановленных образцах, что, по их мнению, является результатом прохождения побочных реакций.

Нами ранее сообщалось о восстановлении высокомолекулярного ПМеАк алюмогидридом лития [2]. При этом было показано, что восстановление альдегидных групп, находящихся в циклизованном состоянии, проходит с большей скоростью, чем свободных альдегидных групп полимера.

Следовательно, использование алюмогидрида лития в качестве восстанавливающего агента может привести к одновременному восстановлению циклизованных альдегидных групп до спиртовых, а оксимных — до первичных аминогрупп.

Восстановление частично оксимиранного ПМеАк проводили в среде абсолютного тетрагидрофурана при 60°. Варьировали соотношение полимер : Li AlH_4 и продолжительность реакции.

Как видно из табл. 1, смешение компонентов реакции с последующим за ним моментальным разложением реакционного комплекса обеспечивает уже наполовину восстановление всех имеющихся оксимных групп до аминогрупп, но альдегидные группы структуры I, а при этом не затрагиваются. Повторное смешение компонентов реакции также с непосредственно следующим за ним разложением реакционного комплекса приводит к образованию в полимерной цепи 10—13 мол. % гидроксильных групп.

Таблица 1
Результаты восстановления частично оксимиранного ПМеАк при минимальном времени реакции (1—2 мин.)

Опыт, №	Соотношение полимер : Li AlH_4	Наличие звеньев, содержащих группы (мол. %)	
		$-\text{NH}_2\text{Cl}-$	$-\text{CH}_2\text{OH}$
1	1 : 6	15,03	нет
2 *	1 : 6	14,02	13,5
3	1 : 2	10,2	нет
4 *	1 : 2	11,2	10,7

* В качестве исходных полимеров использованы продукты реакции предшествующих в таблице опытов.

Очевидно, в силу более кислого характера своего водорода оксимная группа начинает восстанавливаться в первую очередь и взаимодействует с большей скоростью, чем циклическая структура I, а, восстановление которой также обусловлено наличием подвижного водорода концевой гидроксильной группы.

Как видно из данных, приведенных на рис. 1, кривые изменения содержания гидроксильных групп, образующихся при восстановлении аль-

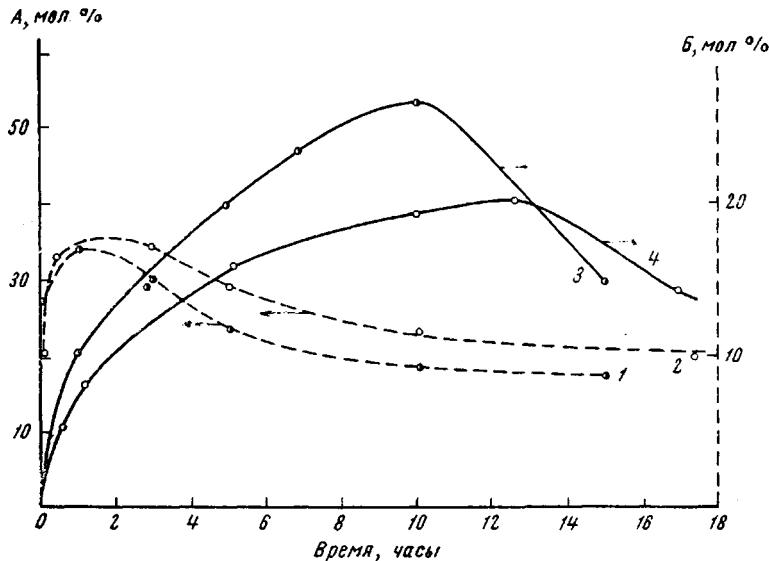


Рис. 1. Зависимость состава образующихся сополимеров от продолжительности восстановления частично оксимирированного ПМеАк алюмогидридом лития

Полимер : LiAlH_4 : 1, 3 — 1 : 6, 2, 4 — 1 : 2. А — Содержание звеньев с OH -группами, Б — содержание звеньев с $-\text{N}^+\text{H}_3\text{Cl}^-$ -группами

дегидных групп частично оксимирированного ПМеАк, имеют максимум. Это явление, наблюдаемое нами также при восстановлении исходного ПМеАк, объясняется прохождением вторичных реакций на гидроксильных группах. Последнее подробно рассмотрено ранее [2]. Одновременно с восста-

Таблица 2

Изменение содержания азота в восстановленных образцах частично оксимирированного ПМеАк по данным элементарного анализа
(Полимер : $\text{LiAlH}_4 = 1 : 2$, 60°)

Опыт, №	Продолжительность реакции, часы	Содержание азота, %	Опыт, №	Продолжительность реакции, часы	Содержание азота, %
1 *	—	3,48	4	7,5	3,28
2 **	—	3,38	5	15,0	2,95
3	1,0	3,55	6	20,0	2,22

* Исходный частично оксимирированный ПМеАк, содержание оксимных групп 21 моль %.

** Разложение реакционного комплекса проведено сразу после смешения компонентов реакции.

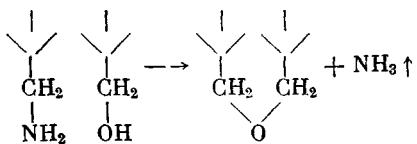
новлением альдегидных групп при рассмотренных соотношениях полимер : LiAlH_4 с увеличением продолжительности реакции наблюдается уменьшение количества восстановленных аминогрупп.

Элементарный анализ также подтверждает уменьшение содержания азота в полимерном звене с увеличением продолжительности реакции

восстановления, что видно из данных, приведенных в табл. 2 (см. экспериментальную часть).

По мере восстановления оксимных групп должно происходить некоторое увеличение содержания азота. Очевидно, наблюдаемое понижение содержания азота в полимерах с увеличением продолжительности взаимодействия реагентов объясняется вторичной реакцией дезаминирования.

В результате наличия в полимерной цепи преимущественно спиртовых групп реакция дезаминирования может приводить к образованию тетрагидропирановых звеньев:



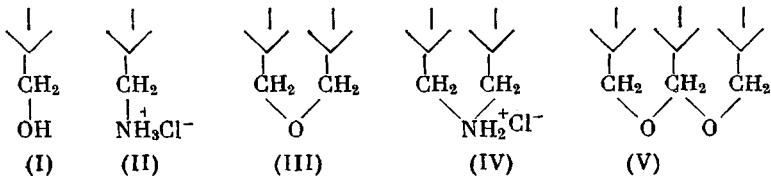
Нами показано, что при восстановлении полностью оксимированных ПМеАк, по данным элементарного анализа, содержание азота в восстановленных образцах занижено против теоретически вычисленного почти в два раза (6,0–6,3% вместо 10,5%). Нерастворимость и неплавкость образующегося в этом случае полимера указывает не только на внутримолекулярное, но и на межмолекулярное взаимодействие аминогрупп.

Следовательно, внутримолекулярная реакция, приводящая к образованию пиперидиновых циклов в результате дезаминирования двух соседних аминогрупп, возможна и при восстановлении частично оксимированного ПМеАк.

Действительно, присутствие вторичных аминогрупп в восстановленных образцах частично оксимированного ПМеАк подтверждается качественной реакцией с нитропруссидом натрия [13]. Однако количественное определение этих групп крайне затруднено из-за их незначительного содержания (теоретически возможное содержание ~5–6 мол. %).

На рис. 2 приведен спектр одного из полученных модифицированных полимеров. При сравнении его со спектрами исходного ПМеАк и полиметиллилового спирта видно исчезновение полос поглощения в области 1100–900 cm^{-1} , отвечающих структуре I, а исходного полимера, появление полосы при 1047 cm^{-1} , характерной для первичной спиртовой группы, и плеча при 1095 cm^{-1} , отвечающего возникновению тетрагидропирановых звеньев. Полоса при 1630 cm^{-1} может быть приписана группам $-\text{NH}_3^+\text{Cl}^-$ ($-\overset{+}{\text{NH}_2}\text{Cl}^-$).

Таким образом, восстановление частично оксимированного ПМеАк усложняется прохождением побочных реакций и наряду с целевыми структурами I и II в полимерной цепи появляются звенья со структурой III, IV и V:



Полученный сополимер представляет собою порошок белого или слегка желтоватого цвета, растворимый, кроме диметилформамида и пиридина,

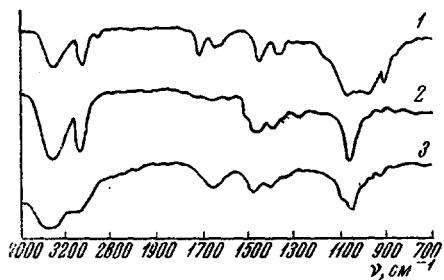


Рис. 2. ИК-спектры полимеров в таблетках с КBr:

1 — исходный ПМеАк; 2 — полиметиллиловый спирт (получен восстановлением ПМеАк алюмогидридом лития); 3 — продукт восстановления частично оксимированного ПМеАк

в этиловом спирте. Из раствора в пиридине сополимер дает эластичные пленки, устойчивые к действию концентрированной щелочи и имеющие высокие значения удельного электрического сопротивления.

Экспериментальная часть

Частично оксимирированный ПМеАк. В качестве исходного полимера служил ПМеАк, полученный в статических условиях с окислительно-восстановительной системой персульфат калия — метабисульфит натрия [14]. В 200 мл 3,5%-ного спиртового раствора солянокислого гидроксилаамина и 650 мл 3%-ного раствора пиридина в этиловом спирте суспендировали в течение 180 час. 0,057 моля полимера. Затем полимер отфильтровывали, промывали водой и после подсушивания переосаждали из раствора в диметилформамиде водой. Вновь отфильтрованный и промытый полимер высушивали в вакууме при 40°. В модифицированном полимере химически и спектрально подтверждено отсутствие свободных альдегидных групп. Содержание оксимных звеньев определяли как по результатам элементарного анализа на азот, так и по титрованию аликовой доли реакционного раствора на содержание соляной кислоты, выделяющейся в результате реакции оксимирирования.

Реакция восстановления. Очистку и сушку тетрагидрофурана проводили методами, описанными в литературе.

К 1 г (0,0143 моля) частично оксимирированного ПМеАк, набухавшему в течение 10—15 час. в 15 мл абсолютно сухого тетрагидрофурана, добавляли суспензию LiAlH₄ в 15 мл тетрагидрофурана. Количество добавляемого LiAlH₄ при мольном соотношении полимер : LiAlH₄ определяли из расчета один подвижный водород молекулы восстановителя на каждое элементарное звено полимера. При увеличенном содержании алюмогидрида лития по отношению к полимеру объем тетрагидрофурана сохраняли постоянным (15 мл). Смесь перемешивали заданное время при 60°, после чего проводили разложение реакционного комплекса избытком 10%-ной соляной кислоты при охлаждении (вода + лед). Полимер выделялся в виде резиноподобной массы и после подсушки его дважды переосаждали из раствора в диметилформамиде смесью ацетона с эфиром в отношении 2 : 1. Отфильтрованный и промытый эфиром полимер высушивали в вакууме до постоянного веса.

Проведение анализов. Определение звеньев с аминогруппой проводили титрованием связанный соляной кислоты. Навеску полимера (~100 мг) растворяли в этиловом спирте и титровали 0,1 н. раствором щелочи (по фенолфталеину). К концу титрования при появлении слабо выраженной розовой окраски титруемого раствора полимер осаждался из раствора.

Изменение содержания азота в модифицированных образцах в зависимости от продолжительности реакции восстановления подтверждалось элементарным анализом.

Определение первичных гидроксильных групп проводили методом фталирования в кипящем пиридине [2] с учетом поправки на соляную кислоту, связанную с аминогруппой.

Выводы

1. Впервые одновременным восстановлением альдегидных и оксимных групп, присутствующих в полимерной цепи частично оксимирированного полиметакролеина, получен сополимер, содержащий первичные гидроксильные и аминогруппы.

2. Показано, что оксимная группа восстанавливается в первую очередь и с большей скоростью, чем циклизованные альдегидные группы полиметакролеина.

3. Установлено, что восстановление частично оксимирированного полиметакролеина алюмогидридом лития сопровождается рядом побочных реакций, приводящих к образованию циклических звеньев тетрагидропиранового и пиридинового типов.

Институт высокомолекулярных
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
25 IX 1968

ЛИТЕРАТУРА

1. М. М. Котон, И. В. Андреева, Ю. П. Гетманчук, Л. Я. Мадорская, Е. И. Покровский, Высокомолек соед., 8, 1389, 1966.
2. И. В. Андреева, М. М. Котон, Л. Я. Мадорская, Высокомолек. соед., A9, 2469, 1967.
3. R. C. Schulz, E. Muller, W. Kegn, Makromolek. Chem., 30, 39, 1959.
4. И. В. Андреева, Л. Я. Мадорская, М. М. Котон, Докл. АН СССР, 174, 1321, 1967.

5. И. В. Андреева, А. И. Турбина, М. М. Котон, Докл. АН СССР, 177, 1363, 1967.
 6. R. C. Schulz, H. Fauth, W. Kern, Makromolek. Chem., 20, 161, 1956.
 7. W. M. D. Bryant, D. M. Smith, J. Amer. Chem. Soc., 37, 57, 1935.
 8. И. В. Андреева, М. М. Котон, Е. И. Покровский, А. И. Турбина, Труды Всесоюзного совещания по спектроскопическим методам исследования полимеров, «Наукова думка», 1967.
 9. R. C. Schulz, K. Meyersen, W. Kern, Makromolek. Chem., 54, 156, 1962.
 10. W. Kern, R. C. Schulz, Angew. Chem., 69, 153, 1957.
 11. I. Toi, J. Nachihama, J. Chem. Soc. Japan, 64, 595, 1966.
 12. H. L. Cohen, L. M. Minsk, J. Organ. Chem., 24, 1404, 1959.
 13. Губен-Вейль, Методы органической химии, Госхимиздат, 1963, стр. 644.
 14. И. В. Андреева, М. М. Котон, Л. Я. Мадорская, Авт. свид. 203226, 1965; Бюлл. изобретений, 1967, № 20.
-

**REDUCTION OF PARTLY OXIMATED POLYMETHACROLEIN
WITH LITHIUMALUMINIUMHYDRIDE**

I. V. Andreeva, L. Ya. Madorskaya

Summary

For the first time the copolymer containing aminogroups together with primary hydroxyl groups has been prepared by simultaneous reduction of cyclized aldehyde and oxime groups present in chains of partly oximated polymethacrolein (PMA). Effects of time of the reaction and concentration of lithiumaluminiumhydride on the reaction course have been studied. Reduction of the polymer is accompanied by some side reactions bringing about rising of tetrahydropyran and piperidine cycles in the chains of the modified polymer.