

## ЛИТЕРАТУРА

1. И. Ивакура, Т. Куросяки, Н. Накабаяши, Химия и технология полимеров, 1961, № 9, 82.
2. М. Ф. Сорокин, И. М. Коchinов, Лакокрасочные материалы и их применение, 1963, № 4, 10.
3. М. Ф. Сорокин, Э. Л. Хинчина, Лакокрасочные материалы и их применение, 1962, № 5, 10; 1963, № 4, 5.
4. Пат. США 2384119, 1945, Chem. Abstrs. 40, 2459, 1946; М. А. Аскаров, С. Р. Пинхасов, Химия и физико-химия природных и синтетических полимеров, 1964, вып. 2, стр. 142.
5. F. R. Mayo, E. M. Lewis, J. Amer. Chem. Soc., 66, 1594, 1944.
6. Ф. Майо, Химия и технология полимеров, 1967, № 5, 3.
7. T. Alfrey, C. S. Price, J. Polymer Sci., 2, 101, 1947.
8. Чурута Тэйзи, Реакции получения синтетических полимеров, Госхимиздат, 1963, стр. 81.

УДК 541.64+547.381

## К ВОПРОСУ О СТРОЕНИИ ПОЛИ- $\alpha$ -ХЛОРАКРОЛЕИНА

*М. Ф. Шостаковский, В. З. Анненкова, В. М. Анненкова,  
Л. М. Добрынина*

Настоящая работа является продолжением исследований по изучению строения поли- $\alpha$ -хлоракролеина, полученного в присутствии окислительно-восстановительной системы  $\text{FeSO}_4 \cdot \text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$  [1].

### Экспериментальная часть

Полярографическое измерение содержания свободных альдегидных групп проводили на полярографе ПЭ-312 при чувствительности  $S=20$ . Ртутный капельный электрод обладал следующими характеристиками:  $m = 1,521 \text{ мг/сек}$ ,  $i = 1,18 \text{ сек}^{-1}$ . В качестве фона при полярографировании использовали  $0,1 \text{ M}$  раствор  $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{NCl}$  в диметилформамиде. Навеску полимера в  $0,01$  моля помещали в мерную колбу емкостью  $10 \text{ мл}$  и растворяли в диметилформамиде. Для полярографирования в терmostатированный электролизер помещали  $1 \text{ мл}$  приготовленного раствора полимера и разбавляли в 20 раз раствором фона. Через раствор пропускали ток азота для удаления кислорода. Полярографировали при  $20^\circ$ , начиная с  $E = -1\text{e}$ . Количественное содержание альдегидных групп рассчитывали по уравнению Ильковича [2]

$$i = 605 \cdot n \cdot D^{1/2} c \cdot m^{1/2} \tau^{1/4}$$

Окисление поли- $\alpha$ -хлоракролеина 20%-ной  $\text{H}_2\text{O}_2$  проводили при  $25^\circ$  в течение 48 час. Для очистки полимер промывали водой и переосаждали из раствора в диоксане водой.

Окисление полимера концентрированной  $\text{HNO}_3$  проводили при  $50^\circ$ . После окончания выделения бурых паров  $\text{NO}_2$  полимер промывали водой и переосаждали как в предыдущем случае.

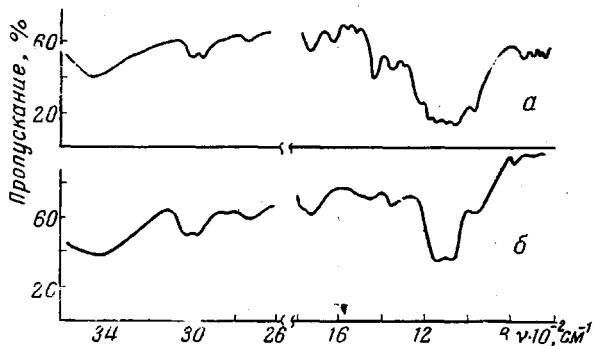
Окисление полимера 3%-ным раствором  $\text{KMnO}_4$  проводили в токе азота при  $25^\circ$  в течение 48 час. Полимер вместе с выделившейся  $\text{MnO}_2$  отфильтровывали, промывали водой. Для отделения от  $\text{MnO}_2$  осадок промывали диметилформамидом, а растворившийся полимер осаждали водой.

Гидрирование поли- $\alpha$ -хлоракролеина проводили при атмосферном давлении и  $25^\circ$ . В прибор для гидрирования вносили 1,5 г полимера, растворенного в 100 мл диоксана. По окончании поглощения водорода раствор отфильтровывали от катализатора, а полимер осаждали водой.

### Обсуждение результатов

Изучение свойств поли- $\alpha$ -хлоракролеина, полученного в присутствии системы  $\text{FeSO}_4 \cdot \text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ , показало, что в его составе содержится до 80 мол. % альдегидных групп, около 3% двойных связей  $-\text{C}=\text{C}-$  и близкое к рас-

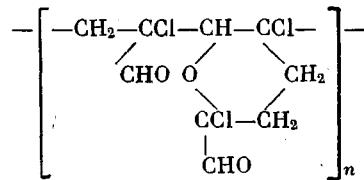
четному количеству хлора. Этот полимер хорошо растворим в диоксане, пиридине, диметилформамиде; молекулярный вес его составляет 7500. В ИК-спектрах полимеров (рисунок, а) помимо частот колебаний, характерных для альдегидной группы ( $1710 \text{ см}^{-1}$ ) двойной— $\text{C}=\text{C}$ -связи ( $1630 \text{ см}^{-1}$ ) и гидроксильной группы ( $3450 \text{ см}^{-1}$ ), обусловленной наличием гидратной формы альдегидных групп, находятся очень интенсивные полосы валентных колебаний ацетально-эфирных группировок  $-\text{C}-\text{O}-\text{C}-$  ( $1090-1150 \text{ см}^{-1}$ ). Присутствие этих группировок свидетельствует о том, что альдегидные группы в полимере содержатся не только в свободной, но и в видоизмененной форме.



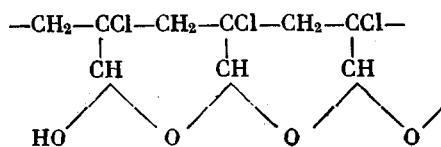
ИК-спектр исходного (а) и окисленного (б)  
поли- $\alpha$ -хлоракролеина

Причиной появления связей  $-\text{C}-\text{O}-\text{C}-$  может быть частичная полимеризация  $\alpha$ -хлоракролеина по альдегидной группе с образованием эфирно-ванильных звеньев  $-\text{CH}_2-\text{CCl}=\text{CH}-\text{O}-$ . Содержание двойных связей в таком полимере невелико. В то же время, большая интенсивность полос поглощения связей  $-\text{C}-\text{O}-\text{C}-$  наводит на мысль о существовании других причин их появления.

Так, ранее [3] было показано, что полимеры  $\alpha$ -хлоракролеина могут состоять из тетрагидропирановых циклов

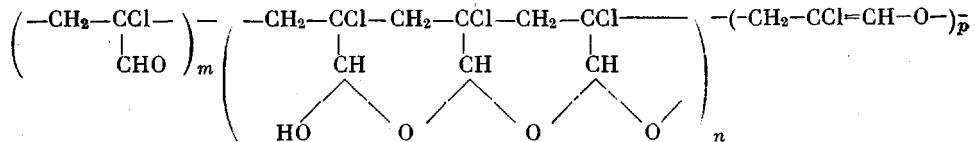


Особенностью полимеров, содержащих такие циклы, является легкая гидролизуемость 5 %-ной HCl в процессе нагревания при  $60^\circ$ . В отличие от них поли- $\alpha$ -хлоракролеин, полученный в присутствии системы  $\text{FeSO}_4 \cdot \text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ , не гидролизуется [1], что отвергает присутствие тетрагидропирановых циклов. Поэтому, по аналогии с полимерами акролеина и метакролеина [4, 5], можно предположить, что в поли- $\alpha$ -хлоракролеине альдегидные группы образуют за счет гидратных форм циклические структуры, лабильные в условиях различных реакций по альдегидным группам. Эти циклические структуры содержат полуацетально-эфирные связи, дающие сильное поглощение в области  $1090-1150 \text{ см}^{-1}$ .



При этом, в отличие от полиакролеина, полученного в аналогичных условиях, не происходит образования поперечных связей между макромолекулами по гидратным формам, что подтверждает хорошая растворимость поли- $\alpha$ -хлоракролеина.

Исходя из сказанного, можно предположить, что в присутствии системы  $\text{FeSO}_4 \cdot \text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$  полимеризация  $\alpha$ -хлоракролеина протекает преимущественно по двойным связям  $-\text{C}=\text{C}-$  и в незначительной степени — по альдегидной группе. Поэтому строение поли- $\alpha$ -хлоракролеина можно представить следующим образом:



Вопрос о количественном соотношении звеньев может быть решен путем избирательного определения свободных и зациклизованных альдегидных групп. Зная общее содержание альдегидных групп в полимере и количество свободных альдегидных групп, можно по разности найти число зациклизованных участков. Для этого необходимо было выбрать условия определения свободных альдегидных групп, при которых зациклизованные полуацетально-эфирные участки не раскрываются. С этой целью нами был применен полярографический метод анализа и показано, что содержание свободных альдегидных групп в полимере составляет около 10 мол. %. Остальные альдегидные группы находятся в зациклизованной форме.

Безусловно, различие в состоянии альдегидных групп должно сказаться на поведении полимера в условиях различных химических реакций, которые мы проводили для подтверждения схемы строения полимера.

Для окисления поли- $\alpha$ -хлоракролеина использовали нейтральный 3 %-ный раствор перманганата калия, концентрированную азотную кислоту, 20 %-ный раствор  $\text{H}_2\text{O}_2$ .

Полимеры, подвергнутые окислению, представляли собой белые порошки, растворимость которых такая же, как исходного полимера. Результаты анализа окисленных полимеров представлены в таблице.

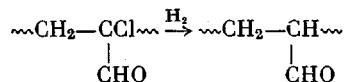
Результаты анализа окисления полимеров

Окислитель	Мол. вес	Двойные связи $-\text{C}=\text{C}-$ , %	$-\text{CHO}$ , мол. %	$-\text{COOH}$ , %
$\text{KMnO}_4$	7500	2—3	80	—
	3600	—	75	12,2
$\text{HNO}_3$	3800	—	75	12,67
$\text{H}_2\text{O}_2$	3400	—	75	11,50

Из приведенных данных видно, что в процессе окисления, независимо от избранного окислителя, в полимерах происходят изменения одинакового характера — исчезают двойные связи, что показано бромированием, а также ИК-спектроскопией (рисунок, б). Одновременно уменьшается молекулярный вес, что, очевидно, связано с разрывом цепи по двойным связям  $-\text{C}=\text{C}-$ . Кроме того, в полимерах происходит окисление альдегидных групп до карбоксильных. Методом функционального и полярографического анализов найдено, что общее содержание альдегидных групп уменьшается на 5 %. Следовательно, окислению подвергаются только свободные альдегидные группы, а полуацетально-эфирные формы альдегидных групп в поли- $\alpha$ -хлоракролеине остаются без изменения.

По-видимому, способность альдегидных групп к окислению значительно понижается также из-за присутствия атома хлора в макромолекуле. Это видно из сравнения с полиакролеином. В аналогичных условиях перекись водорода вызывает полную деструкцию полиакролеина, а  $\text{KMnO}_4$  окисляет все альдегидные группы [6].

После гидрирования поли- $\alpha$ -хлоракролеина молекулярным водородом на скелетном никеле был выделен с количественным выходом полимер, не отличающийся по растворимости и функциональному составу от исходного. В полимере произошло только уменьшение содержания хлора с 38,4 до 31,20 %. Очевидно, при гидрировании поли- $\alpha$ -хлоракролеина на скелетном никеле происходит замещение хлора на водород



Этот процесс подавляет восстановление альдегидных групп и двойных связей  $-\text{C}=\text{C}-$ , протекающих при гидрировании не содержащего хлор полиакролеина [7]. Восстановление связи  $\text{C}-\text{Cl}$  облегчается тем, что большая часть альдегидных групп не может проявлять свои электроноакцепторные свойства из-за полуацетально-эфирного состояния.

### Выводы

Дана предполагаемая схема строения поли- $\alpha$ -хлоракролеина, полученного в присутствии окислительно-восстановительной системы  $\text{FeSO}_4 \cdot \text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ .

Полярографическим методом определено содержание свободных альдегидных групп в поли- $\alpha$ -хлоракролеине и показано влияние различного состояния альдегидных групп на поведение его в реакциях окисления и гидрирования.

Иркутский институт органической  
химии СО АН СССР

Поступила в редакцию  
15 X 1969

### ЛИТЕРАТУРА

1. В. З. Анненкова, В. М. Анненкова, Изв. СО АН СССР, серия химич. 1969, № 9, 105.
2. Я. Гейровский, Я. Кута, Основы полярографии, изд-во «Мир», 1965.
3. В. И. Беляев, В. З. Анненкова, Г. С. Угрюмова, Л. Т. Иванова, Изв. АН СССР, серия химич., 1966, 1251.
4. R. Schulz, Kunststoffe, 47, 303, 1957.
5. И. В. Андреева, М. М. Котон, Л. Я. Мадорская, Высокомолек. соед., A9, 2496, 1967.
6. R. Schulz, J. Löflund, W. Kegn, Makromolek. chem., 28, 58, 1958.
7. М. Ф. Шостаковский, В. И. Беляев, З. А. Окладникова, Л. В. Васильева, В. М. Завалей, Изв. СО АН СССР, серия химич., 1964, № 11, 115.