

УДК 541.64:542.954:547.281.1

ИССЛЕДОВАНИЕ РЕАКЦИИ АЛЬДОЛЬНОЙ КОНДЕНСАЦИИ ПОЛИАКРОЛЕИНА С ФОРМАЛЬДЕГИДОМ

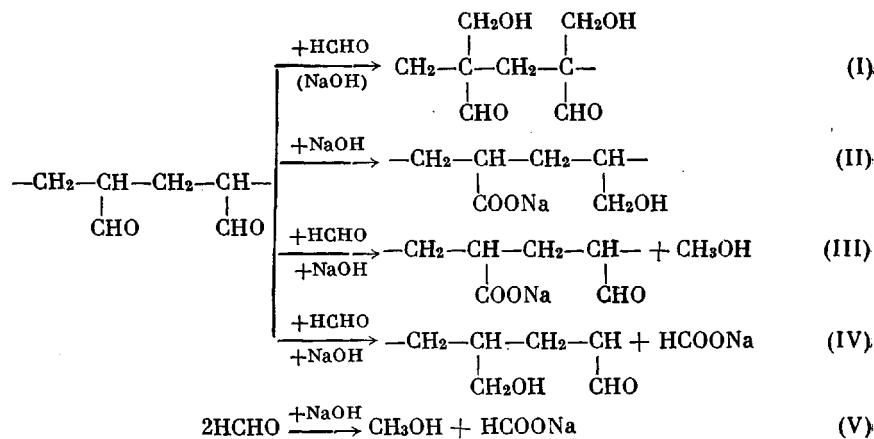
И. В. Андреева, М. М. Котон, В. Н. Артемьева

Исследована реакция альдольной конденсации в полимерных цепях акролеина с меченным формальдегидом. Изучена кинетика взаимодействия формальдегида с водородом у α -углеродного атома при различных количествах щелочи и формальдегида. Показано, что введение метилольных групп в полимерную цепь ограничено количеством свободных альдегидных групп в полимере.

Полимераналогичным превращениям в цепях полиакролеинов в литературе уже давно уделяется должное внимание [1—3], но этот вопрос не потерял своей актуальности и до сегодняшнего дня [4, 5]. Однако реакции альдольной конденсации полиакролеина [6, 7], а тем более его альдольной конденсации с формальдегидом [4, 8—10] посвящено мало работ, в которых данную реакцию к тому же обычно рассматривают как побочную. До сих пор не проведено достаточно полного исследования этой реакции.

Цель настоящего исследования — изучение взаимодействия полиакролеина в щелочной среде с меченным по углероду формальдегидом.

В рассматриваемой нами системе возможно протекание целого ряда реакций: реакции альдольной конденсации полиакролеина с формальдегидом (I), реакции Канниццаро на альдегидных группах полимера (II), перекрестной реакции Канниццаро в двух направлениях (III, IV) и реакции диспропорционирования формальдегида (V).



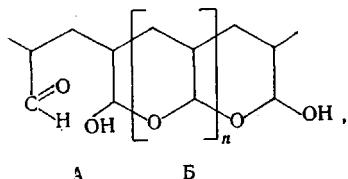
Как видно из вышеприведенной схемы, при анализе спиртовых групп в полимере методом фталирования [11] не было возможности отличить результаты реакции I от реакций II и IV. Для возможности установления прохождения реакции I с образованием метилольных групп нами был использован формальдегид, меченный по углероду $C^{14}\text{H}_2\text{O}$. Анализы полученных по-

лимеров проводили на жидкостном спиритуационном спектрометре типа LS-250 «Beckmann».

При изучении реакции I варьировали количества формальдегида и щелочи, однако ни в одном случае нам не удалось превысить 12–14 мол.% конверсии полимера по реакции альдольного присоединения, что видно из приведенных ниже данных (время реакции 48 час.).

NaOH, мол. %	14	14	14	28	42	81
C ¹⁴ H ₂ O, мол. %	370	1110	370	550	1110	1110
-C ¹⁴ H ₂ OH, мол. %	10,0	8,56	13,85 *	12,20	10,53	13,29

Причину этого следует искать во внутренних свойствах полиакролеина. Как известно [12, 13], структура полиакролеина может быть представлена формулой:



из которой следует, что альдегидные группы присутствуют в полимере в основном в циклизованном состоянии. Естественно предположить, что аль-

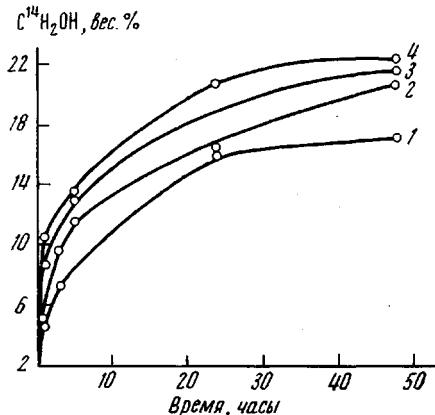


Рис. 1

Рис. 1. Изменение содержания меченых метилольных групп при конденсации полиакролеина с формальдегидом во времени

Содержание свободных альдегидных групп в исходном полимере, вес. %:
1—3 — 57; 4 — 65; NaOH, вес. %: 1 — 14, 2 — 14 (KOH); 3, 4 — 28

Рис. 2. ИК-спектры:

1 — исходный полиакролеин, 2 — оксимированный по методу Брианта, 3 — полиакролеин, модифицированный по реакции альдольной конденсации с формальдегидом

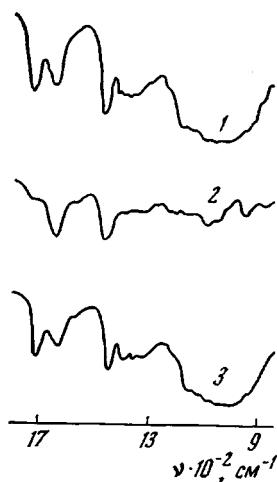


Рис. 2

ольная конденсация может происходить только с водородом в α -положении к свободным альдегидным группам полимера, так как начальной стадией этой реакции считается образование аниона, стабилизированного сопряжением с карбонилом. Данное утверждение вполне согласуется с ходом кривых на рис. 1, где количество образовавшихся метилольных групп в полимере, содержащем первоначально 65 вес. % свободных альдегидных групп (кривая 4), несколько выше, чем в полимере, содержащем 57 вес. % (кривая 3). Наряду с этим следует учитывать, что содержание свободных альде-

* Время реакции 400 час.

гидных групп в полимере значительно завышено, так как их определяли по методу Брианта [14], по которому раскрываются и малые циклы (структура Б при $n=1$ или 2). Расчет структуры исходного и частично оксимированного полиакролеина, проведенный по данным элементного анализа, показывает, что в полимере присутствуют в основном действительно малые циклы. Это же подтверждают и данные ИК-спектроскопии, согласно которым содержание свободных альдегидных групп по сравнению с циклически-

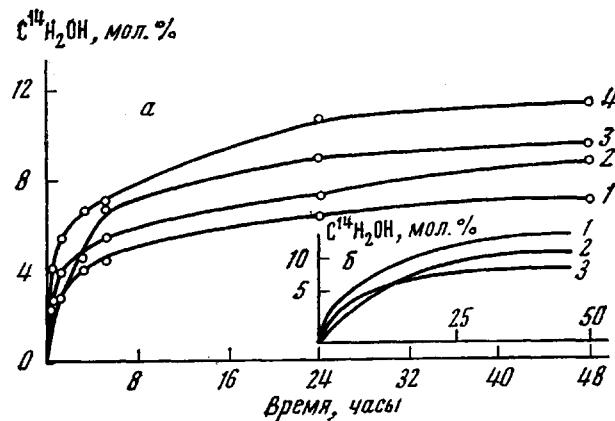


Рис. 3. Изменение содержания метиольных групп при конденсации полиакролеина с формальдегидом от количества щелочи (а) и формальдегида (б):

а: $C^{14}H_2O$ — 370 мол. %; $NaOH$, мол. %: 1 — 7; 2 — 9; 3 — 14; 4 — 28;
б: $NaOH$ — 14 мол. %; $C^{14}H_2O$, мол. %: 1 — 185, 2 — 370, 3 — 560

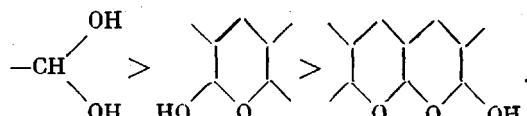
ми структурами мало (рис. 2). В ИК-спектрах образцов частично оксимированных полимеров исчезала полностью не только полоса при 1720 см^{-1} , относящаяся к свободной альдегидной группе, но и резко уменьшалось поглощение в области $950-1150 \text{ см}^{-1}$, соответствующее циклизованным альдегидным группам (структура Б), что свидетельствует о значительной глубине оксимирования последних (рис. 2, спектр 2). Таким образом, действительное количество свободных альдегидных групп приближается, по-видимому, к степени конверсии исходных полимеров в реакции альдольной конденсации, т. е. к $10-12\%$.

Необходимо отметить, что конверсия полиакролеина по реакциям II и III, видимо, незначительна, так как на ИК-спектре модифицированного полиакролеина не была замечена полоса поглощения, соответствующая карбоксилатной группе (рис. 2). Наряду с этим уменьшение скорости реакции альдольной конденсации при увеличении концентрации формальдегида указывает на прохождение реакций IV и V.

Из рис. 3 видно также, что с увеличением количества формальдегида глубина протекания реакции для полимера падает (рис. 3, б), а с увеличением количества щелочи — растет. Если учесть, что формальдегид находится в избытке (от 185 до 560 мол. %), то естественно предположить, что скорость реакции альдольной конденсации не должна зависеть от концентрации формальдегида, а только от концентрации катализатора. Уменьшение скорости реакции с увеличением концентрации формальдегида можно объяснить расходом последнего в ходе реакций III—V. Одновременно с формальдегидом расходуется щелочь, необходимая для реакции I, что в итоге уменьшает скорость протекания реакции I.

Следует обратить внимание на аномальный ход кривых рис. 3 в начальный период реакции. Это можно объяснить тем, что конкурирующие с реакцией I реакции II — IV, в первую очередь, с наибольшей скоростью происходят на свободных альдегидных группах полиакролеина, так как ско-

рость взаимодействия уменьшается в ряду [15, 16]:



В зависимости от содержания щелочи реакции Канниццаро протекают с большей или меньшей скоростью, что сказывается на количестве свободных альдегидных групп в полимере и, следовательно, на скорости реакции альдольной конденсации.

Таким образом, нами впервые исследована реакция альдольной конденсации полиакролеина с формальдегидом в условиях минимальной скорости реакции Канниццаро на альдегидных группах полимера. Исследование реакции альдольной конденсации на данной ступени конверсии стало возможным благодаря использованию формальдегида с меченным углеродом и наличию методики определения метилольных групп в нерастворимых продуктах, каким является рассматриваемый полимер на данной стадии модификации.

Авторы выражают глубокую благодарность В. Н. Соколову и Г. М. Хвостик за помощь, оказанную при введении меченого углерода в полимер и проведении анализов метилольных ($-\text{C}^{14}\text{H}_2\text{OH}$) групп в полимерных цепях.

Исходный полиакролеин получали редокс-полимеризацией акролеина на системе персульфат калия — аддукт полиакролеина с сернистой кислотой в статических условиях.

Альдольная конденсация полиакролеина с формальдегидом. 1 г полиакролеина заливали 30%-ным формалином, добавляли затем 3 мл водного раствора NaOH. Реакцию вели при перемешивании и комнатной температуре. Модифицированный полимер отфильтровывали, тщательно промывали, сушили и анализировали на содержание метилольных групп.

Работу проводили с радиоактивным формальдегидом, удельная активность которого составляла $5 \cdot 10^{-4}$ жюри/г. Ввиду нерастворимости полученного полимера измерение проводили по методике [17].

Энергию активации альдольной конденсации полиакролеина с формальдегидом определяли графически (таблица).

Институт высокомолекулярных соединений АН СССР

Поступила в редакцию
2 VII 1974

ЛИТЕРАТУРА

1. R. C. Schulz, W. Kern, Makromolek. Chem., 18/19, 48, 1956.
2. R. C. Schulz, H. Fauth, W. Kern, Makromolek. Chem., 20, 161, 1956.
3. R. C. Schulz, H. Fauth, W. Kern, Makromolek. Chem., 21, 227, 1956.
4. И. В. Андреева, М. М. Котон, В. Н. Артемьева, Н. В. Кукаркина, Авт. свид. 430118, 1974; Бюлл. изобретений, 1974, № 20, 74.
5. И. В. Андреева, М. М. Котон, А. И. Турбина, Н. В. Кукаркина, Ж. органич. химии, 9, 562, 1973.
6. E. Bergman, W. Satsos, R. F. Fisher, J. Polymer Sci., A3, 3485, 1965.
7. E. Bäder, K. H. Rink, H. Trautwein, Makromolek. Chem., 67, 198, 1966.
8. R. C. Schulz, J. Kovacs, W. Kern, Makromolek. Chem., 67, 187, 1963.
9. Бельг. пат. 657359, 1965.
10. C. Bier, H. Hartel, J. Ursula, Makromolek. Chem., 92, 240, 1966.
11. И. В. Андреева, М. М. Котон, Л. Я. Мадорская, Высокомолек. соед., A9, 2469, 1967.
12. R. C. Schulz, Kunststoffe, 47, 303, 1957.
13. М. М. Котон, И. В. Андреева, Ю. П. Гетманчук, Л. Я. Мадорская, Е. И. Покровский, Высокомолек. соед., 8, 1389, 1966.
14. W. M. Bryant, D. M. Smith, J. Amer. Chem. Soc., 57, 57, 1935.
15. H. Horowitz, E. Goeffens, J. Polymer Sci., 32, 526, 1958.
16. T. L. Dawson, E. J. Wedcam, J. Amer. Chem. Soc., 86, 4791, 1964.
17. V. N. Sokolov, B. O. Babitskii, V. A. Kormer, J. Ja. Poddubnyi, N. N. Chesnokova, J. Polymer Sci., C16, 4345, 1969.