

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том (A) XVIII

СОЕДИНЕНИЯ

1976

№ 8

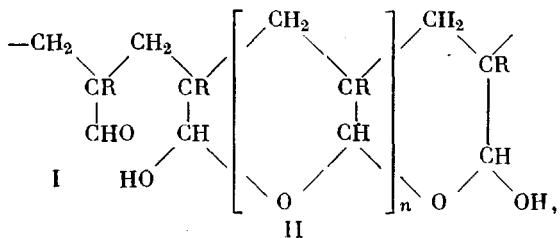
УДК 541.64 : 547.381

СТРУКТУРА ПОЛИМЕРОВ АКРОЛЕИНА

*И. В. Андреева, М. М. Котон, В. Н. Артемьева,
Ю. Н. Сазанов, Г. Н. Федорова*

Исследована структура полиакролеинов, полученных различными методами на окислительно-восстановительных системах персульфат калия — азотнокислое серебро и персульфат калия — аддукт полиакролеина с сернистой кислотой. С использованием методов ИК-спектроскопии, ТГА, химического и элементного анализов вычислено содержание свободных альдегидных групп, гидратированных альдегидных групп, циклизованных альдегидных групп и лестничных структур. Найдено, что лестничные структуры не способны раскрываться в условиях химического функционального анализа, но раскрываются под действием сильной щелочи. Подтверждено, что радикальная полимеризация акролеина проходит, главным образом, по винильной связи.

Систематические исследования структуры полиакролеинов начаты сравнительно недавно [1, 2]. Серия реакций, проведенная на альдегидных группах полимеров акролеина и метакролеина, а также физико-химические исследования позволили предположить, что структура их может быть представлена следующей формулой [3]:



которая в случае $R=H$ включает в себя еще межмолекулярные связи — сшивки $-C-O-C-$ [4]. Было замечено также [5], что полимеры акролеина, полученные разными способами, обладали разной молекулярной массой, различным количеством свободных и общих альдегидных групп и т. д. Установление структуры полимеров акролеина имеет большое значение, так как различие в качестве и количестве реакционноспособных групп в полиакролеине будет заметно влиять на ход реакций при полимер-аналогичных превращениях, что приведет к получению различных модифицированных полимеров акролеина. Последние, как известно, находят широкое применение [6—8].

Цель настоящего исследования — определение и сравнение структур полиакролеинов, полученных различными способами: 1) водно-сuspензионной полимеризацией на окислительно-восстановительной системе $K_2S_2O_8 : AgNO_3 = 1 : 1$ [9] (условное обозначение полимера ПАШ); 2) водно-сuspензионной полимеризацией на системе $K_2S_2O_8Ag : NO_3 = 1 : 0.1$ (ПА); 3) статической полимеризацией акролеина [10] (ПАС); 4) статической полимеризацией акролеина при начальных рН полимеризационной среды 1,9 [10] (ПАС-1,9). Для указанной цели применялись методы ТГА,

ИК-спектроскопии, химического функционального и элементного анализов. Для выяснения некоторых особенностей структуры были исследованы образцы модифицированных полимеров, полученных при проведении частичного и полного оксимириования различных полимеров акролеина [3, 11], реакции диспропорционирования альдегидных групп полиакролеина по реакции Канниццаро и перекрестной реакции Канниццаро [12], реакции альдольного присоединения формальдегида к полиакролеину [13].

Исследование структуры полиакролеинов, полученных окисительно-восстановительной полимеризацией, в отличие от полиметакролеинов, было связано с определенными трудностями из-за полной их нерасторимости. Свободные альдегидные группы, под которыми понимаются незациклизованные альдегидные группы (структура I) и которые, как показано ниже, являются суммой истинно свободных альдегидных групп, определяемых методом ИК-спектроскопии (полоса поглощения 1725 cm^{-1}) и гидратированных альдегидных групп, определенных методом ТГА (см. экспериментальную часть), анализировали методом Брианта [11].

Общие альдегидные группы, т. е. сумму всех альдегидных групп, имеющихся в полиакролеине (I+II), определяли методом оксимириования в кипящем пиридине [3]. Как показывают данные таблицы, количество колеблется ~60%, мало отличаясь друг от друга, в противоположность полимерам метакролеина [3]. Это возможно, когда в исследованных полимерах альдегидные группы присутствуют только в свободном состоянии I или в виде структур II с $n=0$ и 1. В последнем случае циклические структуры способны раскрываться при определении свободных альдегидных групп методом химического функционального анализа [11]. Данные ИК-спектров подтверждают второе предположение (рис. 1, a). Интенсивность поглощения в области 1725 cm^{-1} (свободные альдегидные группы) неизмеримо меньше интенсивности поглощения в области $1000-1150 \text{ cm}^{-1}$ (связь $-\text{C}-\text{O}-\text{C}-$ в циклизованных альдегидных группах) особенно если учесть, что коэффициент экстинкции для альдегидной группы значительно больше, чем для простой эфирной связи.

Примерная количественная оценка спектров позволяет предположить, что свободных и общих альдегидных групп друг от друга, в противоположность полимерам метакролеина [3]. Это возможно, когда в исследованных полимерах альдегидные группы присутствуют только в свободном состоянии I или в виде структур II с $n=0$ и 1. В последнем случае циклические структуры способны раскрываться при определении свободных альдегидных групп методом химического функционального анализа [11]. Данные ИК-спектров подтверждают второе предположение (рис. 1, a). Интенсивность поглощения в области 1725 cm^{-1} (свободные альдегидные группы) неизмеримо меньше интенсивности поглощения в области $1000-1150 \text{ cm}^{-1}$ (связь $-\text{C}-\text{O}-\text{C}-$ в циклизованных альдегидных группах) особенно если учесть, что коэффициент экстинкции для альдегидной группы значительно больше, чем для простой эфирной связи. Примерная количественная оценка спектров позволяет предположить, что

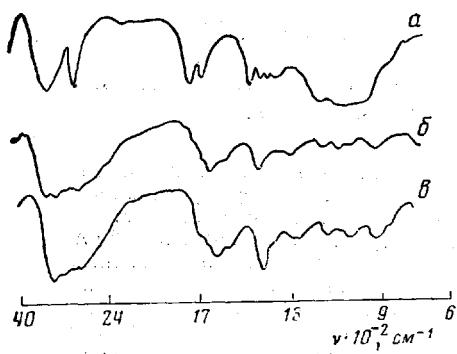


Рис. 1. ИК-спектры образцов полимеров, снятые в таблетке из КВг:

а — исходный полиакролеин, б, в — полиакролеин, оксимириованный по методу Брианта (б) и в кипящем пиридине (в)

Результаты анализа поликаролеинов

Полимер	$\eta \cdot 10^3$, $\delta\lambda/2$, 1%, 20°	Свободные группы СНО	Общее коли- чество СНО-групп	Гидратиро- ванные СНО-группы по данным ТГА	Найдено, вес. %		
					С	Н	О
ПАШ	1,1	56	68	15,6	—	—	—
ПА	6,56	62	63	18,9	58,84 58,56	7,43 7,23	33,97
ПАС	19,66	53	55	12,1	57,66 58,28 58,03	7,27 7,33 7,44	33,47
ПАС-1,9	9,2	61	68	15,8	—	—	—

истинно свободных альдегидных групп в полимерах присутствует не более 3–5%; точную количественную оценку ИК-спектров, к сожалению, невозможно было провести из-за отсутствия моделей.

Данные химического функционального анализа о равенстве общих и свободных альдегидных групп, т. е. о циклизации свободных альдегидных групп в блоки с $n=0$ и 1, подтверждают также идентичность ИК-спектров полиакролеинов, оксимируемых по методике определения свободных и общих альдегидных групп в полимере (рис. 1, б и в), и расчетами, проведен-

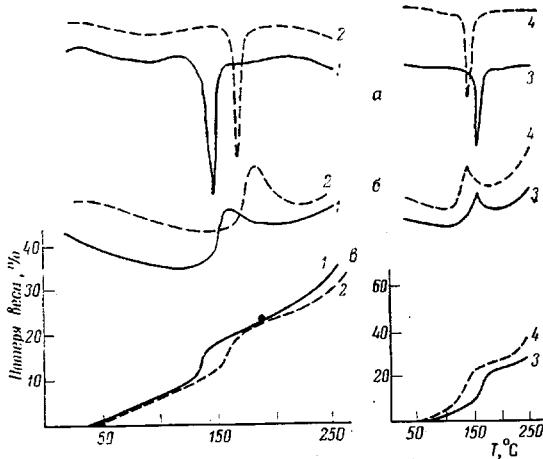


Рис. 2. Дифференциальный-термический и термогравиметрический анализ образцов полиакролеина:

а — ДТГ, б — ДТА, в — ТГА; 1 — ПАШ, 2 — ПА, 3 — ПАС, 4 — ПАС-1,9

ными на основе прямого определения кислорода в образцах полиакролеинов (см. экспериментальную часть).

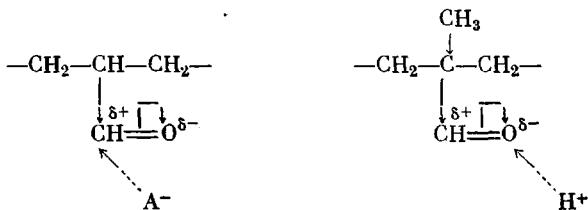
Полуколичественная оценка на основе ТГА (рис. 2) позволяет уточнить структуру тех альдегидных групп (в количестве 60%), которые раскрываются при оксимировании.

Согласно литературным данным [14–16], в полиакролеинах до 75–80° не происходит никаких химических изменений, и потеря в весе в этом температурном интервале обусловлена испарением содержащихся в полимере следов воды и акролеина. В области от 80 до 130° происходит дегидратация гидратированных альдегидных групп и разрыв циклических структур, содержащих не менее четырех звеньев акролеина (структура II с $n \geq 3$), а потеря в весе в области 130–180° объясняется дегидратацией структур с $n=0$ и 1. Результаты, представленные на рис. 2, соответствуют литературным данным.

Основываясь на изложенном выше, мы можем, исходя из данных рис. 2, предположить наличие циклических блоков с $n \geq 3$ в полимерах ПАШ и ПАС-1,9, так как пик на кривой ДТГ (рис. 2, а) сдвинут для них на 20° в сторону низких температур по сравнению с образцами ПА и ПАС. Это предположение подтверждается и данными химического функционального анализа (таблица), где разность между количеством свободных и общих альдегидных групп в ПАШ и ПАС-1,9 должна быть отнесена за счет блоков с $n \geq 3$.

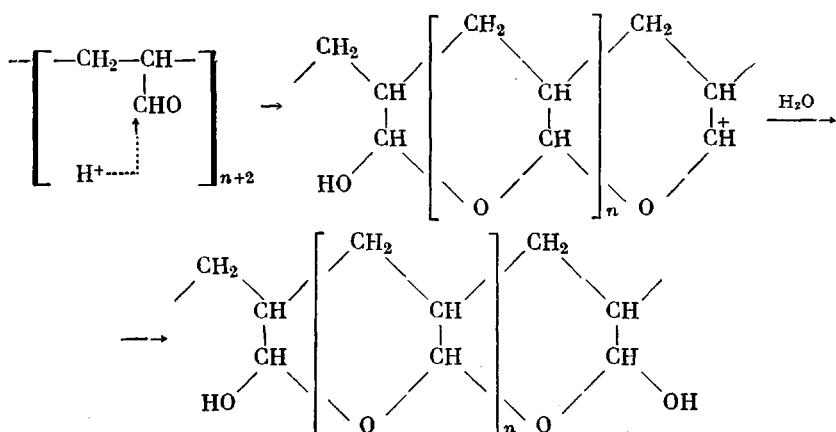
Для объяснения причины образования блоков с $n \geq 3$ следует попарно сравнить ПАШ и ПА, ПАС и ПАС-1,9. Как было выяснено нами ранее [10], циклизация альдегидных групп при полимеризации акролеина начинается с анионной атаки карбонила, а не с протонной, в отличие от метакролеина, для которого имеют место оба механизма циклизации [3]. Такое различие в механизме циклизации свободных и общих альдегидных групп

полиметакролеина и полиакролеина можно легко объяснить на основе общих представлений органической химии. Заместители, которые повышают электронную плотность у карбонильного атома углерода, должны вызвать увеличение реакционной способности по отношению к электрофильной атаке, так как часть электронной плотности карбонильного углерода, увеличивающаяся за счет $+M$ или $+I$ -эффектов заместителей, передается кислороду, электронная плотность на котором вследствие этого возрастает



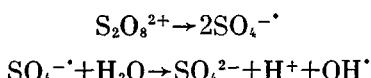
Как известно, положительный индуктивный эффект третичного атома углерода (полиметакролеин) выше, чем для вторичного атома углерода (полиакролеин). Следовательно, для полиакролеина затруднены, по сравнению с полиметакролеином, реакции электрофильного присоединения (атака протоном) и облегчены реакции нуклеофильного присоединения (атака анионом).

Однако в сильноокислой среде (ПАС-1,9) наряду с реакцией нуклеофильного присоединения анионов происходит и протонирование альдегидных групп, приводящее к образованию блоков с $n \geq 3$



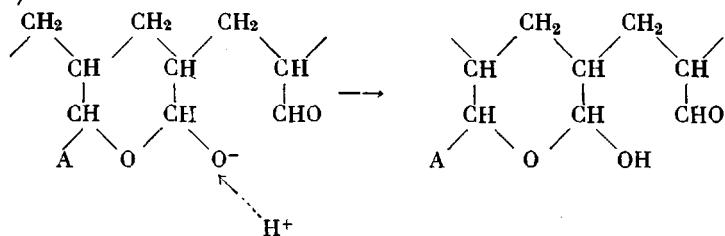
В полиакролеине типа ПАС подобных образований не происходит.

При объяснении структурообразования для другой пары полиакролеинов — ПАШ и ПА, мы не можем предположить протонный механизм атаки, так как pH реакционной среды для водоносупензионной полимеризации значительно выше, чем для статической (~5). Однако известно, что подкисление реакционной среды, происходящее с увеличением глубины полимеризации, происходит за счет разложения персульфата водой



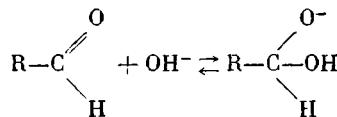
Естественно предположить, что, чем больше азотнокислого серебра в системе, тем больше персульфата реагирует с ним и тем меньше с водой, т. е. тем выше pH среды. Тогда циклизация альдегидных групп, начинающаяся по анионному механизму, будет заканчиваться тем быстрее, чем большая концентрация протонов в полимеризационной среде (A — остаток

аниона A^-)



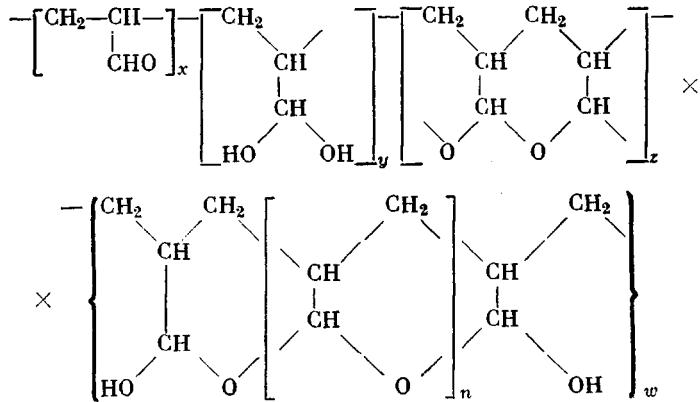
Таким образом для полимеров типа ПА циклизация обрываться раньше, не доходя до стадии образования крупных блоков.

Кроме того, по данным ТГА нами было определено количество гидратированных альдегидных групп (таблица), которое в исследуемых полимерах в зависимости от условий полимеризации колеблется от 12 до 19%. Указанные числовые значения подтверждены данными, полученными при модификации ПА по реакции альдольного присоединения в слабо щелочных условиях [13]. Известно, что реакция альдольного присоединения может происходить только у атома водорода, стоящего в α -положении к истинно свободным альдегидным группам, количество которых, как отмечено выше, не превышает 3–5%. Но глубина прохождения реакции альдольного присоединения достигала 12–17% в зависимости от количества гидратированных альдегидных групп, имеющихся в исходном полиакролене. Известно [17, 18], что между свободными и гидратированными альдегидными группами в щелочных растворах существует лабильное равновесие



и смещение равновесия влево дает нам истинно свободные альдегидные группы.

Для полимеров ПА и ПАС, как наиболее нас интересующих, на основании совокупности всех полученных данных (ИК-спектроскопии (рис. 1, a), ТГА (рис. 2, таблица), химического функционального и элементного анализов (таблица)) было рассчитано количественное содержание основных структурных звеньев в полиакролинах общей формулы



Ниже приведены среднестатистические значения x , y , z и w для ПАК и ПАС.

ПАК: $x = 0,03$; $y = 0,18$; $z = 0,37$; $w_{n=0} = 0,17$ и $w_{n=1} = 0,25$
ПАС: $x = 0,03$; $y = 0,12$; $z = 0,37$; $w_{n=0} = 0,38$ и $w_{n=1} = 0,10$

При расчетах не учитывались межмолекулярные связи С—О—С. Как видно из приведенных выше структур, 37% альдегидных групп в полимерах образуют блоки лестничного строения, не способные раскрываться при оксимирировании в кипящем пиридине и обладающие повышенной термостабильностью. Доказательством существования этих потенциальных альдегидных групп являются ИК-спектры (рис. 1в) полностью оксимирированного полиакролеина, на котором сохраняется некоторое поглощение в области $1000-1150 \text{ см}^{-1}$, что свидетельствует о присутствии связей С—О—С в оксимирированном полимере. Кроме того, реакция Канниццаро и перекрестная реакция Канниццаро, проведенные на полиакролеинах, давали глубину превращения до 90%. Следовательно потенциальные альдегидные группы, не способные раскрываться в слабо щелочных условиях функционального анализа, успешно раскрываются в сильно щелочных условиях при реакциях модификации. Все эти данные показывают, что количество потенциальных альдегидных групп в полимерах приближается к 100%.

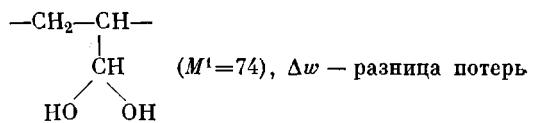
Синтез полиакролеина. В трехгорлую колбу, снабженную центробежной мешалкой, обратным холодильником и приспособлением для ввода инертного газа, помещали бидистилированную воду (600 мл.) и кипятили в течение 6 час. с обратным холодильником при постоянном пропускании аргона. После охлаждения отбирали из реакционного сосуда 50 мл. воды для растворения 0,143 г (0,001 моля) азотокислого серебра, а в колбу всыпали 3,22 г (0,012 моля) персульфата калия и растворяли его при перемешивании. Затем приливали весь акролеин сразу (100 мл., 1,51 моля) и в течение 15 мин. прикалывали водный раствор азотокислого серебра, для чего на время поднимали холодильник. Все процедуры проводили в токе аргона. Перемешивание вели 5—6 час и оставляли на ночь под аргоном. Через сутки полимер отфильтровывали, промывали водой до исчезновения запаха акролеина. Затем промывали раствором серноватистокислого натрия и большим количеством воды (операции проводили дважды или трижды). Продукт сушили на воздухе 1 сутки, затем в термостате и в вакууме при 40° . Выход полиакролеина 93%. $\eta_{\text{Дж}}/\text{с} \cdot 10^3 = 6,564 \text{ дж/г}$ (1%-ный раствор, 20°, вискозиметр Оствальда с диаметром капилляра 0,6 мм, измерено в сернистой кислоте с добавлением 10%-ного раствора NaCl [9]).

ИК-спектры полученных полимеров снимали в таблетках из КВг на спектрофотометре Ниппон — Бунко модели LS-301. Термогравиметрический анализ проводили на дериватографе фирмы «МОМ» (Венгрия).

Расчет содержания гидратированных альдегидных групп $[\text{OH}]_2$ в полимерах по данным ТГА производили по формуле

$$[\text{OH}]_2 = \frac{M^1 \cdot \Delta w}{18},$$

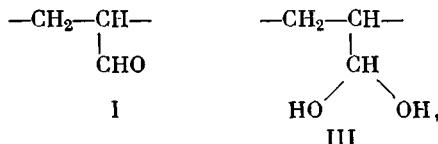
где M^1 — молекулярная масса звена



веса при температуре 130 и 80° , 18 — молекулярная масса воды.

Значения $[\text{OH}]_2$ равны: для ПАШ=15,6, ПА=18,9, ПАС=12,1 и для ПАС=1,9—15,8%.

Расчет структуры ПА и ПАС проводили, предполагая, что полиакролеины состоят из звеньев



весовой состав гипотетического сополимера определяли по формуле $x[\text{O}_1] + (100-x) \cdot [\text{O}_{III}] = [\text{O}]_{\text{э.а.}}$, где $[\text{O}]_{\text{э.а.}}$ — содержание кислорода по данным элементного анализа. Затем рассчитывали мольный состав сополимера; для ПА содержание звеньев I — 70 и III — 30 мол.%; для ПАС-I — 68, III — 32 мол.%. Пользуясь для дальнейших расчетов данными таблицы, получаем для ПА: $70-3-37=30$ мол.% звеньев I и $30-18=-12$ мол.% звеньев III. Отсюда количество структур II с $n=0$ составляет 16,8 мол.%, с $n=1-25,2$ мол.%; для ПАС: $68-3-37=28$ мол.% звеньев I и $34-12=22$ мол.% звеньев III. Отсюда количество структур II с $n=0$ составляет 37,7 и с $n=1-10,3$ мол.%.

ЛИТЕРАТУРА

1. G. Harche, G. W. Smith, H. Finch, 4th World Petroleum Congress Proc., Section IV. Rome, 1955.
2. R. C. Schulz, Makromolek. Chem., 17, 62, 1955.
3. И. В. Андреева, М. М. Котон, Ю. П. Гетманчук, Л. Я. Мадорская, Е. И. Покровский, А. И. Кольцов, J. Polymer Sci., C 16, 1409, 1967.
4. R. C. Schulz, W. Kern, Makromolek. Chem., 18/19, 4, 1956.
5. R. C. Schulz, Angew. Chemie, 69, 153, 1957.
6. И. В. Андреева, М. М. Котон, А. И. Турбина, А. Н. Акопова, Авт. свид. 223321, 1966; Бюлл. изобретений, 1968, № 24.
7. И. В. Андреева, М. М. Котон, В. Н. Артемьевна, Н. В. Кукаркина, Авт. свид. 430148, 1974; Бюлл. изобретений, 1974, № 20, 74.
8. Пат. ФРГ 1054714, 1959.
9. R. C. Schulz, H. Cherdron, W. Kern, Makromolek. Chem., 24, 141, 1957.
10. И. В. Андреева, М. М. Котон, В. Н. Артемьевна, Н. В. Кукаркина, Ж. прикл. химии, 48, 393, 1975.
11. W. M. Bryant, D. M. Smith, J. Amer. Chem. Soc., 57, 57, 1935.
12. И. В. Андреева, М. М. Котон, В. Н. Артемьевна, Высокомолек. соед., A17, 1760, 1975.
13. И. В. Андреева, М. М. Котон, В. Н. Артемьевна, Н. В. Кукаркина, Ж. прикл. химии, 48, 621, 1975.
14. Р. И. Хоменко, Б. Э. Геллер, Сб. Химия и химическая технология высокомолекулярных соединений, Ташкент, 1964, № 1, стр. 92.
15. L. Hunter, W. Forbes, J. Polymer Sci., A3, 3471, 1965.
16. В. З. Анненкова, В. М. Анненкова, Л. М. Антоник, С. В. Баранова, Высокомолек. соед., B14, 846, 1972.
17. R. P. Bell, W. C. Higginson, Proc. Roy. Soc., London, A197, 141, 1949.
18. R. P. Bell, B. B. Darwent, Trans. Faraday Soc., 46, 34, 1950.