

ных зародышей и (или) уменьшение вероятности их роста из-за сокращения длительности контакта макромолекул с ранее образовавшимися зародышами препятствует кристаллизации.

Научно-производственное
объединение «Пластмассы»

Поступила в редакцию
9 III 1977

ЛИТЕРАТУРА

1. T. W. Haas, B. Maxwell, *Polymer Engng Sci.*, **9**, 225, 1969.
2. I. H. Southern, R. S. Porter, *J. Appl. Polymer Sci.*, **14**, 2305, 1970.
3. A. Peterlin, *Polymer Engng Sci.*, **16**, 126, 1976.
4. W. R. Krigbaum, R-I. Roe, *J. Polymer Sci.*, **2**, A-2, 4391, 1964.
5. A. K. Fritzche, F. R. Price, R. D. Ulrich, *Polymer Engng Sci.*, **16**, 182, 1976.
6. H. Kim, L. Mandelkern, *J. Polymer Sci.*, **6**, A-2, 695, 1968.
7. V. Tan. C. G. Gogos, *Polymer Engng Sci.*, **16**, 512, 1976.

УДК 541.64:547.381

ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ α -ЭТОКСИАКРОЛЕИНА

Воронков М. Г., Анненкова В. З., Андреева Н. И.,
Абзаева К. А., Кейко Н. А., Мусорина Т. Н.,
Анненкова В. М.

Технологический синтез α -этоксиакролеина (ЭА) по реакции Манниха [1] позволяет получать этот мономер с количественными выходами и высокой степенью чистоты.

Благодаря особенностям своего строения α -этоксиакролеин $\text{CH}_2=\text{C}(\text{OC}_2\text{H}_5)\text{CHO}$ вызывает несомненный интерес как перспективный мономер. Это соединение формально можно рассматривать как своеобразный гибрид акролеина и винилэтилового эфира. По аналогии с акролеином можно ожидать, что ЭА должен полимеризоваться как по радикальному, так и по ионному механизмам. Однако наличие этоксигруппы в его молекуле так изменяет распределение электронной плотности, что ЭА по своей реакционной способности приближается к винилалкиловым эфирам [2], полимеризующимся преимущественно по катионному механизму.

Нами изучена полимеризация ЭА под влиянием некоторых радикальных инициаторов и катионных катализаторов.

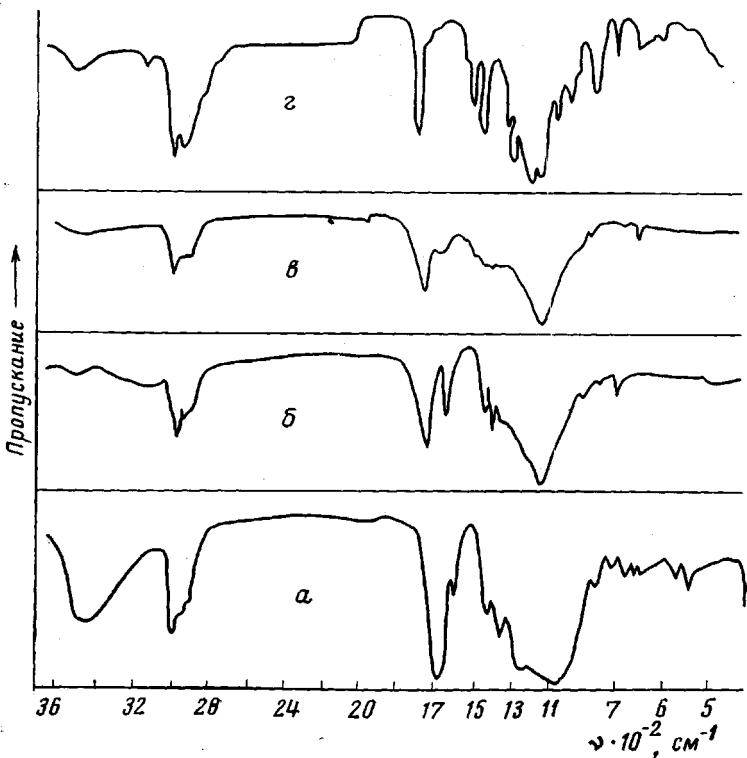
α -Этоксиакролеин (т. кип. $27^\circ/6 \text{ tor}$, $n_D^{20} 1,4450$) применяли свежеперегнанным (степень чистоты 99,95%). Инициаторы и катализаторы очищали по обычным методикам.

Полимеризацию ЭА в присутствии радикальных инициаторов проводили по методике, обычно используемой для акролеина и его α -замещенных [3].

Ионную полимеризацию осуществляли в ампулах емкостью 20 мл. Катализатор и мономер смешивали в ампуле при -78° , ампулы запаивали и термостатировали при заданной температуре. По окончании полимеризации содержимое ампулы растворяли в дихлорэтане, полимер высаживали гептаном, промывали спиртом, эфиrom и высушивали над P_2O_5 . ИК-спектры полимеров снимали на спектрометре UR-10 в таблетках из КBr.

При нагревании ЭА в течение 100 час. в присутствии перекиси бензоила, ДАК, а также с редокс-системой $\text{FeSO}_4 \cdot \text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ выходы полимеров оказались незначительными (3–5%). С $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ при 60° за 15 час. поли-ЭА получен с выходом 15% в виде белого порошка, растворимого в хлорированных углеводородах. В ИК-спектрах полимеров (рисунок, а) имеются полосы поглощения двойных связей $\text{C}=\text{C}$ ($710, 790$ и 1650 cm^{-1}), альдегидных групп (1720 cm^{-1}) и эфирных связей $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ (900 – 1100 cm^{-1}).

Это показывает, что радикальная полимеризация ЭА протекает как по альдегидным группам, так и по двойным связям, что в сочетании с низкими выходами отличает ЭА от акролеина и его α -алкил- и α -галогенпроизводных. Последние легко полимеризуются по радикальному механизму за счет преимущественно двойной связи. Это подтверждает, что $+\text{C}$ -эффект этоксигруппы приближает ЭА к винилалкиловым эфирам, неактивным в радикальной полимеризации.



ИК-спектры поли-ЭА, полученного радикальной полимеризацией
(a) и в присутствии MoCl_5 , при температуре -15° (б) и 30° (δ); γ –
димер α -этоксиакролеина

Из изученных катионных катализаторов – ZnCl_2 , $\text{BF}_3 \cdot \text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$, $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$ и MoCl_5 – первые три оказались мало эффективными в полимеризации ЭА. MoCl_5 , ранее успешно использованный для полимеризации ацетиленовых соединений [4], приводит к высоким выходам поли-ЭА. Это явилось основанием для более подробного изучения полимеризации ЭА в присутствии этого катализатора.

Влияние количества MoCl_5 на выход полимера показано в таблице.

Полимеризация α -этоксиакролеина

Инициатор (катализатор)	Мольное соотношение мономер:ини- циатор (ката- лизатор)	$T, ^\circ\text{C}$	Время, часы	Выход, %
$\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$	1:0,007	60	15	15
$\text{FeSO}_4 \cdot \text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$	1:0,020	40	3 суток	Нет
$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$	1:0,002	40	15	17
MoCl_5	1:0,004	-5	1	20
MoCl_5	1:0,008	-5	1	39
MoCl_5	1:0,010	-5	1	98

В интервале температур -5 – 0° в среде CCl_4 при оптимальном мольном соотношении мономер : катализатор = 1 : 0,010 выход поли-ЭА оказывается количественным. Уменьшение количества катализатора понижает выход полимеров. Среди изученных растворителей (бензол, гексан, ТГФ, CCl_4) лучшим оказался CCl_4 в объемном отношении к мономеру 1 : 3.

Полученные в присутствии MoCl_5 полимеры представляют собой каучукоподобные вещества, растворимые в дихлорэтане. ИК-спектры полимеров отличаются от приведенных выше смещением поглощения карбонильной группы в область 1750 см^{-1} . При повышении температуры полимеризации от -15 до 30° происходит увеличение интенсивности карбонильного поглощения (1720 , 1730 и 1750 см^{-1}) (рисунок, б). В спектре полимеров, полученных при 30° , преобладает поглощение в области 1750 см^{-1} (рисунок, в).

Мы предполагаем, что при низких температурах полимеризация проходит по двойным связям с сохранением альдегидных групп. По мере увеличения температуры полимеризация, возможно, идет через промежуточное образование димера, в ИК-спектре которого (рисунок, г) карбонильная группа поглощает в области 1750 см^{-1} *. Однако полимеризация димера α -этоксиакролеина в тех же условиях приводит к полимеру, в спектре которого поглощение карбонильной группы находится при 1710 см^{-1} . Следовательно, остается допустить, что аналогично α -алкилакролеинам [5], ЭА под влиянием катионных катализаторов образует при повышении температуры полимеры с тетрагидропирановыми циклами, имеющими на концах цепей лактонный цикл.

Сохранение в полимерах, полученных с MoCl_5 , двойных связей позволяет говорить о полимеризации по обоим реакционным центрам. Такое поведение характерно для акролеина в катионной полимеризации, но выходы полимера при этом невелики. Следовательно, наличие этоксигруппы в ЭА приближает его по способности к полимеризации больше к винилалкиловым эфирам, чем к акролеину.

Иркутский институт органической химии СО АН СССР

Поступила в редакцию
25 III 1977

ЛИТЕРАТУРА

1. М. Ф. Шостаковский, Н. А. Кейко, Докл. АН СССР, 162, 362, 1965.
2. М. Ф. Шостаковский, Н. А. Кейко, А. Х. Филиппова, Изв. АН СССР, серия химич., 1967, 392; М. Ф. Шостаковский, Н. А. Кейко, А. П. Чичкаров, А. Х. Филиппова, Изв. АН СССР, серия химич., 1967, 235.
3. М. Г. Воронков, В. Б. Пухнарьевич, С. П. Сущинская, В. З. Анненкова, В. М. Анненкова, Н. И. Андреева, Изв. АН СССР, серия химич., 1976, 1975.
4. R. C. Schulz, M. Cherdron, W. Kern, Makromolek. Chem., 24, 141, 1957.
5. И. В. Андреева, М. М. Котон, К. А. Ковалева, Высокомолек. соед., 4, 528, 1962.

* Спектр димера предоставлен Л. Степановой.