

УДК 542.952.6 + 547.281.2 + 547.384

Н. Г. Карапетян, С. М. Восканян, О. А. Тоноян и Г. А. Чухаджян

## Сополимеризация ацетальдегида с метилвинилкетонем

В 1936 году Летор и Траверс [1] сообщили о самопроизвольной полимеризации ацетальдегида в твердом состоянии в линейный аморфный полимер с полиацетальной структурой.

В дальнейшем было показано, что ацетальдегид при  $-50$ ,  $-80^{\circ}\text{C}$  и в присутствии различных катализаторов катионной полимеризации, активных окисей металлов [2] и других катализаторов [3] дает аналогичный аморфный каучукоподобный полимер с высоким молекулярным весом. Совсем недавно описана стереоспецифическая полимеризация ацетальдегида на металлоорганических катализаторах [4]. Подробный рентгеноструктурный анализ показал, что полимер имеет изотактическое строение [5].

Однако, полимеры ацетальдегида как аморфного атактического, так и кристаллического изотактического строения весьма нестабильны и намного уступают в этом отношении полиформальдегиду. Попытки повысить стабильность полиацетальдегида введением различных стабилизаторов не привели к положительным результатам.

С целью повышения стабильности полиацетальдегида нами изучена сополимеризация ацетальдегида с метилвинилкетонем.

Относительно сополимеризации ацетальдегида с другими мономерами имеется лишь указание, что ацетальдегид сополимеризуется с формальдегидом при  $-78^{\circ}$  в присутствии трибутиламина [6]. Более подробно этот вопрос недавно был рассмотрен Марком и Огата [7].

Сополимеризация метилвинилкетона с ацетальдегидом проводилась нами при  $-78^{\circ}$  в присутствии металлоорганических катализаторов. Особенно хорошие результаты получены при использовании смеси бутиллития и тринизобутилалюминия (1:1).

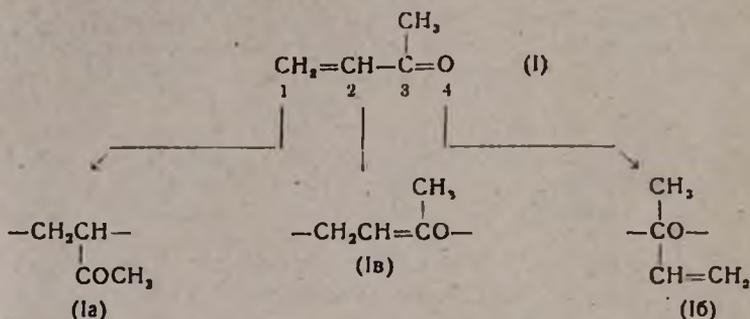
Сополимеризацию проводили как в присутствии, так и в отсутствии ингибитора радикальной полимеризации — фенил- $\beta$ -нафтиламина. Полученные сополимеры нерастворимы в обычных растворителях и состоят в основном из двух фракций — растворимой в хлороформе и нерастворимой. Фракции тщательно промывались последовательно горячим ацетоном и диметилформамидом для освобождения от возможного гомополимера метилвинилкетона. Присутствие ацетальдегида в обеих фракциях сополимеров, полученных как в присутствии ингибитора радикальной полимеризации, так и в его отсутствии, установлено термическим разложением полимера. Анализ газов разложения на хроматографе ХТ-2М с носителем диатомитовым кирпичом, пропитанным 5,5% вазелинового масла, 2% дибутилфталата и 0,5% диметилформамида при  $40^{\circ}$ , показал большое содержание мономерного

ацетальдегида. Образцы сополимеров при хранении в течение долгого времени не изменяются ни в весе, ни в цвете, в то время как гомополимеры ацетальдегида (кристаллические) за это время желтеют и заметно теряют в весе. При нагревании до 120—160° образцы сополимеров окрашиваются в цвета от желтого до бурого и не плавятся при нагревании выше 250°.

Строение сополимеров изучалось в основном спектральным методом (ИК-спектры).

### Обсуждение результатов

Метилвинилкетон может вступить в сополимеризацию с ацетальдегидом по винильной группе (Ia), по карбонильной группе (Iб) и в положении 1,4 (Iв) или одновременно по двум или трем направлениям:



Для выяснения поведения метилвинилкетона в условиях сополимеризации нами в аналогичных условиях (—78°, растворитель толуол) изучена гомополимеризация метилвинилкетона. Можно было полагать, что поведение метилвинилкетона в обоих случаях будет одинаковым. Были получены две фракции полимера — растворимая в метаноле и нерастворимая в обычных растворителях.

ИК-спектры обеих фракций показали наличие в полимере кетогруппы (1720  $\text{см}^{-1}$ ), метильной группы (1380 и 1450  $\text{см}^{-1}$ ), а также С—О—С-группировки (1160  $\text{см}^{-1}$ ). Слабое поглощение в области 910  $\text{см}^{-1}$  соответствует свободной винильной группе. Поглощение в области 1160 и 910  $\text{см}^{-1}$  указывает на полимеризацию метилвинилкетона по схеме (Iб). Поглощение в области 1720  $\text{см}^{-1}$  указывает на возможность полимеризации метилвинилкетона по схеме (Ia).

По-видимому, метилвинилкетон вступил в сополимеризацию по двум возможным направлениям, как и при гомополимеризации. Так, в ИК-спектре растворимой в хлороформе фракции сополимера обнаружены полосы поглощения, характерные для С—О—С-группировки, метильной, винильной и карбонильной групп. Из нерастворимой в хлороформе фракции была растянута пленка, в которой обнаружены те же полосы поглощения, что и в растворимой.

Единственное различие ИК-спектров гомополимера метилвинилкетона и обеих фракций сополимеров заключается в том, что поглощение в областях 1068, 1096, 1097 и 1120  $\text{см}^{-1}$  в спектре сополимера сильно увеличено в результате включения в полимерную цепь ацетальдегида.

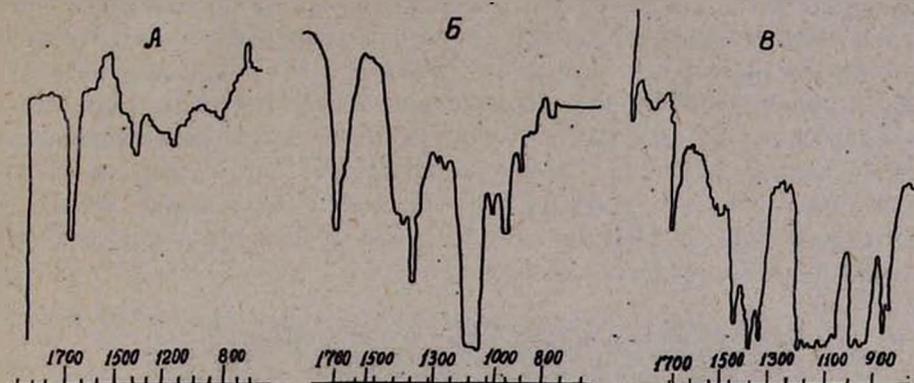
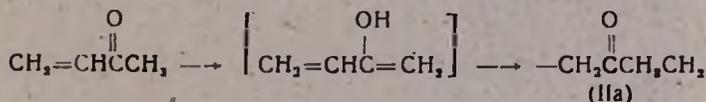


Рис. 1. ИК-спектры полимеров, полученных в отсутствие ингибиторов, А — гомополимер МВК, БВ — сополимеры ацетальдегида с МВК (Б — растворимая в хлороформе фракция, В — нерастворимая).

Недавно [8] описана полимеризация метилвинилкетона в присутствии *трет*-бутилата натрия при 0° с миграцией водорода метильной группы. Схематически ее можно представить следующим образом:



Образование карбонильной группы в полимере в изученных нами условиях может иметь место и по этой схеме полимеризации.

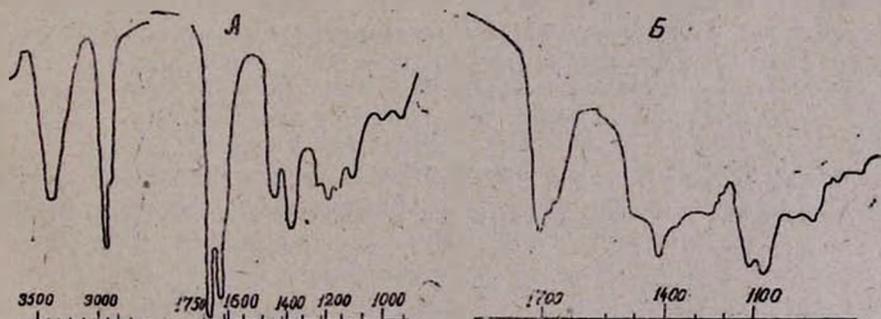


Рис. 2. ИК-спектры полимеров, полученных в присутствии ингибитора. А — гомополимер МВК, Б — сополимер ацетальдегида в МВК.

Для подтверждения данного предположения был поставлен опыт в присутствии ингибитора — фенол-β-нафтиламина. Полученный полимер был растворим в ацетоне, метилвинилкетоне и других растворителях. ИК-спектр его идентичен ИК-спектру полимера, полученного

в присутствии *трет*-бутилата натрия [8], в котором отсутствуют характерные линии поглощения эфирной и метильной групп и имеется лишь поглощение, характерное для карбонильной группы.

В сополимере ацетальдегида с метилвинилкетонам обнаружены полосы поглощения в области  $1080$  и  $1120\text{ см}^{-1}$  (C—O—C-группировка),  $1380$  и  $1450\text{ см}^{-1}$  (CH<sub>3</sub>-группа) и  $1712\text{ см}^{-1}$  (карбонильная группа). Отсутствие свободной или замещенной винильной группы в спектре указывает, что метилвинилкетон вступил в сополимеризацию либо по винильной группе, либо с миграцией водорода. Поскольку полимеризация по винильной группе в этом случае исключается, то метилвинилкетон вступил в сополимеризацию, как и при гомополимеризации, очевидно с миграцией водорода. Поглощение же в области  $1080$  и  $1120$ ,  $1380$  и  $1450\text{ см}^{-1}$  обусловлено наличием в полимерной цепи звеньев ацетальдегида.

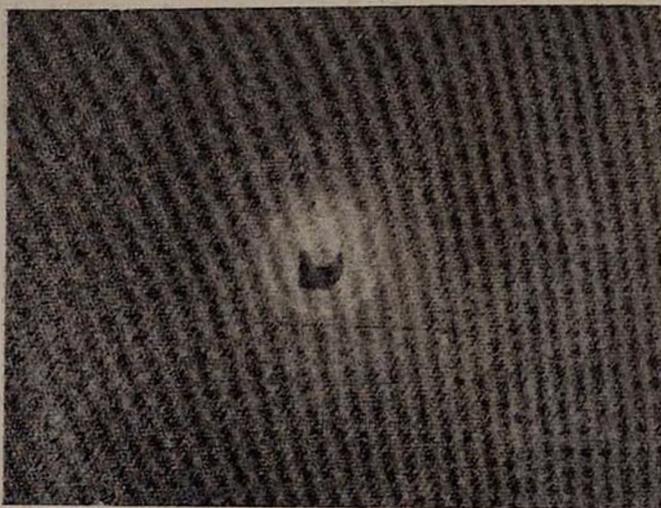
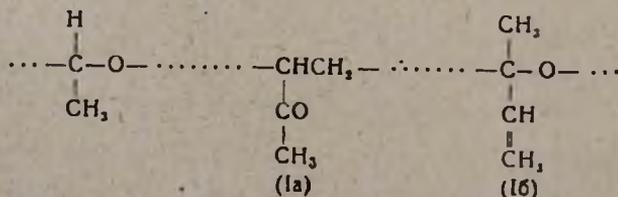


Рис. 3. Рентгенограмма пленки нерастворимой в хлороформе фракции сополимера ацетальдегида с МВК, полученного в отсутствие фенол-β-нафтиламина (аппарат УРС—55А, экспозиция 12 часов, накал трубки 12 тА, напряжение 42 кV).

Таким образом, вероятно, метилвинилкетон сополимеризуется с ацетальдегидом по винильной группе метилвинилкетона (Ia) по карбонильной группе (Iб):



и с миграцией водорода (IIa):



рия до  $-78^{\circ}$  в сосуд вводилось шприцем сначала 2 мл метилвинилкетона, затем через боковую трубку конденсировалось 10 мл ацетальдегида. Через 15 часов при той же температуре образуется прозрачная масса. Для освобождения от не вступивших в реакцию исходных веществ и удаления возможного растворимого в метаноле гомополимера метилвинилкетона полученная масса несколько раз промывалась маленькими порциями метанола. Остаток экстрагировался хлороформом и фильтровался. После выпаривания хлороформа в вакууме получалось 1,2 г твердого белого полимера, который при определении температуры плавления начиная со  $160^{\circ}$  желтеет, но не плавится при нагревании выше  $250^{\circ}$ .

Нерастворимый в хлороформе полимер несколько раз промывался последовательно горячим ацетоном и диметилформамидом. Вес оставшегося полимера 3,2 г. При определении температуры плавления начиная со  $120^{\circ}$  белый полимер буреет; при нагревании выше  $250^{\circ}$  не плавится, но заметно теряет в весе.

*Сополимеризация метилвинилкетона с ацетальдегидом в присутствии ингибитора.* А. Полимеризация метилвинилкетона. В реакторе в атмосфере аргона готовили катализатор из 1 мл раствора литийбутила и 1 мл триизобутилалюминия. Полученный после нагревания осадок растворялся в 5 мл толуола и после охлаждения до  $-78^{\circ}$  вводилось шприцем 5 мл метилвинилкетона, содержащего 5 мг фенил- $\beta$ -нафтиламина. После выдержки при  $-78^{\circ}$  в течение 20 часов к полимеру был добавлен метанол. Выделения полимера не наблюдалось. Осаждение полимера производили водой. Выделившийся полимер высушивался в вакууме при комнатной температуре до постоянного веса. Вес полимера 3,08 г; растворим в ацетоне, толуоле, метилэтилкетоне, трудно растворяется в хлороформе и не растворяется в четыреххлористом углероде. Характеристическая вязкость в метилэтилкетоне при  $16^{\circ}$   $[\eta] = 1,22$ . Т. пл. полимера  $62^{\circ}$ .

Б. Сополимеризация ацетальдегида с метилвинилкетонам. Катализатор, приготовленный в атмосфере аргона из 1 мл бутиллития и 1 мл триизобутилалюминия, растворен в 10 мл толуола. Реактор помещен в сосуд Дьюара с температурой  $-78^{\circ}$ ; введено 2 мл метилвинилкетона, содержащего 2 мг фенил- $\beta$ -нафтиламина, и затем через боковую трубку сконденсировано 10 мл ацетальдегида. Полимеризация длилась 20 часов. Реактор снят с сосуда Дьюара и добавлен метанол для разрушения катализатора и растворения не вступивших в полимеризацию исходных соединений. Метанольный экстракт осажден водой. Полимеров в нем не обнаружено. Остаток после промывания метанолом экстрагировался хлороформом для извлечения растворимой в хлороформе фракции полимера. Вес ее 0,082 г.

Из нерастворимой фракции до высушивания были растянуты пленки для снятия ИК-спектра. После высушивания нерастворимая фракция весила 2,84 г. Начиная со  $130^{\circ}$  цвет полимера слегка меняется, при дальнейшем нагревании до  $250^{\circ}$  полимер не плавится.

## Выводы

Изучена сополимеризация ацетальдегида с метилвинилкетонам на катализаторе  $\text{LiAl}(\text{изо-}\text{C}_4\text{H}_9)_2$ ,  $\text{n-C}_4\text{H}_9$  при  $-78^\circ\text{C}$ . Показано, что метилвинилкетон вступает в сополимеризацию с ацетальдегидом в нескольких возможных направлениях: по винильной группе, по карбонильной группе и с миграцией водорода. На упомянутом катализаторе в присутствии фенол- $\beta$ -нафтиламина осуществлена изомерная полимеризация метилвинилкетона с миграцией водорода.

Установлено, что одним из путей повышения стабильности полимеров ацетальдегида является сополимеризация его с другими мономерами.

Всесоюзный научно-исследовательский и проектный институт полимерных продуктов

Поступило 19 VI 1964

Ն. Գ. Կառապետյան, Ս. Մ. Ոսկանյան, Հ. Ա. Յոնոյան և Գ. Ա. Չուխաջյան

## ՄԵԹԻԼՎԻՆԻԼԿԵՏՈՆԻ ՀԵՏ ԱՑԵՏԱԼԴԵԶԻԴԻ ՀԱՄԱՏԵԼ ԴՈԼԻՄԵՐԱՑԻՄԸ

## Ա մ փ ո փ ու մ

Հայտնի է, որ ացետալդեհիդի թե՛ առակտիկ, և թե՛ իզոտակտիկ կառուցվածք ունեցող պոլիմերներն անկայուն են: Արդեն սենյակային ջերմաստիճանում նրանք ենթարկվում են ապապոլիմերացման: Ացետալդեհիդի կայուն պոլիմերներ ստանալու նպատակով տարբեր ստարիլիդատորների օգնությամբ մինչև օրս կատարված փորձերը վերջացել են անհաջողությամբ:

Պոլիացետալդեհիդի կայունությունը բարձրացնելու նպատակով մենք ուսումնասիրել ենք մեթիլվինիլկետոնի հետ քացախալդեհիդի համատեղ պոլիմերացումը,  $-79^\circ$  ջերմաստիճանում  $\text{LiAl}(\text{իզո-}\text{C}_4\text{H}_9)_2$ ,  $\text{n-C}_4\text{H}_9$  կատալիզատորի ներկայությամբ: Ստացված սոպոլիմերներն իրենց կայունությամբ գերազանցում են քացախալդեհիդի հոմոպոլիմերներին: Ցուլց ենք տվել, որ մեթիլվինիլկետոնը քացախալդեհիդի հետ համատեղ պոլիմերացման է ենթարկվում մի քանի հնարավոր ուղղություններով՝ վինիլային, կարբոնիլային և մեթիլային խմբերի ջրածնի ատոմի տեղաշարժով:

Ջրածնի ատոմի տեղաշարժով մեթիլվինիլկետոնի իզոմերային պոլիմերացումն իրագործվել է ֆենիլ- $\beta$ -նաֆթիլամինի ներկայությամբ:

Ցուլց է տրվել, որ պոլիքացախալդեհիդի կայունացման ճանապարհներից մեկը վինիլային տիպի մոնոմերների հետ նրա համատեղ պոլիմերացումն է:

## ЛИТЕРАТУРА

1. M. Letort, C. r. 202, 767 (1936); M. S. Travers, Trans. Farad. Soc. 32, 246 (1936).
2. O. Vogl, J. Polymer. Sci. 46, 261 (1960); J. Furukawa, T. Saegusa, T. Tsuruta, H. Fujii, A. Kawasaki, T. Tatano, J. Polymer. Sci. 36, 546 (1959); Makromol. Chem. 33, 32 (1959)

3. H. Fujii, J. Furukawa, T. Saegusa, A. Kawasaki, Makromol. Chem. 40, 226 (1960).
4. J. Natta, G. Marranti, P. Corradini, W. Bassi, Makromol. Chem. 37, 156 (1960);  
J. Furukawa, T. Saegusa, H. Fujii, A. Kawasaki, H. Imai, Y. Fujii, Makromol.  
Chem. 37, 149 (1960).
5. G. Natta, P. Corradini, W. Bassi, Atti. Acad. Lincey Rend. 28, 284 (1960); [РЖХ  
7р 25 (1961)].
6. Австр. патент 220367 [РЖХ 10Т 195П (1963)]; Франц. патент 1.302.017 [РЖХ 23Т  
135П (1963)].
7. H. F. Mark, M. Ogata, J. Polymer Sci. 1, 3439 (1963).
8. S. Iwatsuki, Y. Yamashita, Y. Ishii, Polymer Letters 22 В, 545 (1964).
9. А. Н. Чурбаков, В. Н. Рязанцев, ЖПХ 13, 1464 (1964).