

УДК 678-13+547.281.2+547.381

СОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ АЦЕТАЛЬДЕГИДА С АКРОЛЕИНОМ

С. М. ВОСКАНЯН, Н. Г. КАРАПЕТЯН, Г. А. ЧУХАДЖЯН и Т. Ш. МИГРАНЯН

Рассмотрены вопросы стабилизации полиацетальдегида путем сополимеризации ацетальдегида с акролеином в присутствии анионных и координационно-анионных катализаторов.

В настоящем сообщении описывается сополимеризация ацетальдегида с акролеином, предпринятая для получения стабильных полимеров ацетальдегида.

В 1960 году на международном симпозиуме по макромолекулярной химии Марк сообщил о работах, ведущихся по сополимеризации ацетальдегида с акролеином с целью получения вулканизирующихся эластомеров [1]. Несколько позже Марк и Огата [2] кратко упомянули о тройном сополимере ацетальдегида с формальдегидом и акролеином, без подробного описания процесса полимеризации и свойств полученного сополимера.

Других сообщений, касающихся сополимеризации ацетальдегида с акролеином, в литературе нет.

Экспериментальная часть

Сополимеризация ацетальдегида с акролеином проводилась на различных катализаторах ионного характера: анионных, катионных, координационно-анионных и модифицированных циглеровских катализаторах. Количество ацетальдегида и акролеина во всех опытах было постоянным и равнялось 10 и 2 мл, соответственно. Температура реакции —78°; растворителями служили, в основном, гептан и толуол.

Очистка и осушка ацетальдегида производилась, как описано ранее [3]. Акролеин дважды отгонялся для освобождения от примесей и стабилизатора, выдерживался в атмосфере инертного газа над молекулярными ситами 5 Å и снова ректифицировался. Очищенные образцы акролеина хранились в запаянных ампулах. Техника проведения сополимеризации и выделения полимеров аналогична ранее описанной [3].

Полученные образцы сополимеров, в основном, твердые, нерастворимые в органических растворителях вещества, от белого до бледножелтого цвета, не имеющие определенной точки плавления; начиная с 160° медленно меняются в цвете и не плавятся до 250—300°. Предварительный подбор каталитических систем показал, что катионные катализаторы плохо инициируют полимеризацию указанных мономеров. На примере сополимеризации ацетальдегида с метилвинилкетонем было найдено, что одним из катализаторов, успешно инициирующим сополимеризацию, является смесь литийбутила с триизобутилалюминием (LiAlR₄), а также

комплекс последнего со вторичными ароматическими аминами, как дифениламин (ДФА), неозон «Д» и др. [3]. Кроме указанных катализаторов, с целью сополимеризации ацетальдегида с акролеином испытывались гидролизованый триизобутилалюминий, циглеровские катализаторы и др. Результаты опытов приведены в таблице 1. На перечисленных

Таблица 1

Подбор каталитических систем для сополимеризации ацетальдегида с акролеином

Условия полимеризации: C_{AlR_3} 0,08 г/мл, C_{LiBut} 0,026 г/мл, C_{TiCl_4} 0,076 г/мл, C_{ZnEt_2} 0,08 г/мл, ацетальдегид 10 мл, акролеин 2 мл, толуол 10 мл; температура полимеризации -78° , продолжительность реакции 20 часов

Компоненты каталитической системы, мл		Весовые соотношения I/II	Активатор, г	Выход, г	Потери в весе при 160° за 30 мин, %
I	II				
AlR_3 , 1	$LiBut$, 1	3,07	—	2,20	67,7
AlR_3 , 1	$LiBut$, 2	1,52	—	2,40	72,0
AlR_3 , 1	$LiBut$, 1	3,07	Неозон, 0,1	2,25	66,4
AlR_3 , 1	$LiBut$, 2	1,52	0,05	2,45	73,0
AlR_3 , 1	$LiBut$, 3	1,02	ДФА 0,1	6,20	82,0
AlR_3 , 3	$TiCl_4$, 1	3,15	—	2,40	84,0
AlR_3 , 1	H_2O , 0,04	2,0	—	0,2	91,0
$ZnEt_2$, 2	—	—	—	3,1	68,0
AlR_3 , 2	—	—	—	1,8	92,0

в таблице катализаторах выход полимера не превышает 40% от суммы весов исходных мономеров. Изопропилат алюминия и диэтилцинк, рекомендованные Фурукава как активные катализаторы полимеризации ацетальдегида [4], также оказались мало эффективными при совместной полимеризации. Ввиду малых выходов полученных продуктов, а также худших термических свойств они нами не изучались.

В дальнейшем выяснилось, что катализаторы анионного характера, как $Al(изо-C_4H_9)_3$ и $LiAl(изо-C_4H_9)_3C_4H_9$, можно активировать триэтилоламинами (ТЭА).

Выход полимеров при совместной полимеризации ацетальдегида с акролеином при применении систем $LiAlR_4/ТЭА$ и $AlR_3/ТЭА$ имеет порядок 50—80%. Кроме того, термостабильность сополимеров, полученных на этих катализаторах, намного выше термостабильности сополимеров, полученных без применения ТЭА (ср. табл. 1). Из рисунка 1 видно, что наибольший выход полимера получается при $AlR_3/ТЭА=0,27$ и $LiAlR_4/ТЭА=0,6$.

Микроструктура сополимеров. ИК-спектральное изучение стабильных образцов сополимеров в виде пленок показало, что в продукте присутствуют характерные полосы поглощения винильной 915 см^{-1} и карбонильной 1731 см^{-1} групп, эфирной группировки 1080 см^{-1} . За-

метна также полоса поглощения при 1640 см^{-1} , соответствующая $-\text{C}=\text{C}-$ группировке.

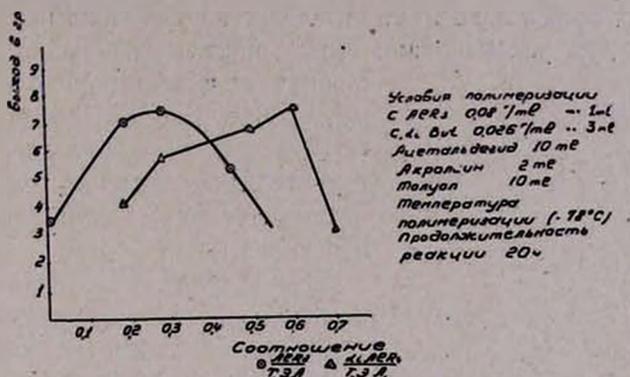
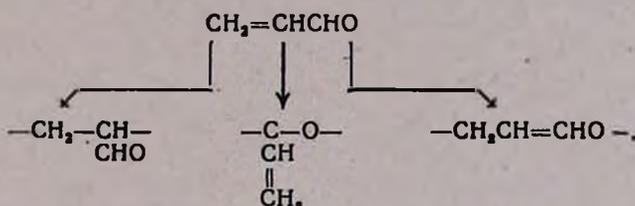
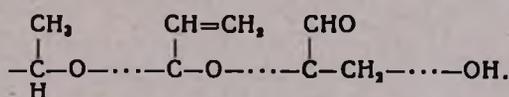


Рис. 1.

Наличие указанных групп в сополимере согласуется с данными Шульца [5] и дает основание предполагать, что акролеин, сополимеризуясь с ацетальдегидом, включается в основную цепь согласно схеме:



Имелись также полосы поглощения, характерные для гидроксильной группы ($3352\text{--}3460 \text{ см}^{-1}$). Последние являются, по всей вероятности, конечными гидроксильными группами в цепях макромолекул:



Очевидно, что на основании данных только спектрального анализа нельзя прийти к заключению о получении сополимера указанного состава. Однако, сравнительно высокая термическая стабильность продуктов, полученных на каталитической системе $\text{LiAlR}_4/\text{TЭА}$, по сравнению с образцами гомополимеров ацетальдегида как атактического, так и изотактического строения, а также наличие акролеина в продукте (5—6%) по данным элементарного анализа на углерод, может служить доказательством образования сополимеров. Количественное содержание двойной связи и альдегидной группы в образцах полимеров нам не удалось установить ни бромированием, ни реакцией с фенолгидразином и его 2,4-динитропроизводным, ввиду плохой растворимости полученных продуктов.

Термостабильность. Для характеристики образцов сополимеров в первую очередь изучалась их термостабильность. Она выражалась в уменьшении веса в процентах за 30 минут нагревания при 160° . Температура 160° , по рекомендации Керна, применяется и для определения стабильности полимеров формальдегида, не защищенных по концевым группам [6]. Это давало нам возможность сравнить термостабильность полученных образцов с термостабильностью полиформальдегида.

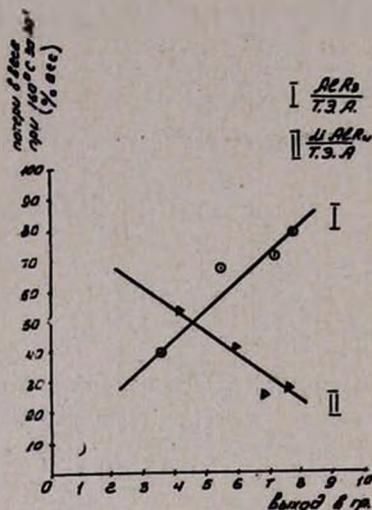


Рис. 2.

На рисунке 2 показана зависимость стабильности сополимеров от выхода при применении каталитических систем $\text{AlR}_2/\text{ТЭА}$ и $\text{LiAlR}_4/\text{ТЭА}$.

У образцов, полимеров, полученных на $\text{AlR}_2/\text{ТЭА}$, с повышением выхода стабильность снижается, а у образцов, полученных на $\text{LiAlR}_4/\text{ТЭА}$, наоборот, повышается. Это обусловлено, по всей вероятности, тем, что в случае применения каталитической системы $\text{AlR}_2/\text{ТЭА}$ количество акролеина, вступившего в

сополимеризацию с ацетальдегидом, с увеличением выхода становится незначительным. При применении каталитической системы $\text{LiAlR}_4/\text{ТЭА}$ содержание акролеина, вступившего в сополимеризацию с ацетальдегидом, составляет 5—6% при достижении максимального выхода,

Стабильность сополимера ацетальдегида с акролеином лишь незначительно отличается от стабильности неблокированного концевыми группами полиформальдегида. Как известно, макромолекулы полиацетальдегида, как и полиформальдегида, заканчиваются гидроксильными группами. Это является одной из основных причин низкой стабильности обоих полимеров. Кроме того, оба полимера, в особенности полиацетальдегид, весьма чувствительны к действию кислот. Начинаясь с концов цепи деполимеризация полиацетальдегида приводит к образованию мономерного ацетальдегида, который, окисляясь, превращается в смесь уксусной и надуксусной кислот, атакующих, в свою очередь, основную полимерную цепь. Во избежание указанных процессов концевые группы полиформальдегида защищают ацетилизацией уксусным ангидридом (Дельрин). Попытки стабилизации образцов ацетальдегида с акролеином ацетилизацией окончились неудачно и нами был выбран другой путь стабилизации: во-первых, связывание выделяющегося ацетальдегида, препятствующее его превращению в кислоту и, во-вторых, введение стабилизатора общего назначения для защиты основной цепи. В качестве акцепторов ацетальдегида были выбраны первичные ароматические амины, а в качестве стабилизаторов — вторичные ароматические амины и фенолы.

Для равномерного распределения к навеске полимера добавлялась смесь стабилизаторов, растворенных в спирте или ацетоне. После двухчасового стояния растворитель удалялся в вакууме (до постоянного веса полимера).

Таблица 2

Дополнительная стабилизация сополимера ацетальдегида с акроленом
Условия полимеризации: каталитическая система $AlR_3/TЭА$; растворитель
толуол 10 мл; температура полимеризации $-78^\circ C$

№ образца	Вес полимера, г	Растворитель	Стабилизаторы, г		Потеря в весе при 160° за 30 мин, %	
			диамид адипиновой кислоты	неозон „Д“	до стабилизации	после стабилизации
1	1	Этиловый спирт	0,014	0,006	65	55
2	1	.	0,014	0,006	62	51
3	0,5	.	0,007	0,003	63	54

Были испытаны также комбинации диамида адипиновой кислоты с фенилтио-мочевинной, N,N' -дифенил-*п*-фенилендиамином, дифениламино, ди-*трет*-бутилфенолом и др. Результаты аналогичны вышеприведенным.

Из данных таблицы 2 видно, что примененные нами стабилизаторы лишь незначительно улучшают термостабильность полученных полимерных материалов. Последнее подтверждает наблюдение Сметса и Дельзена о ионном характере процессов деструкции и деполимеризации полимеров ацетальдегида, в которых ингибиторы радикальных процессов не оказывают существенного влияния.

Несмотря на то, что полученные сополимеры в некоторых случаях имеют стабильность, равную стабильности нестабилизированного полиформальдегида, они пока не могут удовлетворить требованиям, предъявляемым к стабилизированным полимерам формальдегида типа «Дельрин» или «Целкон».

Работа по созданию стабильных сополимерных материалов на базе ацетальдегида продолжается.

Всесоюзный научно-исследовательский и проектный институт полимерных продуктов

Поступило 27 VI 1966

ԱԿՐՈՂԻՆԻ ՀԵՏ ԱՅԵՏԱԼԴԵԶԻԴԻ ՀԱՄԱՏԵՂ ՊՈԼԻՄԵՐԱՑՈՒՄ

Ս. Մ. ՈՍԿԱՆՅԱՆ, Ե. Գ. ԿԱՐԱՊԵՏՅԱՆ, Գ. Ա. ՉՈՒԽԱԶՅԱՆ և Բ. Շ. ՄԻՀՐԱՆՅԱՆ

Ա մ փ ո փ ո մ

Ուսումնասիրվել են պոլիացետալդեհիդի շերմակայունացման հարցերը, ացետալդեհիդը անիոնային և կոորդինացիոն-անիոնային կատալիզատորների ներկայությամբ ակրոլեինի հետ համատեղ պոլիմերացման ենթարկելով: Ցույց

է տրված, որ տրիէթանոլամինով ձևափոխված անիոնային կատալիզատորները հաջողությամբ հարուցում են ացետալդեհիդի և ակրոլեինի համատեղ պոլիմերացման ռեակցիան:

LiAlR_4 և տրիէթանոլամին կատալիզատորի ներկայությամբ ստացված պոլիմերների նմուշների ջերմակայունությունը բարձրանում է ելքի մեծանալու հետ միաժամանակ, իսկ AlR_3 և տրիէթանոլամին կատալիտիկ սխեմայի ներկայությամբ ստացված նմուշների ջերմակայունությունը հակադարձ կախման մեջ է գտնվում ելքի մեծանալուց:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Г. Марк, Химия и технология полимеров, № 7—8, 18 (1960).
2. G. Mark, H. Ogata, J. Polymer. Sci. Part A 1, 3439 (1963).
3. Н. Г. Карапетян, С. М. Восканян, О. А. Тоноян, Г. А. Чухаджян, Изв. АН АрмССР, ХН, 18, 371 (1965).
4. J. Furukawa, T. Saegusa, H. Fujii, Makromol. Chem., 44/46, 398 (1961).
5. R. Schulz, Makromol. Chem., № 60, 1/2, 139 (1963).
6. W. Kern, H. Cherdron, V. Jaaks, H. Baader, H. Delbig, A. Glefer, L. Höhr, A. Wildenau, Ang. Chem., 73, 177 (1961); А. Керн, Х. Чердрон, Ф. Джекс, Х. Баадер, Х. Дейбиг, А. Гифер, Л. Хёр, А. Вилденау, Химия и технология полимеров, № 12, 50 (1961).
7. G. Smets, G. Delzene, Makromol. Chem., 18, 101 (1956).
8. G. Smets, G. Delzene, Makromol. Chem., 23, 16 (1957).