

## ПОЛИМЕРЫ КАРБОНИЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

М. В. Чистякова

## ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	452
II. Получение и свойства полимеров карбонильных соединений	452
1. Полиформальдегид	453
2. Полиацетальдегид	454
3. Полимеры высших альдегидов	461
4. Полимеры галоидзамещенных альдегидов	462
5. Полиакролеины	463
6. Полимеры кетонов	465
III. Структура молекул полимеров карбонильных соединений	466
IV. Деструкция и стабилизация полиальдегидов	466
1. Полиформальдегид	467
2. Полиацетальдегид	468

## 1. ВВЕДЕНИЕ

Синтез полимеров карбонильных соединений — сравнительно новая область макромолекулярной химии и технологии, привлекающая в последние годы большое внимание исследователей. Особенно большое значение имеют полимеры формальдегида, которые могут быть применены в различных отраслях промышленности.

Большой интерес представляет также синтез стабильных полимеров ацетальдегида, тем более, что ацетальдегид может быть получен доступным, дешевым методом — окислением этилена<sup>1</sup>. Известны и полимеры ряда других альдегидов, а также полимер ацетона.

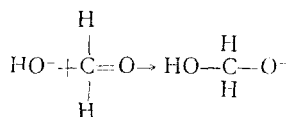
К настоящему времени имеется обширная литература по химии и технологии полиформальдегида, опубликованы статьи обзорного характера<sup>2-4</sup>, поэтому в этом обзоре полимеры формальдегида будут описаны лишь в связи с другими полиальдегидами. Основное внимание здесь обращено на анализ литературных данных по полимеризации гомологов формальдегида.

## II. ПОЛУЧЕНИЕ И СВОЙСТВА ПОЛИМЕРОВ КАРБОНИЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

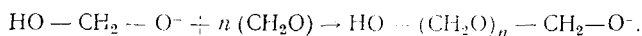
При полимеризации альдегидов и кетонов независимо от углеводородного радикала, соединенного с карбонильной группой, образуется ацетальная структура цепи с чередующимися атомами углерода и кислорода. Поэтому в образовании и свойствах этих полимеров есть много общего.

Существует мнение<sup>3, 5, 6</sup>, что карбонильные соединения полимеризуются по ионному механизму. Это вполне естественно, так как двойная связь карбонильной группы содержит очень лабильную пару электронов. Формальдегид полимеризуется как под действием электрофильных, так и под действием нуклеофильных агентов, т. е. полимеризация может происходить как по катионному, так и по анионному механизму. То же самое можно, по-видимому, сказать и о полимеризации ацетальдегида.

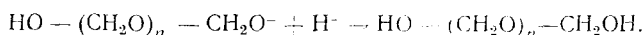
Механизм реакции образования полиформальдегида при анионной полимеризации таков <sup>3</sup>:



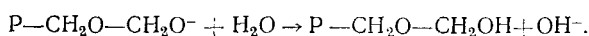
Развитие цепи:



Обрыв цепи происходит по уравнению:



При полимеризации альдегидов чрезвычайно легко проходит реакция передачи цепи, например:



Возможность осуществления реакции передачи цепи предъявляет чрезвычайно жесткие требования к чистоте исходных реактивов: даже малые количества примесей переносчиков цепей могут привести к образованию полимера с малым молекулярным весом.

Для получения полимеров большого молекулярного веса реакцию следует проводить в безводной среде, так как протон обрывает цепь, а молекулы воды являются переносчиками цепей <sup>7</sup>. Альдегиды, вследствие их легкой окисляемости, могут содержать кислоты, надкислоты и другие продукты окисления, которые также способны к передаче цепей. Таким образом, молекулярный вес полиальдегидов определяется не только количеством катализатора, но и степенью чистоты мономера.

### 1. Полиформальдегид

Полимеры формальдегида были известны еще со времен Бутлерова, который получил полиформальдегид в 1859 г. <sup>8</sup> История полиформальдегида от механически непрочного, низкомолекулярного полимера до товарного термопластика (дельрина) подробно описана в обзоре Швейцера, Мак Дональда и Пандерсона <sup>3</sup>.

Описано <sup>9</sup> влияние количества мономера, растворителя, инициатора, стабилизаторов, температуры и скорости прибавления мономера на течение полимеризации формальдегида.

Так как молекулярный вес полимеров формальдегида зависит от количества примесей в мономере, то большое внимание в литературе уделяется получению чистого, сухого формальдегида <sup>2</sup>. Большинство предложенных методов связано с получением формальдегида разложением его низкомолекулярных полимеров, которые очень доступны.

Следует указать на метод получения высокомолекулярного полиформальдегида, предложенный фирмой Дюпон (США) <sup>10</sup>, по которому полимер получается из триоксана нагреванием его с  $\text{AlF}_3$ ,  $\text{BiF}_3$ ,  $\text{SbF}_3$  и др.

*Физические свойства полиформальдегида* <sup>4, 11-16</sup>. Полиформальдегид представляет собой белый непрозрачный материал, легко окрашивающийся в любой цвет, с т. пл.  $180^\circ$ . Его физические свойства подробно описаны Когдаллом и Хардести <sup>14</sup>. По данным этих авторов материал обладает большой прочностью, которая почти не изменяется до  $120^\circ$  и не уменьшается под действием влаги; большой стабильностью обладает также и модуль эластичности.

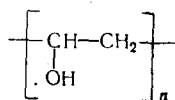
Ползучесть материала больше, чем у аморфных полимеров (полистирол), но меньше, чем у кристаллических — типа полиэтилена и полиамидов. Отличительной чертой полиформальдегида является стабильность размеров и формы образцов.

По износостойкости полиформальдегид превосходит обычные термопластики (кроме нейлона 66). Полиформальдегид обладает прекрасными фрикционными и электрическими свойствами. Недостатком его является нестойкость к действию кислот и щелочей. Несмотря на это, жесткость и прочность, низкая ползучесть, высокая прочность при растяжении, стойкость к износу, упругость, стабильность формы и размеров и другие свойства делают полиформальдегид одним из самых ценных термопластичных материалов.

## 2. Полиацетальдегид

Полимеризация ацетальдегида протекает не так легко, как полимеризация формальдегида. Методы полимеризации ацетальдегидов можно разделить на 4 типа: а) кристаллизационная полимеризация; б) полимеризация под действием гетерогенных катализаторов; в) полимеризация при помощи стереоспецифических катализаторов; г) полимеризация под действием радиационных излучений.

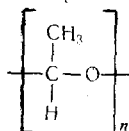
Недавно было опубликовано сообщение<sup>17</sup> об образовании полимера ацетальдегида типа поливинилового спирта:



Подробнее об этом будет сказано ниже.

Рассмотрим каждый из типов полимеризации в отдельности.

а. *Кристаллизационная полимеризация.* По этому методу Траверсом<sup>18</sup> и Летором<sup>19</sup> в 1936 г. при температуре заморозания мономера был впервые получен полиацетальдегид. Штаудингер предложил для нового полимера структуру метилполиоксиметилена. Позднее<sup>20, 21</sup> это предположение было подтверждено исследованием ИК-спектров, и в настоящее время общепринято следующее строение цепи полимера:



Молекулярный вес полимера, по позднейшим исследованиям, составляет  $1-2,5 \cdot 10^6$ .

С 1943 г. начинается подробное исследование полимеризации ацетальдегида. Большую работу в этом направлении проделали Летор с сотрудниками, которые разработали методику получения полимера<sup>22, 23</sup>.

Сначала процесс представлялся очень простым: достаточно было несколько раз подвергнуть ацетальдегид затвердеванию и размораживанию, как происходило образование полимера. Полимеризация казалась независимой от чистоты ацетальдегида, примесей воды, воздуха и др. Авторы пришли к заключению, что единственным фактором, который оказывает влияние на полимеризацию, является скорость кристаллизации.

Позднее<sup>24</sup> авторы более подробно исследовали этот вопрос и обнаружили, что полимеризация происходит на границе раздела фаз жидкого мономера и кристалла. Летор<sup>25</sup> и Ригби и Денби<sup>26</sup> сообщили, что скорость полимеризации сильно зависит от температуры: полимеризация не идет выше температуры плавления ацетальдегида ( $-123,5^\circ$ ) и сильно замедляется ниже этой температуры (см. рис. 1).

Бевингтон и Норриш<sup>27</sup>, в отличие от предыдущих авторов, добились воспроизводимых результатов благодаря высокой чистоте эксперимента. При этом обнаружилось, что малейшие примеси сильно влияют на полимеризацию: 0,5 мол.% воды, спирта или ацетона значительно снижают выход полимера; реакция зависит от продолжительности опыта, от сорбированной на стенках сосуда воды, кислорода и др.

Авторы более подробно исследовали свойства полиацетальдегида. В отличие от полиформальдегида, он растворим в ацетоне, бутилацета-

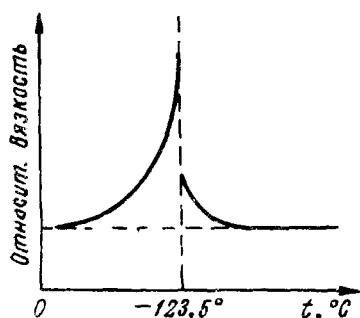


Рис. 1. Зависимость вязкости полимера от температуры полимеризации

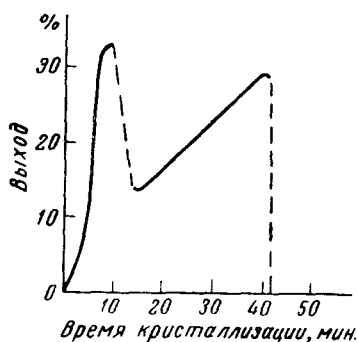


Рис. 2. Зависимость выхода полимера от продолжительности кристаллизации

те, эфире, уксусной кислоте, четыреххлористом углероде, этиловом спирте; набухает в бензоле и не растворяется в воде и петролейном эфире. Полимер ацетальдегида является каучуком, но не имеет большой механической прочности и термостабильности. При комнатной температуре полимер медленно разлагается, образуя ацетальдегид; процесс деполимеризации ускоряется в присутствии уксусной кислоты.

Вопрос о влиянии инициаторов на полимеризацию ацетальдегида авторы оставляют открытым.

На это отвечают последующие работы Летора с сотрудниками<sup>28–30</sup>. Работая в возможно более чистых условиях, исключающих присутствие кислорода, авторы пришли к выводу, противоположному сделанному ими ранее<sup>22, 23</sup>. Кристаллизация является необходимым, но недостаточным условием образования полимера, так как в отсутствие кислорода полимер не образуется. Если же в реакционную смесь добавить измеренное количество воздуха или кислорода и подвергнуть ее облучению ультрафиолетовым светом, то выход полимера резко возрастает. Отсюда авторы сделали вполне справедливый вывод, что реакция ускоряется продуктами окисления ацетальдегида — перекисью ацетила или надуксусной кислотой.

Специальными опытами было установлено, что инициатором является надуксусная кислота, образующаяся в результате окисления ацетальдегида. При более подробном изучении полимеризации ацетальдегида авторы установили следующее.

1. Присутствие надуксусной кислоты необходимо, чтобы при кристаллизации мономера образовался полимер.

2. Продолжительность полимеризации ( $P$ ) влияет на выход и молекулярный вес полимера. Как видно из рис. 2, при больших скоростях кристаллизации ( $P \leq 8$  мин.) выход быстро возрастает с увеличением  $P$  и достигает максимума (35%) при  $P = 8$  мин. При  $13 < P < 38$  мин. выход растет линейно с увеличением  $P$ . Свыше  $P = 38$  мин. выход внезапно падает до 6%. От продолжительности кристаллизации зависит и молекулярный вес.

3. Концентрация перекиси и число центров кристаллизации также оказывают влияние на выход и молекулярный вес полимера.

В других работах<sup>31, 32</sup> Летор с сотрудниками обнаружили еще одно чрезвычайно важное обстоятельство: для успешного проведения полимеризации ацетальдегида недостаточно присутствия одного только инициатора; необходим сокатализатор — вода или этиловый спирт. Рис. 3 дает представление о действии воды на полимеризацию: в весьма малых количествах от 15 до 60 молей на  $10^6$  молей ацетальдегида (0,002% по весу) вода оказывает чрезвычайно благоприятное действие на выход

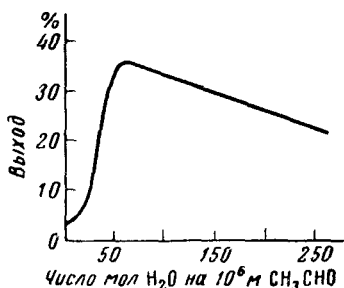


Рис. 3. Влияние воды на выход полимера

полимера; при больших количествах начинает обнаруживаться ее ингибирующее действие. Далее было обнаружено, что максимум действия смеси надуксусной кислоты и воды совпадает с эквимольностью этой смеси.

В заключение можно сказать, что из этих экспериментальных данных нельзя сделать точного вывода о механизме полимеризации. Необходимость введения перекисного инициатора (надуксусная кислота) и ингибирующее действие воды, по мнению Летора, свидетельствуют о радикальном механизме; явление сокатализа является важным аргументом в пользу ионного механизма, так же как и тот факт, что вместо

надуксусной кислоты может быть применен ряд других кислот<sup>33</sup>, но не перекись ацетила.

Было обнаружено, что все примененные органические кислоты вызывают полимеризацию. То же самое можно сказать и о минеральных кислотах. В последнем случае выход бывает значительным, но степень полимеризации — низкой.

Кислоты Льюиса — очень активные катализаторы полимеризации, особенно  $BF_3$ . Иницирующим действием обладают также аммонийные соли минеральных кислот. Нейтральные соли (напр.  $NaCl$ ) не инициируют реакции полимеризации.

Этим мы закончим обзор серии работ по кристаллизационной полимеризации ацетальдегида. Отличительными чертами этого метода являются сравнительно низкие выходы полимера (порядка 15%) и очень высокие требования к чистоте продуктов и технике проведения эксперимента. Точнейшим образом нужно следить за температурой, отсутствием примесей (воздуха, воды и др.), за продолжительностью кристаллизации и числом центров ее; методика требует точной регулировки низкой температуры ( $-123,5^\circ$  не больше и не меньше) и контроля следов воды (до 0,001%). Если не соблюдать условия методики, то невозможно получить воспроизводимые результаты.

В 1959 г. Летор<sup>34</sup> опубликовал еще одну статью по синтезу полиацетальдегида в присутствии персульфата аммония и  $BF_3$ . В отличие от сделанного ранее предположения о необходимости кристаллизации, авторы обнаружили, что реакция может идти и при температурах выше точки плавления ацетальдегида: при  $-80$  или  $-65^\circ$ ; при этом также необходимо присутствие следов воды, которая является сокатализатором. Выходы полимера достигают 30—50%.

Основные требования методики — точнейшее измерение малых количеств (порядка  $10^{-4}\%$ ) катализатора и сокатализатора.

б. Полимеризация ацетальдегида на гетерогенных катализаторах. Опубликованные в 1959 г. работы Фурукава с сотрудниками<sup>35, 36</sup> позволили получить полимеры ацетальдегида более доступным и деше-

ТАБЛИЦА 1

## Результаты синтеза полиацетальдегида на окиси алюминия

происхождение	Окись алюминия		Полимеризация		Полимер		
	температура прокаливания, °C	содержание воды, %	температура, °C	время, час	выход, %	$\eta^c$	коэф. полимеризации
Изопропилат алюминия	—	—	— 70	43	0		
A <sup>a</sup>	200	20,3	— 70	43	0		
A	400	3,6	— 70	43	49	7,07	50 000
A	600	1,4	— 70	43	55	7,17	52 000
A	800	0,5	— 70	43	91	5,40	33 000
A	1000	0,2	— 70	43	76	6,65	40 000
A	1150 <sup>c</sup>	0,0	— 70	43	8	0,03	
B <sup>a</sup>	не прок. <sup>b</sup>	13,5	— 70	65	23	3,88	17 500
B	600	1,6	— 70	65	66	2,40	9 400
B	1000	0,2	— 70	43	57	4,30	23 000
B	600 <sup>f</sup>	1,6	— 70	55	63	4,07	21 000
B	600	1,6	— 70	20	0		
B	600 <sup>g</sup>	1,6	—184	1,5	34	4,35	23 500
Z			—184	1,5	9	5,60	35 000

Примечание: A<sup>a</sup> — окись, приготовленная разложением изопропилата алюминия; B<sup>a</sup> — продажная окись алюминия (8—14 меш); <sup>b</sup> продажную окись алюминия использовали без прокаливания; <sup>c</sup> при 1150° воды нет, <sup>e</sup> в метилэтилкетоне при 27,6°, <sup>f</sup> мономер был перегнан в окись алюминия под давлением азота в 1 атм. <sup>g</sup> окись алюминия охлаждали жидким воздухом; в нее в течение 1,5 час. перегоняли ацетальдегид. Затем реакционную смесь нагревали до комнатной температуры и полимер выделялся обычным методом; <sup>z</sup> без окиси алюминия (ацетальдегид конденсировался в жидком воздухе в пробирке в течение 1,5 часов).

вым способом при более высокой температуре (—70° вместо —123,5°). Реакцию проводили в присутствии окиси алюминия, которая готовится гидролизом изопропилата алюминия; перед опытом окись алюминия прокалывают при 600° в течение 15 часов в токе сухого воздуха (см. табл. 1).

Из табл. 1 видно, что степень дегидратации окиси алюминия оказывает большое влияние на реакцию: окись алюминия, прокаленная при 200° и при 1150°, неактивна; наилучшие результаты получены при температуре прокаливания окиси, равной 500—600°. Кроме того, на реакцию влияет также температура полимеризации: при —10 или 15° полимер не образуется, при —184° наблюдается образование полимера с большим молекулярным весом, но с малым выходом.

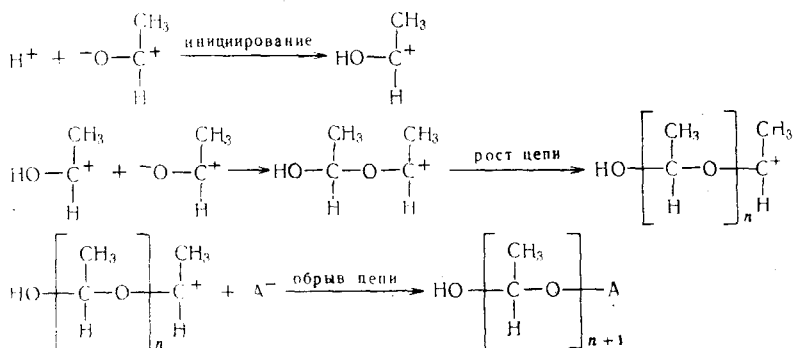
Полученный полимер — нелипкий, высокоэластичный материал, он растворим в большинстве растворителей: ацетоне, эфире, бутилацетате, четыреххлористом углероде, этиловом спирте и бензоле, не растворим в воде, петролейном эфире и сероуглероде. Согласно ИК-спектру молекула полимера, полученного при помощи окиси алюминия, состоит из тех же структурных единиц, что и полимер Летора.

Опыт показал, что вещества основного характера (KOH, триэтил-амин, аммиак) оказывают ингибирующее действие на полимеризацию.

Помимо окиси алюминия было испытано действие окислов других металлов. Оказалось, что CrO<sub>3</sub> и MoO<sub>3</sub> дают высокополимеры с малыми выходами; B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, MgO, ThO<sub>2</sub> и алюмосиликаты образуют немного полимера с низким молекулярным весом; SiO<sub>2</sub>, CuO, TiO<sub>2</sub>, ZrO<sub>2</sub>, V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, ZnO, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MnO, CaO, BaO, PtO<sub>2</sub>, PdO, Ni<sub>2</sub>O<sub>3</sub> не образуют полимера.

Авторы отсюда делают вывод об исключительной активности окиси алюминия в полимеризации ацетальдегида.

Механизм реакции, предложенный Фурукава для полимеризации ацетальдегида на окиси алюминия:



Позднее было опубликовано сообщение о полимеризации ацетальдегида на  $\text{Al}_2\text{O}_3$ — $\text{SiO}_2$ ,  $\text{ThO}_2$ <sup>37</sup>, а также о полимеризации в присутствии окиси алюминия, активированной диэтилцинком<sup>38</sup>, подробнее об этом будет сказано ниже.

В 1959 г. было опубликовано сообщение<sup>39</sup> о получении стабильного эластичного полимера ацетальдегида; указывалось, что новый полимер довольно дешев — вдвое дешевле акрилонитрильного и бутадиенстирольного каучука; его термостабильность превышает термостабильность бутадиенстирольного каучука. Здесь же сообщается о синтезе каучукоподобного полимера ацетальдегида фирмой «Дюпон». Этот каучук можно вулканизировать облучением и другими методами без применения серы.

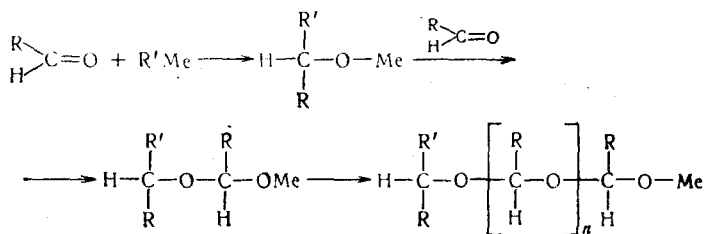
Этими данными, в основном, исчерпываются сведения о синтезе эластичного полиацетальдегида.

в. *Стереоспецифическая полимеризация ацетальдегида.* До последнего времени были известны только эластичные нерегулярно построенные полимеры ацетальдегида, хотя возможность получения полимеров регулярного строения предсказывается строением молекулы мономера.

В 1960 г. Натта<sup>40</sup> и Фурукава<sup>41</sup> с сотрудниками обнаружили, что при низких температурах в присутствии металлоорганических катализаторов (металлы II и III группы) ацетальдегид и его гомологи образуют твердые, нерастворимые полимеры. Полученный по этому методу полиацетальдегид представляет собой термопластичную смолу белого цвета. Полимер твердый и, в отличие от аморфного, не растворим в обычных органических растворителях при температуре их кипения.

Кроме этих сведений, опубликованных в 1960 г., никаких данных о свойствах пластического полиацетальдегида нет, однако работа в этом направлении, по-видимому, продолжается.

Предполагаемый механизм реакции:



На основании исследования ИК-спектров и рентгенограмм авторы предположили кристаллическое, изотактическое строение цепей этих полимеров.

Недавно Фурукава и сотрудники<sup>38</sup> опубликовали еще одно сообщение о синтезе полиацетальдегида. Реакцию проводили по описанной авторами методике<sup>41</sup>, в качестве катализатора применяли окись алюминия, активированную диэтилцинком. При этом был получен блокполимер, отличный от обычного полиацетальдегида. Он представляет собой твердое вещество, трудно растворимое в метаноле, но растворимое в хлороформе. На основании анализа ИК-спектров авторы заключили, что это блок аморфного и кристаллического полимеров ацетальдегида.

Натта и сотрудники<sup>42</sup> провели подробный рентгеноструктурный анализ изотактического полиацетальдегида. Авторы нашли, что элементарная ячейка содержит 16 мономерных звеньев. По структуре ячейки полимер сходен не с полипропиленом, как следовало ожидать, а с поливинилциклогексаном. Атомы кислорода в полимере экранированы метильными группами; это приводит к полной нерастворимости изотактического полиацетальдегида в обычных органических растворителях.

г. *Полимеризация ацетальдегида под действием ионизирующего излучения.* О возможности получения полиацетальдегида этим методом сообщил Чачати<sup>43</sup> в 1960 г.

Полимеризацию проводили в жидкой и твердой фазах под действием  $\gamma$ -излучения. Было обнаружено, что при полимеризации в жидкой фазе ( $-80^\circ$ ) реакция после индукционного периода протекает с постоянной скоростью до конверсии 20%, после чего скорость полимеризации быстро возрастает. В результате реакции получается аморфный каучукоподобный полимер, сходный с полимером Летора и Фурукавы, растворимый в органических растворителях, нестойкий к действию тепла; молекулярный вес полимеров от  $5 \cdot 10^5$  до  $1,5 \cdot 10^6$ .

На основании полученных данных автор предполагает радикальный механизм полимеризации ацетальдегида в исследуемых условиях, хотя окончательного заключения об этом не приводит.

Таким образом, круг катализаторов полимеризации ацетальдегида был расширен, и было установлено, что ацетальдегид, подобно формальдегиду, способен полимеризоваться по анионному и по катионному механизму. Не исключена возможность полимеризации ацетальдегида и по радикальному методу.

Вопрос о сополимерах ацетальдегида с альдегидами или с другими мономерами в литературе освещен мало. На пленарном заседании международного симпозиума по макромолекулярной химии в Москве в 1960 г. Марк<sup>7</sup> упомянул, что проводятся работы по сополимеризации ацетальдегида с формальдегидом, ацетоном; большой интерес вызывают работы по сополимеризации ацетальдегида с акролеином по карбонильной двойной связи. Полученные сополимеры, вследствие наличия двойных связей в боковых цепях, были бы способны к вулканизации обычными методами.

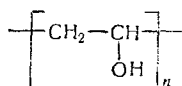
Чачати<sup>43</sup> описывает сополимер ацетальдегида с формальдегидом, полученный при помощи  $\gamma$ -излучения. Соплимер содержит от 20 до 50% формальдегида и представляет собой эластичный, каучукоподобный материал со стабильностью, превышающей стабильность полиацетальдегида. Другие свойства сополимера не описаны.

Полимеры, полученные вышеописанными способами, имеют структуру полиоксиметилена. Вероятность существования в каких-либо условиях энольной формы ацетальдегида ( $\text{CH}_2=\text{CH}$ ) делала возможной полиме-

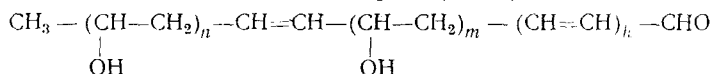
ОН



ризацию по винильной связи с образованием полимера типа поливинилового спирта



В 1959 г. Имото<sup>17</sup> были опубликованы результаты работы в этом направлении. Автор получил полимер, имеющий структуру частично дегидратированного поливинилового спирта (ИКС).

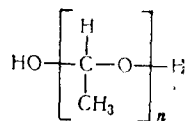


Полимеризацию проводили в присутствии триэтиламина при 40—100° и 300—1200 атм. Молекулярный вес полимера 1100. Для получения более высокомолекулярных полимеров, по мнению автора, следует работать при еще более высоких давлениях.

Возможность получения поливинилового спирта на базе такого доступного мономера, как ацетальдегид, — очень перспективное направление, так как поливиниловый спирт привлекает в последнее время большое внимание химиков и технологов.

Работа в этом направлении находится в начальной стадии, других данных в литературе нет, поэтому в дальнейшем изложении будет идти речь только о полиальдегидах, образующихся при полимеризации по карбонильной двойной связи (ацетальные смолы).

Структуру молекул полиацетальдегида исследовали<sup>21, 44</sup> различными методами. Исследование показало, что полимеры, полученные различными путями, имеют идентичное строение. На основании своих исследований авторы приписывают полиацетальдегиду следующую формулу:



д. *Физические свойства полимеров ацетальдегида.* Физические свойства полиацетальдегида зависят только от структуры молекул полимера. Полимеры с нерегулярной структурой цепи, полученные различными путями, одинаковы по своим свойствам. Они представляют собой эластичный, каучукоподобный материал, дающий пленки, не теряющие своей эластичности при низких температурах. Полимер растворим во многих органических растворителях (ацетон, спирт, эфир и др.) и может высаживаться из них водой или петролейным эфиром. Некоторые физические свойства этого полимера описаны в статье Бовея и Вандта<sup>45</sup>.

Кроме этих, очень неполных данных, в литературе нет сведений о модификации свойств каучука, о свойствах его наполненных смесей и вулканизатов; поэтому нельзя сделать определенных выводов о границах его применимости. Вероятно, это дело будущего, так как работы по синтезу эластичного полиацетальдегида, по-видимому, продолжаются (Франция, Италия, США, Япония).

Еще более скудные сведения имеются в литературе о свойствах кристаллического, регулярного полиацетальдегида. В отличие от аморфного полимера, он представляет собой белый, пластичный материал, с т. пл. 165°<sup>46</sup>, не растворимый в кипящих растворителях — спирте, эфире, ацетоне и др.

Таким образом, в зависимости от условий полимеризации и от пространственного строения цепи на базе ацетальдегида могут быть получе-

ны полимеры двух, значительно отличных друг от друга, видов (не считая полимера, полученного Имото и имеющего структуру поливинилового спирта): 1) атактические, аморфные полимеры — эластичные, каучукоподобные материалы; 2) изотактические, кристаллические полимеры — пластичные, смолоподобные.

### 3. Полимеры высших альдегидов

Наряду с полимеризацией формальдегида и ацетальдегида предпринимались попытки получить полимеры высших альдегидов. Как и при полимеризации ацетальдегида были получены полимеры двух типов: аморфные и кристаллические.

Аморфные, атактические полимеры были получены при высоком давлении (несколько тысяч атмосфер) из пропионового<sup>21</sup>, *n*- и *i*-масляного<sup>47-54</sup>, *n*-валерианового, *n*-гексилового<sup>47</sup> альдегидов.

При более детальном исследовании полимеризации *n*-масляного альдегида Гоникберг с сотрудниками обнаружили, что полимер образуется лишь при давлениях, превышающих 5000 атм<sup>54</sup>.

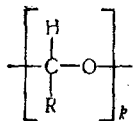
Конант и Петерсон<sup>49</sup>, исследуя полимеризацию *n*-масляного альдегида, впервые обнаружили увеличение скорости реакции в присутствии кислорода или перекиси бензоила. При этом изменяется не только скорость полимеризации, но и вид полученного полимера. Это было необычное наблюдение, так как считалось установленным, что карбонильные соединения полимеризуются по ионному механизму.

Подробнее механизм полимеризации масляного альдегида под высоким давлением исследовали Жулин и Гоникберг<sup>52, 53</sup>. Они обнаружили, что в присутствии аминов происходит альдольная конденсация исходного альдегида, в присутствии кислот — образование парабутиральдегида. Вода и спирты сильно снижают молекулярный вес полимера, что, по-видимому, связано с передачей цепей.

Кроме того, авторы подтвердили данные Конанта и Петерсона: перекись бензоила катализирует полимеризацию масляного альдегида, хотя при этом молекулярный вес полимера получается несколько ниже, чем в отсутствие перекисного катализатора. Гидрохинон ингибирует процесс полимеризации. По мнению авторов, эти факты доказывают, что в исследуемых условиях имеет место радикально-цепной механизм полимеризации масляного альдегида.

Полимеры высших альдегидов, подобно полимерам формальдегида и ацетальдегида, деполимеризуются до мономеров; кислоты и щелочи катализируют эту реакцию; повышение температуры также существенно ускоряет распад. Введение ингибиторов (например, гидрохинона) задерживает процесс деполимеризации.

Новак и Вэлли<sup>21, 47</sup> подробно исследовали строение молекул полиальдегидов методом ИК-спектроскопии. Было найдено, что эти полимеры представляют собой замещенные полиоксиметилены с гидроксильными группами на концах цепей. Таким образом, молекулы полимеров альдегидов, по данным авторов, имеют следующее строение:



где  $R = C_nH_{2n+1}$ ;  $k = 1-6$ . О физико-механических свойствах этих полимеров в литературе данных нет.

Кристаллические полимеры высших альдегидов (пропионового, масляного и др.) были получены лишь в 1960 г.<sup>40, 41, 46</sup>

Полимеризацию проводили при низких температурах в присутствии металлоорганических катализаторов. Выход полимеров от 10 до 20%. Полимеры имеют, по данным авторов, изотактическое строение и резко отличаются по свойствам от своих аморфных аналогов; они представляют собой твердые вещества, нерастворимые в обычных органических растворителях. О других свойствах полученных полимеров авторы не приводят данных.

#### 4. Полимеры галоидзамещенных альдегидов

Давно было известно, что хлорацетальдегид и дихлорацетальдегид образуют тримеры и полимеры<sup>55-57</sup>.

При стоянии чистого сухого хлорацетальдегида<sup>58</sup> получается белый кристаллический полимер, нерастворимый в воде, спирте, эфире, хлороформе. При нагревании выше 120° полимер разлагается до мономера.

Самопроизвольно образуется и полимер дихлорацетальдегида<sup>58</sup> в виде блока из прозрачного мягкого вещества; полимер нерастворим в воде и спирте, но растворим в ацетоне и может быть высажен метанолом из ацетонового раствора. При этом получается твердое белое вещество, разлагающееся при нагревании.

Рентгенограммы показали, что оба полимера являются кристаллическими. Свойства полимеров не описаны.

Известны также и полимеры *трихлорацетальдегида*<sup>59-65</sup>. Полимеры образуются при прибавлении к безводному<sup>63, 64</sup> хлоралю аминов — пиридина, триметиламина или хинолина; можно получать полимерный хлораль также при действии серной кислоты на безводный хлораль или хлоральгидрат<sup>61, 62</sup>.

Полимер представляет собой твердое белое вещество, не растворимое ни в одном из применяемых органических растворителей, кроме пиридина и диметилформамида. В более поздней работе Новак и Вэлли<sup>65</sup> показали, что при добавлении этих растворителей к полихлоралю происходит не растворение, а деструкция полимера. Авторы детально исследовали ИК-спектры и рентгенограммы полимерного хлорала, полученного различными способами — в присутствии серной кислоты, пиридина и др. Исследование показало, что полимерный хлораль, как и другие полиальдегиды, представляет собой аналог полиформальдегида с гидроксильными группами на концах цепи.

Подобно другим полиальдегидам, при 140—200° полихлораль деполимеризуется с образованием мономера. Скорость термической деструкции в значительной степени зависит от способа получения образца. Авторы предполагают, что это связано с наличием следов кислого или основного катализатора. Рентгенограммы показали, что кристалличность полимеров также зависит от способа полимеризации.

Недавно Фурукава с сотрудниками<sup>41, 59</sup> получил из хлорала смолоподобный, кристаллический полимер (с металлоорганическими катализаторами при низкой температуре). Авторы предполагают у этого полимера изотактическую структуру; свойства полимера не описаны. О полимерах других хлорированных альдегидов в литературе данных нет.

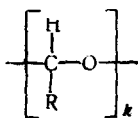
За последнее десятилетие была исследована также полимеризация *фторсодержащих альдегидов* жирного ряда. Эта новая область в химии полиальдегидов, так как мономерные фторальдегиды были впервые получены только в 1950 г.<sup>66</sup>

В опубликованной литературе имеются очень скудные данные о получении и свойствах полимеров фторированных альдегидов. В 1950 г. Шехтером<sup>66</sup> впервые был получен полимер первого представителя этого ряда альдегидов — трифторацетальдегида, в последующие годы были опубликованы сообщения<sup>67-69</sup> о полимерах перфторпропионового и перфтормасляного альдегидов.

Полимеры получают в результате самопроизвольной<sup>66, 67, 70</sup> радикальной или ионной полимеризации. Не исключена возможность, что самопроизвольная полимеризация вызывается следами каких-либо примесей. В качестве инициаторов радикальной полимеризации перфторальдегидов могут применяться перекись ацетила, перекись бензоила, гидроперекись кумола или персульфат натрия<sup>70</sup>. Радикальную полимеризацию можно проводить при комнатной температуре, она замедляется при понижении и ускоряется при повышении температуры. Полимеризация происходит и на воздухе, но ускоряется в его отсутствие. Все фторальдегиды в присутствии воды легко образуют гидраты, поэтому полимеризацию следует проводить в безводных средах.

Высшие фторальдегиды полимеризуются медленнее, чем трифторацетальдегид и порядок эффективности катализаторов другой. Было показано, что гептафтормасляный альдегид быстро полимеризуется по ионному механизму — в присутствии серной кислоты или уксусного ангидрида. Перекисный инициатор менее эффективен. Для полимеризации трифторацетальдегида существует обратная зависимость.

Для полимеров фторальдегидов предполагается обычная для полиальдегидов структура молекул замещенного полиоксиметилена:



где  $R = C_n F_{2n+1}$ ;  $k = 1-3$ .

*Свойства полимеров фторальдегидов<sup>70</sup>.* Полимеры фторальдегидов представляют собой прозрачные смолоподобные материалы, нерастворимые в обычных органических растворителях. Эти полимеры обладают уникальным и ценным сочетанием свойств. Они содержат более 50% фтора, поэтому они не горят, обладают исключительной устойчивостью к действию различных разрушающих агентов, являются олеофобными и гидрофобными.

Особый интерес вызывает устойчивость этих полимеров к действию дымящей азотной кислоты даже при повышенной температуре. Так, полимер трифторацетальдегида после шестичасового кипячения с дымящей азотной кислотой потерял в весе лишь 0,8%. Полимеры устойчивы к холодной, но растворяются в кипящей концентрированной серной кислоте. Полимеры трифторуксусного альдегида обладают высокой стойкостью также к действию щелочей при комнатной и повышенной температурах. Полимеры фторальдегидов не плавятся и не размягчаются при нагревании без давления; при действии высоких температур эти полимеры, подобно другим полиальдегидам, разлагаются с выделением мономеров.

Из приведенных данных видно, насколько широки и важны практические возможности для использования этих полимеров, особенно в условиях, в которых действуют агрессивные среды и высокие температуры.

## 5. Полиакролеины

Из полимеров непредельных альдегидов в научной литературе подробно описан только полимерный акролеин, который известен уже более 100 лет. Первое упоминание о нем относится к 1843 г., когда Редтенбахер<sup>71</sup> установил, что акролеин самопроизвольно переходит в твердое, белое, нерастворимое вещество. Он предположил, что происходит полимеризация акролена, и назвал этот продукт бисакрилом.

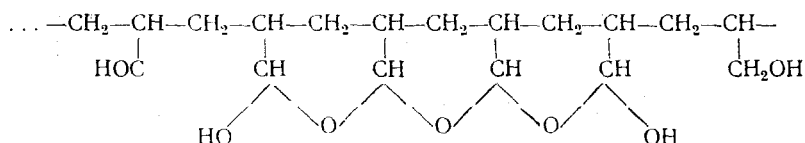
Позднее Муре и Дюфресс<sup>72</sup> обнаружили, что процесс ускоряется при действии света, кислорода; гидрохинон, пирокатехин, металлоорганические соединения ингибируют процесс полимеризации акролеина. Полимеризация акролеина может происходить по анионному, катионному и радикальному механизмам, а также в присутствии окислительно-восстановительных систем<sup>73</sup>. Во многих случаях полимеризация протекает с большой скоростью, даже при низких температурах<sup>74</sup>. Методики проведения полимеризации акролеина подробно описаны в литературе<sup>75-80</sup>.

**Физико-химические свойства.** Полиакролеины представляют собой порошки, трудно растворимые в органических растворителях, при 200—220° они спекаются в желтую или коричневую массу.

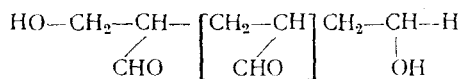
Физико-химические свойства полимерного акролеина сильно зависят от способа полимеризации. Образцы полимеров, полученных разными способами, отличаются по растворимости, термостабильности, вязкости и т. п. Объяснения такого различия в свойствах полимерных акролеинов в литературе нет.

Структура полиакролеинов изучена недостаточно хорошо, хотя имеется значительное число работ, посвященных этому вопросу<sup>74,76,77,81</sup>. Было установлено (оксимированием), что эти полимеры имеют карбонильные группы. Описаны также реакции получения полуацеталей, бисульфитных производных, гидразонов, фенилгидразонов, реакция Каницаро. Спектры показывают наличие простой эфирной связи. Хотя полиакролеины, полученные различными способами, отличаются по своим свойствам, в их спектрах нет существенных отличий.

В хорошем соответствии со спектроскопическими данными и с химическими свойствами полиакролеинов находится следующая формула:

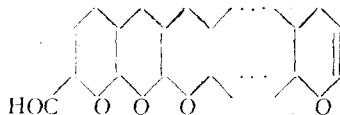


Для полимеров акролеина, получаемых при помощи органических оснований, предполагается следующая формула<sup>82, 83</sup>:



где  $n = 0-5$ .

Для полиакролеина, полученного термическим путем (бисакрил), Шерлин<sup>84</sup> и сотрудники предлагают полициклическую структуру, образующуюся в результате непрерывного диенового синтеза:



Предложены и другие структуры для описания строения полимерного акролеина<sup>85</sup>, однако ни одну из этих формул нельзя считать строго доказанной.

Из этого краткого обзора видно, что полимеризация акролеина не исследована детально, хотя ряд авторов (например, Шульц с сотрудниками) ведет интенсивные исследования в этом направлении. Неизвестны условия, при которых полимеризация акролеина может быть направлена

только по винильной или только по карбонильной двойной связи, что представляло бы наибольший интерес.

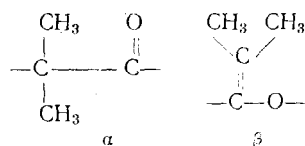
Марк<sup>7</sup> сообщил, что ведутся работы по получению каучукоподобных сополимеров акролеина с ацетальдегидом. Эти сополимеры вследствие наличия двойной связи были бы способны к вулканизации при помощи серы. Других данных о полимеризации акролеина по карбонильной связи в литературе нет.

Описаны также полимеры метакролеина<sup>86</sup>. Полимеры других непредельных альдегидов не описаны.

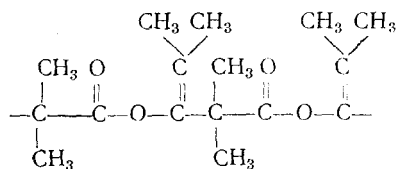
## 6. Полимеры кетонов

В последнее время была опубликована статья Каргина и сотрудников<sup>87</sup>, в которой описано получение полимеров ацетона. Полимеризацию ацетона проводили методом совместной конденсации молекулярных пучков мономера и инициатора (металлического магния) на сильно охлажденной стенке. На ней осаждался слой конденсата в виде застеклованной молекулярной смеси ацетона и магния. По мере повышения температуры стенки в момент фазового перехода создаются условия, кинетически благоприятные для полимеризации. В результате образуется полимер ацетона в виде эластичной массы белого цвета, растворимой в ацетоне (уд. вязкость 0,6 при концентрации 0,5 г в 100 мл ацетона). При комнатной температуре этот полимер деполимеризуется; даже наиболее стабильные образцы его в отсутствие кислорода и влаги могут существовать не более 10—12 час.

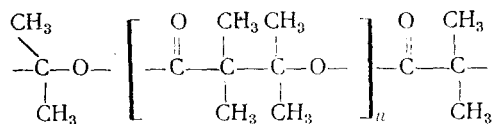
В 1960 г. Натта с сотрудниками сообщили о получении полимера диметилкетена<sup>88</sup> и сополимера диметилкетена с ацетоном и ацетофеноном<sup>89</sup>. Диметилкетен в присутствии бромистого алюминия или триэтилалюминия дает регулярный полимер, вернее, сополимер двух форм мономерного диметилкетена:



Таким образом, полимеризация протекает как по винильной, так и по карбонильной связи мономера; полимер имеет следующую структуру:



Сополимер диметилкетена и ацетона образуется так, что диметилкетен полимеризуется по винильной, а ацетон — по карбонильной двойной связи:



Аналогичный продукт получается и при сополимеризации диметилкетена с ацетофеноном.

Других сведений о полимеризации кетонов в литературе нет.

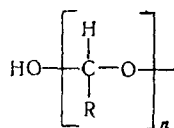
### III. СТРУКТУРА МОЛЕКУЛ ПОЛИМЕРОВ КАРБОНИЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

По этому вопросу есть довольно значительная литература, которая касается, в основном, полиформальдегида<sup>4, 12, 90, 91</sup>. Кох и Линдвиг<sup>4</sup> провели подробное исследование структуры полиформальдегида и установили, что молекулы полимера имеют линейное строение цепи; разветвлений обнаружено не было. Распределение по молекулярным весам сходно с полимерами, которые имеют распределение в узких пределах (например, нейлон-66).

Ряд работ Новака и Вэлли<sup>21, 47, 58, 65, 90</sup> посвящен исследованию ИК-спектров полимерных альдегидов.

Авторы исследовали спектры полимеров формальдегида, ацетальдегида, пропионового, *n*- и *i*-масляного; *n*- и *i*-валерианового, *n*-гептилового; моно- и дихлорацетальдегида, трихлорацетальдегида. Исследование показало, что спектры полимеров, полученные различными путями, имеют идентичное строение (аналогичный вывод сделал Фурукава<sup>36</sup> при сравнении спектров полиацетальдегида, полученного различными методами). Исключение составляет полоса около 3440 см<sup>-1</sup>, которая проявляется с различной интенсивностью в различных пробах, а в некоторых — совсем отсутствует. Авторы приписывают эту частоту валентным колебаниям ОН-группы (концевой). Изменение ее интенсивности связано, очевидно, с различными молекулярными весами образцов полимера.

На основании своих исследований авторы приписывают полиальдегидам структурную формулу замещенных полиоксиметиленов:



где R — радикал, содержащий 0—7 атомов углерода или радикал, замещенный на галоген.

Строение молекул полимерного акролеина точно не установлено; есть ряд доказательств, что при полимеризации происходит разрыв обеих двойных связей, в результате чего получается полимер, имеющий спиртную структуру.

### IV. ДЕСТРУКЦИЯ И СТАБИЛИЗАЦИЯ ПОЛИАЛЬДЕГИДОВ

Характерное свойство полиальдегидов — это способность полимеров разрушаться под действием тепла, кислот, оснований и др. Вопрос о причинах и закономерностях деструкции и стабилизации полиальдегидов рассматривается отдельно, так как эта проблема имеет большое значение для практического использования этих полимеров.

В то время, как для карбоцепных и многих гетероцепных полимеров повышение термостабильности лишь расширяет возможные области их применения, полимеры карбонильных соединений вообще не могут быть применены на практике без стабилизации. Полиформальдегид, полученный впервые еще 100 лет назад, начали применять как материал только в последние годы, когда удалось значительно повысить его термостабильность.

Для полученных высокомолекулярных полимеров других карбонильных соединений проблема стабилизации еще не решена, вследствие чего они не могут быть использованы. Решение проблемы стабилизации таких полимеров важно поэтому не только в теоретическом отношении, но и в практическом.

Рассмотрим имеющиеся в литературе данные по деструкции и стабилизации полимеров карбонильных соединений.

## 1. Полиформальдегид

Этот полимер образуется из мономера при температурах, не превышающих  $110^{\circ}$ . Для растворов формальдегида в органических растворителях эта предельная температура полимеризации значительно ниже. Для раствора формальдегида в метиленхлориде концентрации  $0,06 \text{ мол/л}$  предельная температура полимеризации составляет  $+30^{\circ}$ , а для раствора концентрации  $0,04 \text{ мол/л}$  —  $0^{\circ}$  <sup>92</sup>.

Скорость деструкции полиформальдегида зависит от многих факторов. По данным Швейтцера и др. <sup>3</sup>, можно получить полимеры с повышенной термостабильностью, применяя особые методы полимеризации формальдегида. Авторы объясняют это меньшим количеством слабых звеньев в полимере, но не приводят убедительных аргументов в пользу этого объяснения.

Особые методы полимеризации формальдегида, при применении которых образуется полимер с повышенной термостабильностью, описаны в ряде патентов <sup>2</sup>. Полученный по этим методам полиформальдегид обладает высоким молекулярным весом, что, однако, не объясняет его повышенной термостабильности, так как высокомолекулярный полиформальдегид, образующийся при самопроизвольной полимеризации жидкого формальдегида, имеет низкую термостабильность <sup>3</sup>.

В патентной литературе приводится ряд соединений, предлагаемых в качестве стабилизаторов для полиформальдегида. Эти соединения подразделяются на 4 группы: 1) замещенные гидразины и гидразиды; 2) вторичные и третичные ароматические амины; 3) замещенные фенолы и нафтолы; 4) мочевины, тиомочевины и их производные.

Эти вещества использовались ранее для повышения стойкости к «старению» других полимеров, так как они являются антиоксидантами, т. е. замедляют цепные окислительные процессы, идущие по радикальному механизму.

В последнее время для стабилизации полиформальдегида предложено использовать полиамиды <sup>94</sup> и сульфонамиды <sup>95</sup>. Как стабилизаторы действуют также полимеры, обладающие основными свойствами <sup>96</sup>. Значительно больший эффект стабилизации достигается при замене концевых ОН-групп полиоксиметилентгликоля на ОСОСН<sub>3</sub> или ОСН<sub>3</sub>-группы. Еще Штаудингер наблюдал значительное повышение термической устойчивости диацетатов и диметиловых эфиров полиоксиметилентгликолей по сравнению с исходными гликолями <sup>97</sup>, однако он исследовал продукты не очень высокого молекулярного веса.

Ацетилирование полиформальдегида подробно описано в патентной литературе <sup>23</sup>. Ацетилированный полимер значительно (примерно в 10 раз) стабильнее исходного. Он может перерабатываться в изделия обычными для термопластов методами, в частности, литьем под давлением.

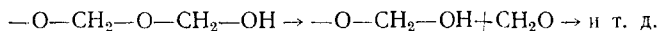
Известно, что полиформальдегид деструктируется и при облучении ультрафиолетовыми лучами. Для замедления фотодеструкции полиформальдегида предложено использовать добавки обычных в таких случаях веществ, которые сильно поглощают коротковолновое излучение. Например, используются производные оксидбензофенона <sup>98</sup>.

Штаудингер предложил механизм деструкции полиформальдегида в кислой и щелочной средах. В присутствии кислот происходит разрыв основной цепи, щелочи же реагируют с концевыми ОН-группами, после чего от цепи полимера ступенчато отщепляются молекулы мономерного формальдегида <sup>97</sup>. Позднее в патентной литературе был выдвинут ряд предположений о механизме термодеструкции полиформальдегида. Однако эти предположения имеют характер гипотез, так как они не подтверждены данными эксперимента. Значительную ясность в понимание явлений, про-



текающих при термодеструкции полиформальдегида, внесла работа Керна и Чердрона<sup>99</sup>. В ней доказано, что при деструкции происходит 5 реакций, ведущих к выделению мономера: 1) деполимеризация, начиная с концевых групп макромолекулы; 2) окислительное расщепление; 3) расщепление вторичными продуктами окисления; 4) термический распад; 5) гидролиз и ацидолиз.

Деполимеризация, начинающаяся на концевых группах, протекает по схеме:



Реакция имеет первый порядок по отношению к полимеру. Низкая термостабильность полиоксиметиленгликолей обусловлена в основном протеканием этой реакции.

Выше  $+160^\circ$  к этой реакции добавляется расщепление цепи полимера под действием кислорода. Кислород не только расщепляет цепь полимера, но и приводит к образованию соединений, ускоряющих распад (вероятно,  $\text{HCOOH}$ ).

Подлинную прочность цепи макромолекулы характеризует температура чисто термического распада. Для диметилвых эфиров полиоксиметиленгликолей эта температура составляет более  $+270^\circ$ , причем разложение идет по реакции первого порядка. Добавление веществ кислого характера значительно ускоряет разложение полиформальдегида.

Авторы видят пути повышения термостабильности полиоксиметилена в комплексной стабилизации, состоящей из: а) защиты концевых групп; б) добавления антиоксидантов, не имеющих кислого характера; в) добавления веществ, химически связывающих выделяющийся при деструкции формальдегид.

Наиболее важной авторы считают защиту концевых групп. Это естественно, так как для полиформальдегида именно этот тип деструкции определяет термостабильность полимера.

## 2. Полиацетальдегид

Уже в первых работах по синтезу полиацетальдегида указывается на то, что этот полимер при комнатной и повышенной температуре разлагается, образуя мономер<sup>18</sup>. Первую полуколичественную оценку скорости деструкции полиацетальдегида приводит Летор<sup>23</sup>: за 40 дней при комнатной температуре на воздухе полимер уменьшил вес на 9%.

Позднее Ригби и Дэнби<sup>26</sup> сообщили, что наиболее стабильные образцы полиацетальдегидного каучука, синтезированные ими, уже через 2 недели при комнатной температуре превращаются в жидкость. По их данным, деполимеризация не идет ниже  $-9^\circ$  для наиболее устойчивых образцов и ниже  $-20^\circ$  для наименее устойчивых. Температурный коэффициент скорости распада авторам не удалось определить из-за плохой воспроизводимости результатов.

С другой стороны, во всех работах по синтезу полиацетальдегида указано, что полимер образуется только при температуре ниже  $-30^\circ$ . Сопоставляя эти данные с данными Ригби и Дэнби<sup>26</sup> можно примерно оценить предельную температуру полимеризации ацетальдегида величиной от  $-20$  до  $+30$ .

Бевингтон и Норриш<sup>27</sup>, так же как и Ригби, не получили воспроизводимых результатов по кинетике распада полиацетальдегида. По их мнению, устойчивость полиацетальдегида является средней между устойчивостью полиформальдегида и полимеров высших альдегидов, полученных при высоком давлении. Исследуя деполимеризацию на воздухе по убыли веса, эти авторы впервые отметили автокаталитический характер реакции. Они также впервые обратили внимание на каталитическое дей-

ствие уксусной кислоты, которое доказано прямым опытом. Исходя из этого, Бевингтон и Норриш объясняют различие в стабильности разных образцов полиацетальдегида присутствием в них различных количеств уксусной кислоты, образовавшейся при окислении ацетальдегида кислородом воздуха.

В дальнейшем деструкцию полиацетальдегида изучали Бовей и Вандс<sup>45</sup>. Они исследовали полученные от Летора образцы полиацетальдегидного каучука, стабилизированные β-нафтиламином. Результаты их опытов сводятся к следующему (см. табл. 2).

ТАБЛИЦА 2

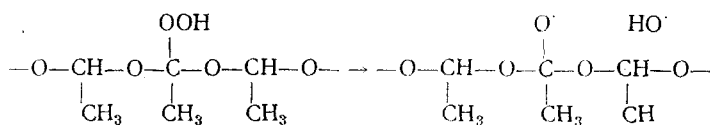
Потери веса полимера за 3 минуты		Зависимость потери веса и вязкости от времени пиролиза, °110°		
температура, °C	потери в весе, %	время пиролиза, часы	потери в весе, %	η
40	0,23	0	0	3,9
60	0,48	0,5	3,75	1,4
80	0,64	1,0	8,43	1,1
100	1,60	1,75	16,9	0,9
110	3,76	2,0	25,5	0,7
120	8,38			

Данные табл. 2 говорят о том, что процесс деструкции полиацетальдегида резко ускоряется при повышении температуры выше +100° и что во время деструкции молекулярный вес сильно падает уже при небольшой потере веса. Кроме того, методом ИК-спектроскопии было установлено, что в продуктах деструкции содержится только ацетальдегид. Авторы обработали свои результаты способом Грасси и Мельвиля<sup>100</sup> и нашли, что в начале разложения на каждый акт расщепления цепи полимера приходится 159 актов отщепления остатков мономера. Эта величина растет по мере протекания процесса, достигая постоянного значения, равного примерно 400.

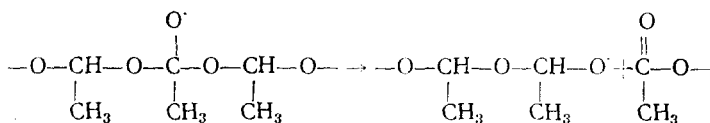
В 1956—1957 гг. были опубликованы работы Сметса и Дельзена<sup>101, 102</sup>, в которых авторы сообщили, что происходит два типа реакции расщепления цепи полиацетальдегида — гетеролитическое и гомолитическое расщепление. Вслед за расщеплением в обоих случаях происходит быстрая деполимеризация до ацетальдегида.

Нестабильность полиацетальдегида в нейтральных растворах авторы объясняют гомолитическим разложением боковых гидроперекисных групп (одна группа на 1000—4000 остатков ацетальдегида) с последующим расщеплением цепи и деполимеризацией<sup>101</sup>.

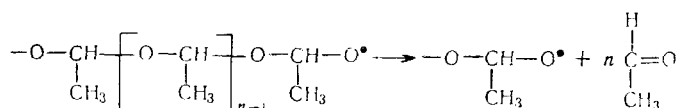
1. Разложение гидроперекисной группы:



2. Гомолитическое расщепление цепи:



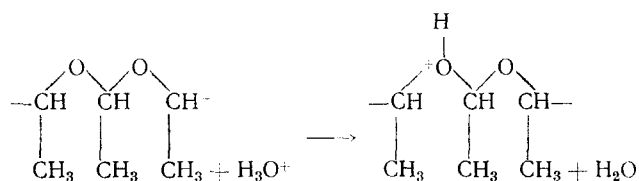
## 3. Деполимеризация:



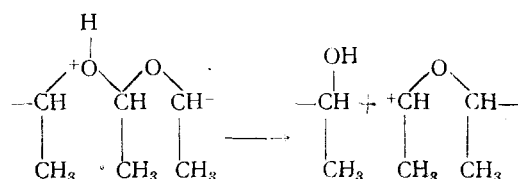
Общая энергия активации процессов 1 и 2 равна 29 ккал/моль, суммарная энергия активации деполимеризации 18,8 ккал/моль. Процесс ингибируется добавками гидрохинона или динитробензола.

В присутствии уксусной кислоты скорость распада полиацетальдегида увеличивается примерно в 700 раз по сравнению с самопроизвольным процессом. По аналогии с низкомолекулярными ацетальными Сметс и Дельзен предложили следующий механизм кислотного гидролиза полиацетальдегида<sup>102</sup>.

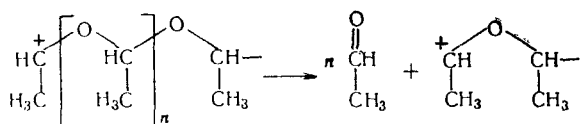
## 1. Образование продукта присоединения протона к ацеталю:



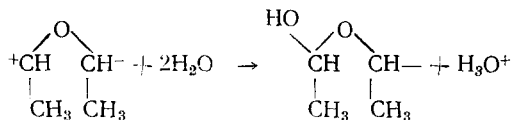
## 2. Гетеролитический разрыв



## 3. Деполимеризация иона карбония:



## 4. Нуклеофильное замещение иона карбония:



Существенно, что ион  $\text{H}_3\text{O}^+$  разрывает цепь полимера в любом месте. Энергия активации для реакции кислого гидролиза полиацетальдегида равна 20,4 ккал/моль, что хорошо совпадает с величиной для кислого гидролиза диэтилацетала — 20,5 ккал/моль. Энергия активации процесса деполимеризации составляет всего 2,4 ккал/моль. Такая незначительная величина энергии активации характерна для ионных процессов. Ионный характер процесса следует и из его нечувствительности к добавкам ингибиторов радикальных процессов. Кинетические измерения, проделанные в работе, подтверждают гипотезу авторов о механизме распада. Так, скорость расщепления и скорость деполимеризации линейно зависят от концентрации кислоты в растворе, а ско-

рость образования ацетальдегида в каждом опыте остается постоянной даже при значительной глубине превращения.

В последнее время никаких публикаций о деструкции и стабилизации полиацетальдегида не появилось. Имеются лишь отрывочные сведения о том, что в Киотском университете получен полиацетальдегид, термостойкость\* которого превышает термостойкость бутадиен-стирольного каучука<sup>39</sup>. Там же сообщается, что подобный полимер получен фирмой «Дюпон».

\* \*

\*

Исследование полимеров карбонильных соединений, начавшееся сравнительно недавно (основная литература относится к 1955—1960 гг.), интенсивно продолжается и в настоящее время. Более глубокому изучению подвергаются ранее известные полимеры, исследуется получение полимеров ряда новых карбонильных соединений. Так, в течение 1959—1960 гг. найдено три новых способа полимеризации ацетальдегида, обнаружена возможность получения стереорегулярных полимеров альдегидов, получены полимеры ацетона, диметилкетена и др.

Все это позволяет предполагать, что полимеры карбонильных соединений в недалеком будущем будут иметь не только академический, но и практический интерес. Для этого нужно разрешить важнейший вопрос химии полиальдегидов — найти достаточно надежные методы их стабилизации.

#### • ЛИТЕРАТУРА

1. J. Smidt, *Angew. Chem.*, **71**, 176 (1959).
2. Г. Носов, *Химия и технол. полимеров*, **1960**, № 3, 94.
3. C. E. Schweitzer, R. N. MacDonald, J. B. Punderson, *J. Appl. Polymer Sci.*, **1**, 158 (1959); *Химия и технол. полимеров*, **1960**, № 3, 66.
4. T. Koch, P. Lindvig, *J. Appl. Polymer Sci.*, **1**, 164 (1959).
5. M. Letort, P. Mathis, *C. r.*, **241**, 1765 (1955).
6. A. Hall, *Fibres Eng. a. Chem.*, **18**, 271 (1959).
7. Г. Марк, Доклад на Международном симпозиуме по макромолекулярной химии в Москве в 1960 г.; *Химия и технол. полимеров*, **1960**, № 7—8, 15.
8. А. М. Бутлеров, *Ann.*, **111**, 242 (1859).
9. M. Tomaczewicz, J. Fejgin, L. Zakrzewski, *Przem. Ch., Warschau (Chem. Ind.)*, **39/8**, 509 (1960); *L. S.*, 6872/60; *L. S.*, Schnelldienst Plastmasse und Kautschuk.
10. Ам. пат. 279551 (1957); *C. A.*, **51**, 18699 (1957).
11. J. Stabin, E. Immergut, *J. Polymer Sci.*, **14**, 209 (1954).
12. C. Hammer, T. Koch, J. Whitney, *J. Appl. Polymer Sci.*, **1**, 169 (1959).
13. G. Scatchard, *Chem. Revs.*, **8**, 321 (1931).
14. J. Gogdall, R. Hardesty, *SPE Journal*, **14**, № 4, 25, 68 (1958); *Химия и технол. полимеров*, **1959**, № 2, 100.
15. R. Alsup, J. Punderson, G. Leverett, *J. Appl. Polymer Sci.*, **1**, 185 (1959); *Химия и технол. полимеров*, **1960**, № 3, 80.
16. W. Linton, H. Goodman, *J. Appl. Polymer Sci.*, **1**, 179 (1959).
17. M. Imoto, *Chme. Techn. and Eng.*, **3**, 42 (1959); *Химия и технол. полимеров*, **1960**, № 6, 29.
18. M. Travers, *Trans. Faraday Soc.*, **32**, 246 (1936).
19. M. Letort, X. Duval, *C. r.*, **202**, 767 (1936).
20. G. Sutherland, A. Philpotts, G. Twigg, *Nature*, **157**, 267 (1946).
21. A. Novak, E. Whalley, *Can. J. Chem.*, **37**, 1710 (1959).
22. M. Letort, X. Duval, *C. r.*, **216**, 608 (1943).
23. M. Letort, X. Duval, *C. r.*, **216**, 58 (1943).
24. M. Letort, A. Richard, *C. r.*, **240**, 86 (1955).
25. M. Letort, X. Duval, J. Rollin, *C. r.*, **224**, 50 (1947).
26. H. Rigby, C. Danby, *J. Chem. Soc.*, **1948**, 234.
27. J. Bevington, R. Norrish, *Proc. Royal Soc.*, **A196**, 363 (1949).
28. M. Letort, J. Petry, *C. r.*, **231**, 545 (1950).
29. M. Letort, J. Petry, *C. r.*, **231**, 519 (1950).

\* Из публикации неясно, идет ли речь о термостойкости или о термостабильности.

30. M. Letort, J. Petry, J. Chim. Phys., **48**, 594 (1951).
31. M. Letort, P. Mathis, C. r., **241**, 651 (1955).
32. M. Letort, P. Mathis, C. r., **242**, 371 (1956).
33. M. Letort, C. r., **241**, 1765 (1955).
34. M. Letort, P. Mathis, C. r., **249**, 274 (1959).
35. J. Furukawa, T. Saegusa, T. Tsuruta, H. Fujli, J. Polymer Sci., **36**, 546 (1959).
36. J. Furukawa, T. Saegusa, T. Tsuruta, H. Fujli, Makromol. Chem., **33/1**, 32 (1959).
37. L. Alexandru, M. Coman, Revista de Chemie, **11/5**, 298 (1960); L. S., 6871/60.
38. J. Furukawa, T. Saegusa, T. Tsuruta, H. Fujli, Makromol. Chem., **40**, 226 (1961).
39. Chem. Age., **81**, 699 (1959).
40. G. Natta, G. Mazzanti, P. Corradini, J. Bassi, Makromol. Chem., **37**, 196 (1960).
41. J. Furukawa, T. Saegusa, H. Fujli, A. Kawasaki, Там же, **37**, 149 (1960).
42. G. Natta, P. Corradini, J. Bassi, Atti. Accad. naz. Lincei Rend. Cl. Sci. fis. mat. e. natur., **28**, № 3, 284 (1960); РЖХим., **1961**, 7P25.
43. C. Chachaty, C. r., **251**, 385 (1960).
44. G. Staudinger, Trans. Faraday Soc., **32**, 249 (1936).
45. F. Bovey, R. Wands, J. Polymer Sci., **14**, 113 (1954).
46. O. Vogl, Там же, **46**, 261 (1960).
47. A. Novak, E. Whalley, Can. J. Chem., **37**, 1718 (1959).
48. P. Bridgman, J. Conant, Proc. Nat. Acad. Sci., **15**, 680 (1929).
49. J. Conant, W. Peterson, J. Am. Chem. Soc., **54**, 628 (1932).
50. М. Г. Гоникберг, В. М. Жулин, Б. С. Эльянов, ДАН, **132**, 353 (1960).
51. М. Г. Гоникберг, Б. С. Эльянов, ДАН, **118**, 92 (1958).
52. В. М. Жулин, М. Г. Гоникберг, Высокомолекул. соед., **3**, 262 (1961).
53. М. Г. Гоникберг, В. М. Жулин, Там же, **3**, 268 (1961).
54. М. Г. Гоникберг, Химическое равновесие и скорость реакции при высоких давлениях, 2 изд. АН СССР, 1960.
55. H. Natterer, Monatsh. Chem., **3**, 442 (1882).
56. R. Friedrich, Ann., **206**, 251 (1881).
57. O. Jacobsen, Ber., **8**, 87 (1875).
58. A. Novak, E. Whalley, Can. J. Chem., **37**, 1722 (1959).
59. J. Furukawa, T. Saegusa, H. Fujli, Makromol. Chem., **44—46**, 398 (1961).
60. J. Liebig, Ann., **1**, 194, 209 (1832).
61. F. Chattaway, F. Kellet, J. Chem., Soc., **1928**, 2709.
62. S. Gaertner, Цит. по Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, VII, стр., **1**, 430.
63. S. Gaertner, C. r., **1**, 513 (1906).
64. J. Boeseken, A. Schimmel, Rec. trav. chim., Pays-Bas., **32**, 112 (1913).
65. A. Novak, E. Whalley, Trans. Faraday Soc., **55**, № 9, 1490 (1959).
66. H. Shechter, F. Conrad, J. Am. Chem. Soc., **72**, 3371 (1950).
67. F. Brown, W. Musgrave, J. Chem. Soc., **1952**, 5049.
68. D. Husted, A. Ahlbrecht, J. Am. Chem. Soc., **74**, 5422 (1952).
69. Канад. пат. 510532 (1.03.1955); РЖХим., **1957**, 39319.
70. Ам. пат. 719877 (21.VII.1951) — (8.XII.1954).
71. J. Readtenbacher, Ann., **47**, 113 (1843).
72. C. Moureu, C. Dufraisse, Séances Acad. Sci., **169**, 621 (1919).
73. R. Schulz, H. Wagner, Angew. Chem., **62**, 103 (1950).
74. Р. Шульц, Новые реакции полиакролеина, Химия и технология полимеров, **11**, 60 (1959).
75. R. Schulz, H. Cherdron, W. Kern, Makromol. Chem., **24**, 141 (1957).
76. R. Schulz, Kunststoffe, **47**, 303 (1957).
77. R. Schulz, Makromol. Chem., **21**, 227 (1956).
78. R. Schulz, Там же, **20**, 161 (1956).
79. R. Schulz, H. Wagner, Angew. Chem., **62**, 105 (1950).
80. R. Schulz, Makromol. Chem., **27**, 62 (1955).
81. M. Brubaker, J. Am. Chem. Soc., **74**, 1514 (1952).
82. C. Moureu, C. Dufraisse, Séances Acad. Sci., **275**, 127 (1922).
83. E. Gilbert, J. Donleavy, J. Am. Chem. Soc., **60**, 1911 (1938).
84. S. Scherlin, C., **1**, 1971 (1939).
85. R. Schulz, H. Wagner, Angew. Chem., **69**, 162 (1957).
86. Пат. ФРГ 1081231, 3.2.1958 — 5.5.1960.
87. В. А. Каргин и сотрудники, ДАН, **134**, 1098 (1960).
88. G. Natta, G. Mazzanti, G. Pregaglia, M. Binaghi, J. Am. Chem. Soc., **82**, 5511 (1960).
89. G. Natta, G. Mazzanti, G. Pregaglia, M. Binaghi, Там же, **82**, 4742 (1960).
90. A. Novak, E. Whalley, Trans. Faraday Soc., **55**, 1484 (1959).

91. H. Iadokoro, T. Yasumoto, S. Murahashi, J. Polymer Sci., **44/143**, 266 (1960).
92. W. Kern, V. Jaack, Доклад на Международном симпозиуме по макромолекулярной химии, Москва, 1960; Материалы симпозиума, Секция II, стр. 283.
93. Н. Грасси, Химия процессов деструкции полимеров, ИЛ, Москва, 1959, стр. 80—84.
94. Англ. пат. 860410 (1961); Brit. Plast. Fed. Abstr., **1961**, № 3, 356.
95. Пат. ФРГ 1083048, 28.11.1958 — 9.6.1960.
96. Канад. пат. 595638, 5.04.1960; Brit. Plast. Fed. Abstr., № 11, 1445 (1960).
97. Г. Штаудингер, Высокомолекулярные органические соединения, ОНТИ — Химтеорет., Ленинград, 1935, стр. 242.
98. Англ. пат. 835841, 25.5.1960; Brit. Plast. Fed. Abstr., **1960**, № 7, 772.
99. N. Kern, H. Cherdron, Makromol. Chem., **XL**, 1/2, 107—117 (1960).
100. N. Grassie, H. Melville, Proc. Roy. Soc., London, **A—199**, 1 (1949).
101. G. Smets, G. Delzenn, Makromol. Chem., **18**, 101 (1956).
102. G. Smets, G. Delzenn, Там же, **23**, 16 (1957).

Владимирский научно-исследовательский  
ин-т синтетических смол