

О ГЕТЕРОЦЕПНЫХ ПОЛИЭФИРАХ

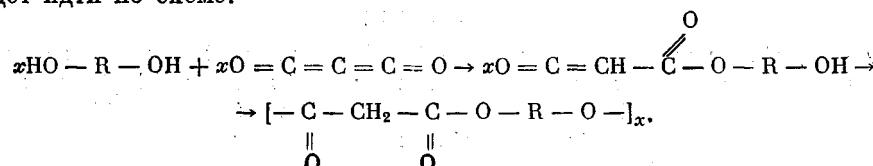
ХХ. ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ СУБОКИСИ УГЛЕРОДА С ГЛИКОЛЯМИ
И ДИФЕНОЛАМИ*B. B. Коршак, C. B. Рогожин, B. И. Волков*

Большое разнообразие реакций между различными органическими соединениями, часто проходящих в исключительно мягких условиях, несомненно представляет широкие возможности для поиска новых путей синтеза высокомолекулярных соединений. В принципе любой тип органических реакций может быть использован для получения полимеров при увеличении числа реагирующих групп в молекуле до двух и более. Из большого числа органических реакций с этой целью, по нашему мнению, было интересно использовать высокую реакционную способность кетенной группировки, которая крайне легко вступает во взаимодействие с самыми разнообразными соединениями [1]. К сожалению, в литературе нет данных о получении соединений с двумя изолированными друг от друга кетенными группировками, а это необходимое условие для синтеза полимеров¹. Попытки получить такие соединения разложением циклических смешанных ангидридов дифенилмалоновой кислоты с α , α' , ω , ω' -тетракарбоновыми кислотами не дали положительных результатов [2]. В литературе описано получение простейшего представителя этого ряда — субокиси углерода, C_3O_2 [3].

Субокись углерода, как и монокетены, легко вступает в реакции присоединения с различными органическими соединениями и отличается большой склонностью к реакции полимеризации, что в сильной степени затрудняло с ней работу. Данных о получении полимеров на основе субокиси углерода в литературе нет. Ван-Альфен [4], изучавший взаимодействие субокиси углерода с мочевиной и фенилгидразином, получил циклические мономерные продукты. При проведении реакции с *n*-, *o*-, *m*-фенилендиаминами автор получил соединения, нерастворимые в органических растворителях, которым было приписано циклическое строение.

Для решения вопроса о возможности получения линейных полимеров нами было изучено взаимодействие субокиси углерода с различными гликолями — этиленгликолем, пропиленгликолем-1,2, бутиленгликолем-1,4, пентаметиленгликолем-1,5, эйкозандиолом-1,20, гидрохиноном, 4,4'-диксидафенилпропаном.

По аналогии с реакцией субокиси углерода со спиртами, в результате которой образуются диалкилмалонаты, можно было ожидать, что образование полимеров при взаимодействии субокиси углерода с гликолями будет идти по схеме:



¹ После окончания работы появились сообщения о получении дигидрантрацен-9,10-дикетена и циклогексилен-1,4-дикетена [8, 9].

Действительно, при взаимодействии субокиси углерода с гликолями и дифенолами уже при комнатной температуре образуются линейные полиэфиры, величина молекулярного веса которых зависит от соотношения реагирующих веществ и условий реакции. Некоторые из свойств полиэфиров, полученных при эквимолекулярном соотношении реагирующих веществ, приведены в табл. 1. Данные элементарного анализа хорошо отвечают составу элементарного звена.

Таблица 1
Свойства полиэфиров на основе субокиси углерода

Исходные гликоли	Удельная вязкость 0,5%-ного раствора	Молекулярный вес*, M_w	Температура стеклования ⁴ , °C	Температура плавления, °C
Этиленгликоль	0,194 ¹	13600	+45	—
Пропиленгликоль-1,2	0,058 ¹	4450	-45	—
Бутиленгликоль-1,4	0,155 ²	5200	-37	—
Пентаметиленгликоль-1,5	0,09 ²	2950	-32	—
Эйкозандиол-1,20	0,652 ¹	37900	—	67—69
Гидрохинон	0,045 ³	—	—	230—233
4,4'-Диоксидифенилпропан	0,116 ¹	—	—	85—96

¹ В *m*-крезоле. ² В хлороформе. ³ В диметилформамиде. ⁴ Определен по формуле Штаудингера [5]. ⁵ Определена в Лаборатории исследования полимеров ИНЭОС АН СССР.

В случае низших алифатических гликолей полиэфиры представляют собой каучукоподобные смолы, температуры стеклования которых лежат ниже нуля. При нагревании полиэфиры постепенно размягчаются и становятся вязкотекучими жидкостями. Высшие алифатические гликоли (эйкозандиол) и дифенолы дают полимеры, представляющие собой порошки с сравнительно резкой температурой плавления (табл. 1). Введение боковых заместителей (4,4'-диоксидифенилпропан) приводит к получению полимера, плавящегося в широком интервале температур. Выяснение влияния соотношения реагирующих веществ на примере этиленгликоля показывает, что, как и следовало ожидать, полиэфир с наибольшим молекулярным весом получается при эквимолекулярном соотношении ком-

Таблица 2

Влияние соотношения реагирующих веществ на величину молекулярного веса полиэфиров

Молярное соотношение этиленгликоль : субокись углерода	Удельная вязкость 0,5%-ного раствора в <i>m</i> -крезоле	Молекулярный вес, M_w	Растворимость полиэфира в					Внешний вид
			<i>m</i> -крезоле	CHCl_3	C_6H_6	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	CCl_4	
1,4 : 1,0	0,113	7780	+	+	+ ¹	—	—	Малоподвижная смола, желто-зеленого цвета
1,0 : 1,0	0,194	13600	+	+	+ ¹	—	—	Каучукоподобен. При растяжении дает нить, флюресцирует
1,0 : 1,1	0,122	8400	+	+	+ ¹	—	—	Малоподвижная смола, желто-зеленого цвета

¹ Растворяется при нагревании.

процентов (табл. 2). Однако величина молекулярного веса не превышает 14 000 в случае этиленгликоля и 40 000 — в случае эйкозандиола.

Основная причина, препятствующая получению полиэфиров с еще большими значениями молекулярного веса при взаимодействии субокиси углерода с гликолями, по нашему мнению, та, что наряду с взаимодействием исходных веществ всегда имеет место, в той или иной степени, частичная полимеризация субокиси углерода. Значение процесса полимеризации субокиси углерода возрастает по мере увеличения вязкости реакционной среды, так как при этом затрудняется взаимодействие гликоля или полиэфира с субокисью углерода, находящейся в газообразном состоянии.

Экспериментальная часть

Субокись углерода получали по видоизмененному методу, описанному Дильсом и Вольфом [6], разложением диэтилмалоната в присутствии пятиокиси фосфора при 300—325° в вакууме. Схема установки изображена на рис. 1. Для предотвращения полимеризации субокиси углерода установку перед началом опыта тщательно промывали

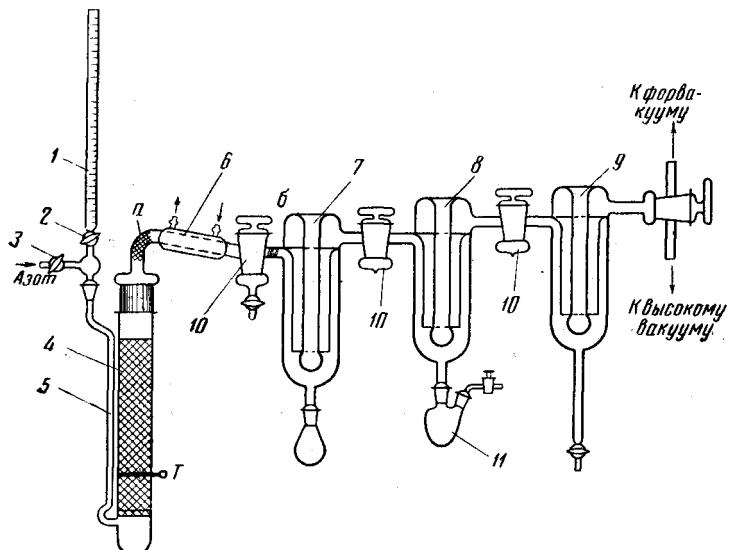


Рис. 1. Схема установки для получения субокиси углерода:

1 — бюретка, 2 — двухходовой кран, 3 — двухходовой кран для подачи азота, 4 — реагент, 5 — испаритель, 6 — холодильник, охлаждаемый водой, 7, 8, 9 — ловушки для вымораживания продуктов реакции, 10 — двухходовые соединительные краны, 11 — колба, снабженная капилляром для подачи азота

и высушивали. От попадания в систему пятиокиси фосфора, которая очень сильно катализирует полимеризацию субокиси углерода, в местах *a* и *b* помещали ватные фильтры.

Для получения субокиси углерода диэтилмалонат по каплям из бюретки 1 подавали в испаритель 5. Пары эфира вместе с током сухого азота, который подавали через кран 3, поступали в кварцевый реагент 4, заполненный асбестовым волокном с нанесенным на него фосфорным ангидрилом. Испаритель и реагент подогревали при помощи единого электробогревателя. Продукты реакции из реагента проходили через холодильник 6 и ловушку 7, охлаждаемую смесью сухого льда с ацетоном. Освобожденную от следов высококипящих продуктов субокись углерода, содержащую этилен и углекислый газ, вымораживали жидким азотом в ловушке 8.

По окончании подачи диэтилмалоната вакуумный насос выключали и систему заполняли азотом. Осторожным добавлением этилового спирта в ловушки 8 и 9 с жидким азотом температуру поднимали до температуры плавления продуктов реакции; при этом субокись углерода плавилась и стекала в колбу 11, которую охлаждали жидким азотом. Для очистки субокись углерода из колбы 11 осторожно перегоняли при помощи прибора, изображенного на рис. 2, в токе сухого азота. Ловушку 2 при этом охлаждали смесью сухого льда и ацетона до -30 — -40 °.

Чистая субокись углерода представляет собой бесцветную подвижную жидкость с температурой кипения $+7$ °, температурой плавления -107 — -108 °, $d_4 = 1,11$ [7]. Низкая температура кипения и большая склонность к полимеризации сильно затрудняют ее дозирование, так как при взвешивании происходит частичное испарение и полимеризация субокиси углерода. Это затруднение было устранено при помощи специального дозиметра (рис. 3), который позволяет конденсировать в ампуле 4 с навес-

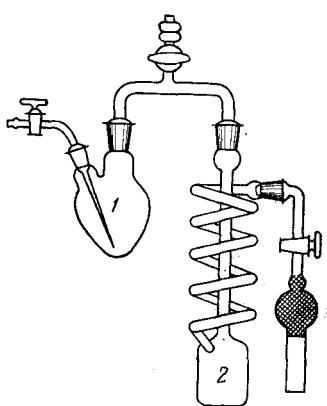


Рис. 2

Рис. 2. Прибор для очистки субокиси углерода:

1 — колба, снабженная капилляром для подачи сухого азота, 2 — ловушка, охлаждаемая смесью сухого льда и ацетона

Рис. 3. Дозиметр субокиси углерода:

1, 3, 6 — двухходовые краны, 2 — ловушка, 4 — ампула, 5 — трехходовой кран, 7 — вакуумметр

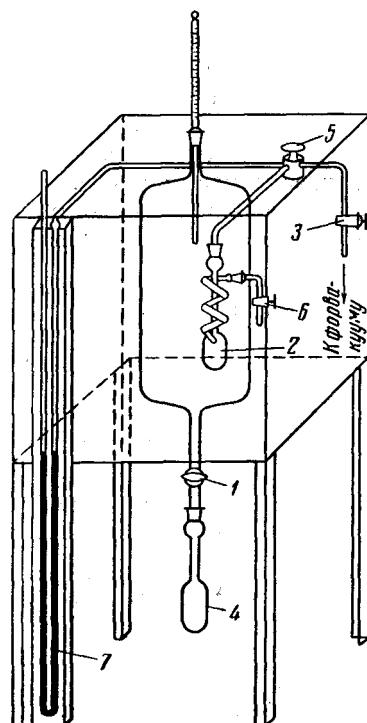


Рис. 3

кой гликоля необходимое количество паров субокиси углерода, определяемое по изменению давления паров субокиси углерода в дозиметре. Для этого дозиметр предварительно был проградуирован, и установлена зависимость давления паров субокиси углерода от ее количества, имеющая линейный характер при постоянном объеме (объем дозиметра) и температуре. Точность дозировки: 1 мм ртутного столба соответствовал $5 \cdot 10^{-3}$ г субокиси углерода. При расходе 5,0—8,5 г пятиокиси фосфора (смесь с асбестовым волокном от 1 : 1 до 2 : 1) на 1 г диэтилмалоната при 325° выход чистой субокиси углерода составлял 30—37%.

Методика получения полиэфиров. Реакцию полимеризации проводили в запаянных ампулах в хлороформе. Для этого растворитель и навеску гликоля помещали в ампулу 4, которую присоединяли к дозиметру (см. рис. 3). Дозиметр, после удаления из него воз-

духа, из ловушки 2 заполняли парами субокиси углерода. Ампулу 4 охлаждали жидким азотом и в нее конденсировали необходимое количество субокиси углерода, которое рассчитывали по изменению давления ее паров. Ампулу отпаявали и 24 часа выдерживали при температуре от -50 до $+10^\circ$, после чего оставляли на 5—10 дней при комнатной температуре и затем вскрывали. Растворитель отгоняли в вакууме, и выделенный полимер для удаления мономеров переосаждали, высушивали в вакууме и подвергали исследованию.

Выводы

1. Улучшен метод получения субокиси углерода разложением диэтилового эфира малоновой кислоты при высоких температурах в присутствии пятиокиси фосфора.
2. Разработана методика дозирования субокиси углерода, основанная на определении количества субокиси углерода по давлению ее паров в системе постоянного объема.
3. Показана возможность получения полиэфиров при взаимодействии субокиси углерода с гликолями и дифенолами. Реакция полимеризации протекает при низких температурах без применения катализатора.

Институт элементоорганических
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
28 IV 1958

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Якубович, Успехи химии, 14, 301, 1945.
2. A. Staudinger, H. Klever, Ber., 41, 594, 1908.
3. E. Ott, Ber., 58, 772, 1925.
4. I. Van-Alphen. Rec. trav. chim., 43, 823, 1924.
5. В. В. Коршак, Методы высокомолекулярной органической химии, Изд-во АН СССР, 1953.
6. O. Diels, B. Wolf, Ber., 39, 689, 1906.
7. A. Stock, H. Stoltzenberg, Ber., 50, 498, 1917.
8. A. T. Blomquist, J. C. Meinwald. J. Amer. Chem. Soc., 79, 2021, 1957.
9. W. Hatchard, A. Schneider, J. Amer. Chem. Soc., 79, 6261, 1957.

ON HETEROCHAIN POLYESTERS. XX. REACTION BETWEEN CARBON SUBOXIDE AND GLYCOLS AND BIPHENOLS

V. V. Korshak, S. V. Rogozhin, V. I. Volkov

Summary

With the objective of finding new ways for the synthesis of high molecular compounds the reaction between carbon suboxide and glycols and dibasic phenols has been investigated. It has been shown that linear polyesters are easily formed, the molecular weight of the latter considerably exceeding that attained for the same type of polyesters prepared by the usual polycondensation methods.

As in the case of polyesters obtained by polycondensation of dicarboxylic acids with glycols, the molecular weight of these polyesters has been shown to depend also upon the ratio between the reagents. An explanation has been advanced for the cause of the stop in chain growth of the polyester during interaction of carbon suboxide with hydroxyl-containing compounds.