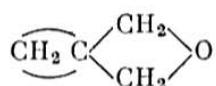


ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ И СВОЙСТВА ПОЛИМЕРОВ БИЦИКЛИЧЕСКИХ
ОКСЕТАНОВ. I

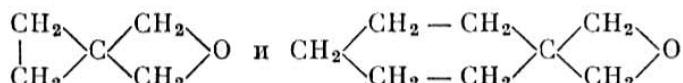
C. Пенчек, А. А. Ваншнейдт

Интересной группой полимеров являются продукты, которые содержат в боковых цепях циклические группировки, связанные с основной цепью посредством атома углерода спиростроения. В этом случае затруднение вращения заместителя приводит к образованию кристаллических полимеров.

Кэмпбеллом и Фолди [1] исследовалось на примере полимеров циклических полиметиленоксетанов



влияние размеров углеводородного цикла на температуру плавления полимеров. Нами, независимо от Кэмпбелла, была обнаружена кристалличность полученных полимеров диметилен- и пентаметиленоксетанов



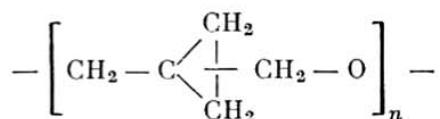
и исследовалось впервые влияние размеров полиметиленового цикла на способность к полимеризации, так как предполагалось, что наличие эффекта Ингольда — Торпэ [2] скажется на реакционной способности указанных мономеров.

Наличие реакционноспособного циклопропанового кольца в полимерах диметиленоксетана создало возможность изучить некоторые химические превращения этого полимера.

В настоящем сообщении приведены результаты полимеризации 3,3-диметиленоксетана и 3,3-пентаметиленоксетана. Более подробное описание свойств этих полимеров, включающих полимерные ацетали и кетали, будет дано в следующем сообщении.

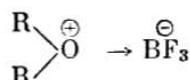
3,3-Диметиленоксетан легко полимеризуется под действием газообразного BF_3 ; при -78° и концентрациях мономера и BF_3 , равных 4,3 и 0,15 моль/л в растворе в CH_2Cl_2 , нами был получен с выходом 86 % растворимый на холodu в обычных растворителях (но нерастворимый в метаноле и воде) высокомолекулярный полимер с характеристической вязкостью $[\eta] = 1,06 \text{ д.з}^{-1}$ (в толуоле) (среднечисловой молекулярный вес \bar{M} нефракционированного образца, найденный осмометрическим методом, был близок к 100 000). Пленка такого полимера обладает двойным лучепреломлением в поляризованном свете. Температура плавления полимера $69,6-73^\circ$ (а не 45° , как сообщалось в [1]). Сравнение ИК-спектров мономера и полимера указывает на полное исчезновение оксе-

тановых группировок ($10,2 \mu$) в результате полимеризации. Это означает, что циклопропановые кольца не принимают участия в реакции полимеризации и, следовательно, полимер имеет строение:

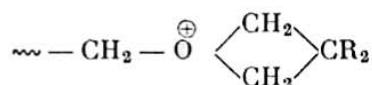


Поли-3,3-диметиленоксетан — весьма реакционноспособное вещество. Он легко присоединяет на холода бром (рис. 1), претерпевая одновременно деструкцию, присоединяет серную кислоту и вступает в другие реакции, характерные для циклопропанового кольца.

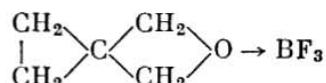
При бромировании, кроме присоединения, имеет место также замещение, так как по данным анализа количество прореагированного брома больше, чем количество брома, которое присоединилось к полимеру. Большинство исследованных нами реакций сопровождается деструкцией полимера; продолжительное действие BF_3 на полимер также приводит к резкому понижению молекулярного веса с образованием в безводных условиях красной окраски, характерной для растворов BF_3 в простых эфирах, исчезающей при добавлении к раствору веществ, способных к связыванию BF_3 и разложению координационной связи кислород—бор:



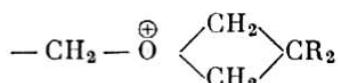
Образование высокомолекулярного поли-3,3-диметиленоксетана (раствор сохраняет бесцветность до момента исчезновения мономера) и деструкция полимера с одновременным образованием окрашенных растворов после окончания полимеризации дополнительно подтверждают гипотезу об оксониевом механизме полимеризации оксетанов, в котором активный центр имеет строение [3, 6]:



Не участвующий во время полимеризации в составе противоионов (в виде $\text{BF}_3^\ominus\text{OH}$) BF_3 образует комплексное соединение с мономером:



Оксониевый ион

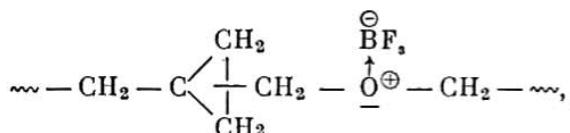


является, по-видимому, слишком слабой кислотой, чтобы привести к разрыву циклопропанового кольца; образующаяся в результате взаимодействия BF_3 с водой комплексная кислота $\overset{\oplus}{\text{HBF}_3}\text{OH}^\ominus$ должна быть быстро «нейтрализована» в реакции инициирования, приводящей к образованию оксониевого иона. Однако по мере исчезновения мономера BF_3 переходит

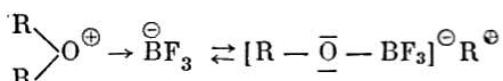


Рис. 1. Бромирование поли-3,3-диметиленоксетана

в новое комплексное соединение:



сходное с комплексными соединениями BF_3 с низкомолекулярными простыми эфирами. Эти соединения частично диссоциированы [4, 5]:



Образующийся карбониевый ион — более сильная кислота, чем оксогидрокарбониевый ион, и может приводить к раскрытию циклопропанового кольца и дальнейшей деструкции полиэфира. Вызывать деструкцию могут также

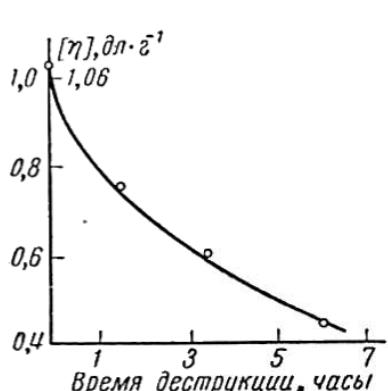


Рис. 2

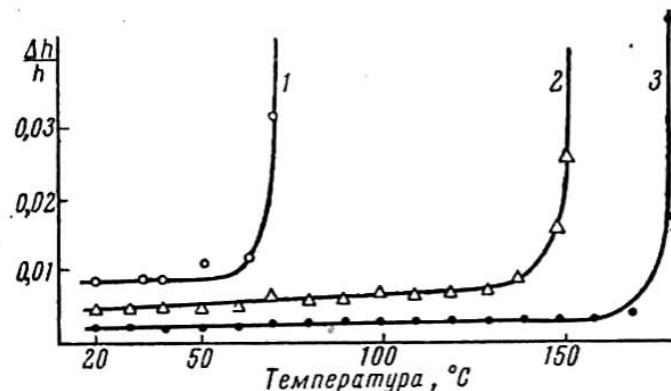


Рис. 3

Рис. 2. Деструкция поли-3,3-диметиленоксетана под действием BF_3 . Концентрация полимера — 1,05 моля основного звена/л; концентрация BF_3 — 0,12 моль/л; температура 30°

Рис. 3. Термомеханические кривые полиоксетанов:

1 — поли-3,3-диметиленоксетан; 2 — поли-3,3-пентаметиленоксетан; 3 — поли-3,3-бис-(хлорметил)-оксетан (пентон)

продукты взаимодействия BF_3 со следами воды ($\overset{\oplus}{\text{HBF}_3}\overset{\ominus}{\text{OH}}$ или продукты гидролиза BF_3), которые вследствие отсутствия мономера не могут быть «нейтрализованы» в реакции инициирования. Механизм деструкции нами не установлен; однако можно полагать, что, так как простые эфиры устойчивы к действию BF_3 , деструкция связана с распадом циклопропанового кольца.

На рис. 2 представлена кинетика деструкции поли-3,3-диметиленоксетана под действием BF_3 в растворе в CH_2Cl_2 при 30°.

Полимеризацией 3,3-пентаметиленоксетана при -78° в растворе в CH_2Cl_2 под действием газообразного BF_3 были получены полимеры с $[\eta] \geq 1,0$ и температурой плавления 153—158°. Поли-3,3-пентаметиленоксетан, так же как и поли-3,3-диметиленоксетан, обладает явно выраженной кристалличностью, о которой свидетельствуют четкая рентгенограмма и вид термомеханических кривых (рис. 3).

Скорости полимеризации деметилен- и пентаметиленоксетанов примерно одинаковы (см. таблицу). Они сравнимы со скоростью полимеризации оксетана [3] и значительно превышают скорость полимеризации 3,3-бис-(хлорметил)оксетана [6].

За стандартные условия были приняты: $[M] = 1,0$ моль/л; $[\text{BF}_3] = 0,1$ моль/л; $[\text{H}_2\text{O}] = 0,01$ моль/л, температура 0°. Для приведения к стандартным условиям данных о полимеризации оксетана [3] была использована суммарная энергия активации полимеризации, найденная для 3,3-

Сравнение скоростей полимеризации оксетанов
([M] = 1,0 моль/л; [BF₃] = 0,1 моль/л; [H₂O] = 0,01 моль/л; температура 0°)

Мономер	Формула	Скорость полимеризации		Литературная ссылка
		моль·л ⁻¹ ·мин ⁻¹	%/мин	
Оксетан		0,24	24,4	[3]
3,3-Диметиленоксетан		0,11	11,4	Настоящая работа
3,3-Пентаметиленоксетан		0,12	11,8	То же
3,3- <i>bis</i> -(Хлорметил)оксетан		0,001	0,1	[6]

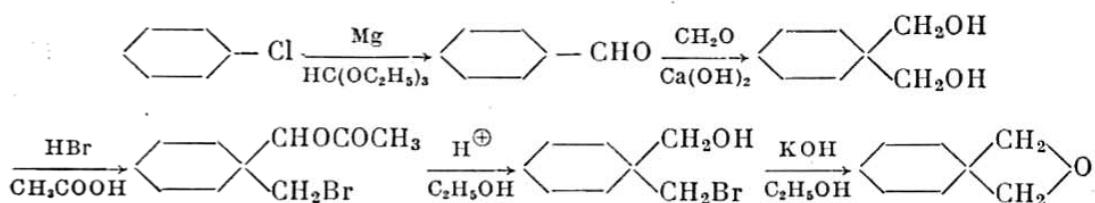
бис-(хлорметил)оксетана и равная 18,0 ккал/моль [6]. Этот метод не совсем точен, но в оценке скорости этим путем ошибка не должна превышать 50 относительных %. Некоторая неточность приведенных в таблице данных может быть вызвана трудностью точного определения концентрации воды при полимеризации 3,3-диметиленоксетана и 3,3-пентаметиленоксетана (в остальных случаях использованы данные о зависимости скорости полимеризации от концентрации воды).

Близость значений скоростей полимеризации 3,3-диметиленоксетана и 3,3-пентаметиленоксетана указывает, что напряженность второго цикла не влияет существенно на способность к полимеризации бициклических оксетанов. Значительно более заметно влияние распределения электронной плотности в молекуле мономера; электрофильные хлорметильные группировки оттягивают электроны от атома кислорода оксетанового кольца, что уменьшает его основной характер и, по-видимому, приводит к уменьшению суммарной скорости полимеризации.

Экспериментальная часть

3,3-Диметиленоксетан был получен действием цинковой пыли в ацетамиде в присутствии NaI на 3,3-бис-(хлорметил)оксетан [7], полученный как описано раньше [8]. Для полимеризации применяли продукт, который после многократных ректификаций и осушки СаН₂ и металлическим Na при температуре кипения имел n_D^{20} 1,4413 (1,4313 по данным [7]) и т. кип. 103,0—103,3°/749 мм (97° по данным [7] и 103°/760 мм по данным [1]). Мономер хранили в темноте и при низкой температуре в присутствии СаН₂ в сосуде, защищенном от влаги и кислорода воздуха.

3,3-Пентаметиленоксетан был синтезирован из соответствующего бромгидрина [9], полученного в результате следующих реакций:



Формилциклогексан был получен согласно Кону [10] с выходом 40%. Для получения 1,1-диметилолциклогексана была использована методика, разработанная Слободиным и Блиновой для синтеза 1,1-диметилолциклоцентана [11]; выход 75% (вместо 51% в случае применения спиртового раствора KOH [12]). Переход от гликоля к оксетану был осуществлен согласно работе Сирлеса [8]. 3,3-Пентаметиленоксетан после многократных ректификаций перегонялся на адиабатической колонке Янцена в пределах 85,0—85,5°/27 мм, n_D^{20} 1,4622₅ (т. кип. 69—70°/20 мм, n_D^{20} 1,4584 по данным [9]). Мономер хранили, как описано для 3,3-диметиленоксетана.

Подготовка и очистка растворителей, катализатора, как и применяемая для полимеризации установка, не отличались от описанных раньше [6, 8].

Характеристические вязкости определяли в вискозиметре Убеллоде с взвешенным уровнем. Измерения проводили в толуоле при $30 \pm 0,05^\circ$. Деструкцию поли-3,3-диметиленоксетана исследовали в растворе в CH_2Cl_2 .

Температуру плавления полимеров измеряли в поляризационном микроскопе с обогреваемым столиком.

Бромирование поли-3,3-диметиленоксетана. 1,68 г полимера с $[\eta] = 1,06 \text{ дL} \cdot \text{g}^{-1}$ (толуол) растворено в 68 мл CCl_4 в трехгорлой колбе, снабженной мешалкой, термометром и холодильником. С помощью медицинского шприца внесено 3,39 г брома (0,042 моля). Немедленно после смешения образуется осадок, который постепенно исчезает; температура реакции $25 \pm 0,5^\circ$. Количество прореагировавшего брома определяли йодометрически. Ход реакции представлен на рис. 1. Спустя 100 мин., реагирует 69% взятого в реакцию брома; CCl_4 и остатки Br_2 были удалены в вакууме и продукт реакции довели до постоянного веса в сушильном шкафу при $40-45^\circ$ и 1–1,5 мм. Получен продукт в виде вязкой жидкости светло-янтарного цвета. Продукт реакции, в отличие от исходного полимера, растворим в метиловом спирте, из которого осаждается водой.

Найдено, %: C 35,45; 35,25; H 4,76; 5,12; Br 42,10; 41,85.
 $\text{C}_5\text{H}_8\text{OB}_{\text{r}2}$ Вычислено, %: C 24,6; H 3,25; Br 65,6.

Выводы

1. Полимеризация бициклических оксетанов приводит к кристаллическим полимерам.

2. Получены производные поли-3,3-диметиленоксетана, изучены некоторые реакции и деструкция поли-3,3-диметиленоксетана под действием катионных реагентов.

3. Проведено сравнение кинетических данных полимеризации оксеганов, содержащих различные заместители; напряженность второго цикла не влияет заметно на способность к полимеризации бициклических оксетанов. Основное значение имеет распределение электронной плотности в молекуле мономера; наличие электрофильных заместителей понижает скорость катионной полимеризации.

Институт пластических масс,
Варшава

Институт высокомолекулярных
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
12 VI 1962

ЛИТЕРАТУРА

1. T. W. Campbell, V. S. Foldi, J. Organ. Chem., **26**, 4654, 1961.
2. C. K. Ingold, J. F. Thorpe, J. Chem. Soc., 1928, 1318.
3. J. B. Rose, J. Chem. Soc., 1956, 542.
4. I. P. Kennedy, J. Polymer Sci., **38**, 263, 1959.
5. E. Müller, Neuere Anschauungen der Organischen Chemie. Springer — Verlag, Berlin — Gottingen — Heidelberg, 1957, Teil A. V/2.
6. I. Ренцек, St. Ренцек, Конференция Польского химического общества, 2–6 июня 1962, Щецин.
7. S. Seearles, E. Lutz, J. Amer. Chem. Soc., **81**, 3674, 1959.
8. М. Легоцки, М. Маркович, И. Пенчек, С. Пенчек, Ж. прикл. химии, **34**, 640, 1961.
9. S. Seearles, R. G. Nickerson, W. K. Witsiepe, J. Organ. Chem., **24**, 1839, 1960.
10. G. A. R. Kop, J. Chem. Soc., [1], 1926, 1792.
11. Я. М. Слободин, М. В. Блинова, Ж. общ. химии, **24**, 621, 1954.
12. A. Franke, F. Sigmund, Monatsh. Chem., **46**, 61, 1925.

POLYMERIZATION OF BICYCLIC OXETHANES AND PROPERTIES
OF THE POLYMERS

S. Penczek, A. A. Vansheidt

S u m m a r y

The polymerization of spirooxethanes containing a second hydrocarbon ring and the properties of the polymers have been investigated. The studies were performed with 3,3-dimethyleneoxethane and 3,3-pentamethyleneoxethane as examples. The rate of polymerization of these monomers in the presence of boron trifluoride is commensurate with that of oxethane and is considerably higher (about 100 fold) than that of 3,3-*bis*-(chloromethyl)oxethane. These data show that the strain in the second ring does not affect the polymerization rate, the predominant role being played by the electron density distribution in the monomer molecule. Electrophilic substituents considerably lower the rate of cationic polymerization. Poly-3,3-dimethyleneoxethane readily undergoes reaction characteristic of the cyclopropane ring. It was shown that addition reactions occur with simultaneous degradation of the polymer. The degradation caused by BF_3 was also investigated. The absence of poly-3,3-dimethyleneoxethane macromolecules with unreacted oxethane rings and the degradation of the polymer in the presence of BF_3 (in the absence of monomer) is further confirmation of the oxonium mechanism of oxethane polymerization catalyzed by BF_3 . The polyethers obtained are crystalline substances with thermomechanical properties similar to those manifested in the thermomechanical curve of the highly crystalline poly-3,3-*bis*-(chloromethyl)oxethane (pentone).
