

УДК 66.095.26+678.744

РАДИАЦИОННАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ДИКЕТЕНА В ТВЕРДОМ  
И ЖИДКОМ СОСТОЯНИЯХ

*В. Д. Ушаков, А. В. Матвеева, Н. А. Словохотова,  
П. М. Хомиковский, А. Д. Абкин*

Известно, что при радиационной полимеризации в твердом состоянии таких гетероциклических соединений, как 3,3-бис-(хлорметил)оксетан,  $\beta$ -пропиолактон, дикетен и триоксан, образуются высококристаллические линейные полимеры, имеющие строение полизэфиров [1—3]. Указывалось, что эти мономеры полимеризуются под влиянием ионизирующих излучений в кристаллическом состоянии, причем полимеризация протекает в кристаллической решетке по ионному механизму. Такой механизм был предложен на том основании, что эти вещества полимеризуются в жидким состоянии только в присутствии ионных катализаторов.

Радиационная полимеризация этих соединений протекает с уменьшением выхода полимера во времени и при достижении некоторой глубины превращения практически прекращается. Этот эффект «запределивания» связывают с разрушением кристаллической решетки образующимся полимером (дикетен,  $\beta$ -пропиолактон, 3,3-бис-(хлорметил)оксетан) или, как в случае триоксана, с равновесным состоянием между полимеризацией и деструкцией, обусловленной радиолизом получаемого полимера [4]. Так, при полимеризации дикетена предельная глубина превращения при  $-78^\circ$  достигает 15 %. В наших исследованиях было показано, что при мощности дозы  $\gamma$ -излучения 62 рад/сек и  $-78^\circ$  выход полимера за 6 час. составляет 11,8 % и за 10 час. 12,5 %, а при мощности дозы 36 рад/сек выход полимера за 1, 2 и 4 часа составляет соответственно 6,5; 7,9 и 9 %.

Строение полимеров, получаемых при ионной полимеризации, так же как и в кристаллическом состоянии при облучении, указывает на то, что процесс протекает путем раскрытия гетероциклов.

Учитывая некоторые особенности строения молекулы дикетена (наличие этиленовой связи и сопряжения с неподеленной парой электронов кислородного атома гетероцикла), можно было бы ожидать для него и другого механизма полимеризации.

Недавно было сообщено [5] о получении полимера дикетена с  $\beta$ -лактонными группами при облучении его в жидким состоянии, что возможно при полимеризации по этиленовым связям. Однако условия полимеризации в сообщении не приводились. Имеется также указание на возможность радиационной сополимеризации дикетена с акрилонитрилом по этиленовым связям [3].

Нами были получены полимеры дикетена при различных температурных условиях и в присутствии растворителя (тетрагидрофурана), которые были исследованы методами ИК-спектроскопии. Результаты исследования подтверждают выводы о том, что при радиационной полимеризации ди-

дикетена в кристаллическом состоянии происходит раскрытие гетероцикла, а также дают возможность заключить о полимеризации по этиленовым связям при 0 и 25° как одного дикетена, так и в присутствии тетрагидрофурана.

### Экспериментальная часть

Для полимеризации применяли дикетен после разгонки на лабораторной вакуумной колонке при остаточном давлении 55 мм; отбирали фракцию с т. кип. 55° и перекристаллизовывали ее при температуре, близкой к температуре плавления дикетена. Тетрагидрофуран применяли после обработки металлическим натрием и переконденсации в вакууме.

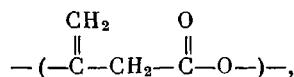
Полимеризацию осуществляли в ампулах емкостью до 10 мл. Заполнение ампул дикетеном проводили на вакуумной установке переконденсацией из градуированных мерников. В случае полимеризации в присутствии тетрагидрофурана его дозировали из отдельного мерника также на вакуумной установке. Перед переконденсацией в ампулы дикетен и тетрагидрофуран освобождали от растворенных газов трехкратным замораживанием и оттаиванием в вакууме. После заполнения ампулы термостатировали при заданной температуре в сосудах Дьюара и облучали при определенной мощности дозы на источнике γ-излучения  $\text{Co}^{60}$  активностью 18 000  $\text{г}\cdot\text{экв}$  радия. По истечении установленного времени облучения ампулы вскрывали и удаляли мономер и растворитель или отгонкой в вакууме, или, в случае полимеризации в твердом состоянии, обработкой ацетоном. Полученный полимер сушили до постоянного веса в вакууме. Выход определяли весовым путем.

Реакция полимеризации дикетена в жидком состоянии при 0 и 25° как одного, так и в присутствии тетрагидрофурана, характеризуется весьма низкой скоростью. Так, в случае полимеризации при 0° и мощности дозы 62  $\text{рад}/\text{сек}$  выход полимера за 21 час составил 3%, а при 25° — 3,28%. При полимеризации в твердой фазе при  $-78^\circ$  и мощности дозы 62  $\text{рад}/\text{сек}$  выход полимера за 10 час. был равен 12,5%.

При исследовании методами ИК-спектроскопии полимеров дикетена, полученных в твердой фазе при  $-78^\circ$  и в жидкой фазе при температурах 0 и 25°, было обнаружено большое различие в их строении.

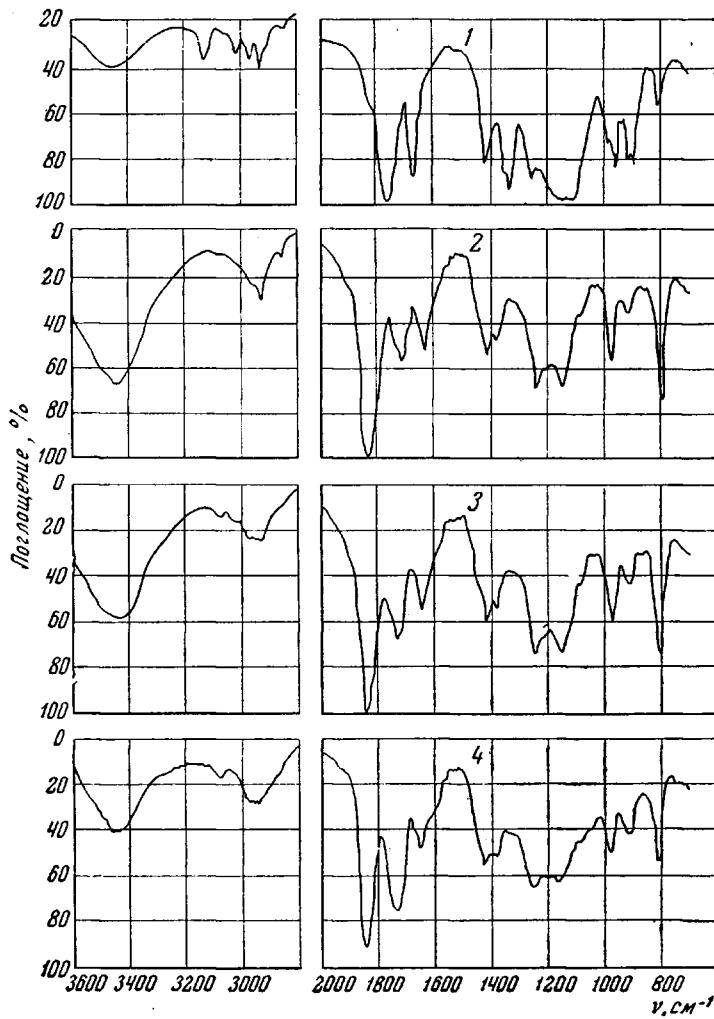
Спектры снимали на спектрометре UR-10. Для работы применяли навеску полимера 0,001 г и тщательно растирали ее с сухим бромистым калием. Из полученного тонкого порошка готовили таблетку прессованием под давлением 150  $\text{kG}/\text{см}^2$ . Готовую таблетку использовали для снятия ИК-спектра. Применение одинаковых навесок исследуемых полимеров позволило, кроме качественной характеристики полимеров, получить количественное представление об имеющихся звеньях полимерной цепи.

На ИК-спектограмме полимера дикетена, полученного полимеризацией в твердом состоянии при  $-78^\circ$ , четко выделяются полосы с частотой поглощения 1770 и  $1680 \text{ см}^{-1}$  (см. рисунок, кривая 1). Эти частоты позволяют заключить, что полимеризация дикетена в твердой фазе протекает в основном с образованием полиэфира



так как максимум  $1770 \text{ см}^{-1}$  относится к карбонилу в эфирной группе, а  $1680 \text{ см}^{-1}$  — к группе  $\text{C}=\text{CH}_2$ , соседней с эфирной группировкой [6, 7]. Дополнительным доказательством наличия таких групп в полимере является наблюдающаяся в его спектре полоса  $3130 \text{ см}^{-1}$ , которая относится к валентным колебаниям СН в этих группах [7]. Таким образом, полученные результаты подтверждают полиэфирную природу образующихся полимеров. Наличие таких звеньев в полимере обусловлено тем, что полимеризация протекает с раскрытием цикла.

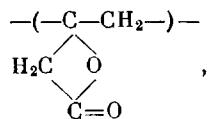
Полимер, полученный полимеризацией дикетена в жидком состоянии или в растворе в тетрагидрофуране при 0°, характеризуется присутствием



ИК-спектры полимеров дикетена:

1 — полимер получен при полимеризации в кристаллическом состоянии при  $-78^{\circ}$ ; 2 — полимер получен при полимеризации в жидком состоянии при  $0^{\circ}$ , 3 — то же, но при  $25^{\circ}$ ; 4 — полимер получен при полимеризации в тетрагидрофуране (молярное отношение 1 : 1) при  $0^{\circ}$

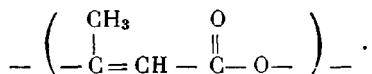
звеньев с  $\beta$ -лактонными группами



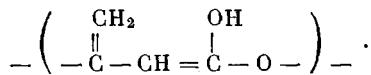
на что указывает очень сильная полоса с частотой поглощения  $1840 \text{ см}^{-1}$  (кривые 2—4), относящаяся к карбонильной группе в кольце. Полосы с частотами  $1770$  и  $1680 \text{ см}^{-1}$ , характерные для полимера твердофазной полимеризации, не проявляются.

В области  $1730$ — $1720 \text{ см}^{-1}$  наблюдается широкая полоса с двумя максимумами. Максимум  $1730 \text{ см}^{-1}$  может быть отнесен к колебанию карбонила в эфирной группе, смещенному за счет сопряжения с непредельной связью в цепи. Такую связь можно представить в случае образования

эфирных групп, имеющих строение



Колебанию связи  $\text{C}=\text{C}$  в этом звене, частота которого понижена под влиянием сопряжения с карбоксильной группой, отвечает максимум полосы  $1650 \text{ см}^{-1}$ . Максимум  $1720 \text{ см}^{-1}$ , очевидно, связан с колебанием карбонила в такой группе, смещенным в длинноволновую область вследствие водородной связи с гидроксилом звеньев такого строения

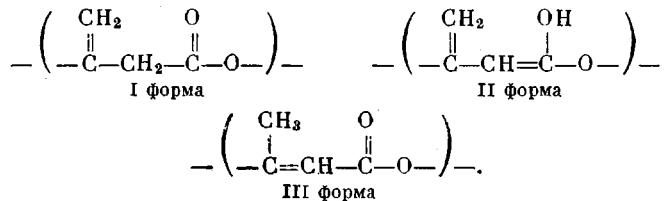


Полосу с максимумом в области  $1640 \text{ см}^{-1}$  можно отнести к валентным колебаниям связи  $\text{C}=\text{C}$  в сопряженной системе двух двойных связей в этом звене. Как известно [7], при таком сопряжении происходит расщепление поглощения на две полосы. Вторая, менее интенсивная компонента указанного расщепления проявляется в виде плеча в области  $1600 \text{ см}^{-1}$ .

Подтверждением того, что эти полосы можно отнести к валентным колебаниям двойных связей в указанных формах звеньев полимера, является изменение их относительной интенсивности в спектрах полимеров, полученных в разных условиях и отличающихся различным относительным содержанием этих форм. Кроме того, на присутствие метильной группы указывает также полоса поглощения в области  $1380 \text{ см}^{-1}$ , которая относится к деформационным колебаниям этой группы [7].

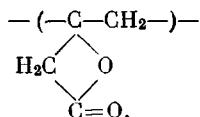
### Обсуждение результатов

Приведенные результаты позволяют сделать заключение о том, что полимер, полученный в результате раскрытия цикла при радиационной полимеризации дикетена, может состоять из звеньев в следующих таутомерных формах:



В ИК-спектрах полимеров полосы поглощения, характеризующие форму I ( $3130, 1770$  и  $1680 \text{ см}^{-1}$ ), четко проявляются только для полимеров, полученных при полимеризации дикетена в кристаллическом состоянии при  $-78^\circ$ . Основная масса полимера, полученного в этих условиях, отвечает форме I. О небольшой примеси енольной формы II в этом полимере можно судить по имеющейся в его спектре полосе поглощения группы  $\text{OH}$  в области  $3500-3400 \text{ см}^{-1}$  (рисунок, кривая I).

В случае радиационной полимеризации одного дикетена в жидкой фазе, а также при полимеризации его в присутствии тетрагидрофурана при  $0^\circ$  основным продуктом является полимер с  $\beta$ -лактонными группами (кривые 2—4):

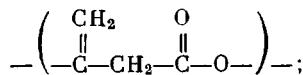


Форма I при полимеризации в этих условиях практически не образуется, так как характерные для нее полосы поглощения в ИК-спектрах этих полимеров отсутствуют. Но наряду с  $\beta$ -лактонной формой в этом случае образуется полимер со звеньями II и III форм в различных соотношениях между ними в зависимости от условий полимеризации. Наибольшее количество енольной формы II образуется при полимеризации одного дикетена при  $0^\circ$ . Это следует из того, что в спектре полученного в этих условиях полимера наблюдается наиболее интенсивная полоса в области  $3500-3400 \text{ см}^{-1}$ , относящаяся к гидроксильной группе, по сравнению с интенсивностью этой полосы в спектрах остальных полимеров. Компоненты дублета  $1730$  и  $1720 \text{ см}^{-1}$ , соответствующие карбонильным группам формы III, не связанным и связанным водородными связями с гидроксилами енольной формы, имеют в этом случае одинаковую интенсивность; во всех других случаях интенсивность первой компоненты больше, чем второй (кривая 2). Повышение температуры полимеризации одного дикетена до  $25^\circ$  приводит к увеличению относительного количества формы III (кривая 3) по сравнению с формой II, так как в спектре такого полимера интенсивность полосы  $\text{OH}$  понижается, а интенсивность компоненты дублета  $1730 \text{ см}^{-1}$  увеличивается по сравнению с  $1720 \text{ см}^{-1}$ . В этом случае также увеличивается интенсивность компоненты  $1650 \text{ см}^{-1}$  второго дублета, отвечающей колебанию  $\text{C}=\text{C}$  в форме III, по сравнению с компонентой  $1640 \text{ см}^{-1}$ .

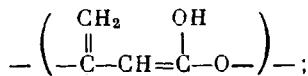
При проведении полимеризации дикетена при  $0^\circ$  в присутствии тетрагидрофурана уменьшается относительное количество  $\beta$ -лактонной формы по сравнению с полимерами, полученными при полимеризации одного дикетена при  $0^\circ$ , так как соответствующая этой форме характерная полоса  $1840 \text{ см}^{-1}$  хотя и остается более интенсивной, чем полосы поглощения в области  $1730-1720 \text{ см}^{-1}$ , отвечающие формам II и III, но разница в их интенсивностях уменьшается (кривая 4). В этом случае енольной формы получается меньше, а формы III больше, чем при полимеризации одного дикетена. Об этом также можно судить по более низкой интенсивности полосы  $\text{OH}$  и более высокой интенсивности полосы  $\text{C=O}$  в области  $1730 \text{ см}^{-1}$  и, кроме того, по заметно большей интенсивности полосы  $1650 \text{ см}^{-1}$  по сравнению с полосой  $1640 \text{ см}^{-1}$ .

### Выводы

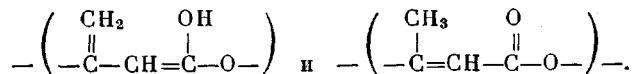
1. Радиационная полимеризация дикетена в кристаллическом состоянии протекает с образованием линейных полимеров. Основное количество полимера имеет строение полиэфира со звеньями



наряду с этим имеется некоторое количество полимера в таутомерной форме со звеньями



2. Радиационная полимеризация дикетена в жидком состоянии или в растворе (в тетрагидрофуране) при  $0$  и  $25^\circ$  протекает в основном с образованием полимера с  $\beta$ -лактонными группами. Кроме того, в процессе полимеризации происходит также раскрытие цикла и образование звеньев, имеющих строение:



## ЛИТЕРАТУРА

1. K. Hayashi, S. Okamura, *Makromolek. Chem.*, **47**, 230, 1961.
  2. С. Окамура, К. Хаяши, К. Мори, М. Ота, *Химия и технол. полимеров*, 1963, № 1, 107; *Материалы симпозиума в Токио*, 1961.
  3. S. Okamura, K. Hayashi, K. Kitaniishi, *J. Polymer. Sci.*, **58**, 925, 1962.
  4. M. Magat, *Polymer*, **3**, 449, 1962.
  5. S. Okamura, *Chimia*, **1**, 9, 1963.
  6. H. T. Davison, G. R. Ratnes, *J. Chem. Soc.*, 1953, 2607.
  7. Л. Беллами, *Инфракрасные спектры сложных молекул*, Изд. ин. лит., 1963.
- 

## RADIATION POLYMERIZATION OF DIKETENE IN THE SOLID AND LIQUID STATES

*V. D. Ushakov, A. V. Matveeva, N. A. Slovokhotova,  
P. M. Khomikovskii, A. D. Abkin*

### Summary

The structure of polymers of diketene formed by the  $\gamma$ -ray induced bulk polymerization at  $-78.0$  and  $25^\circ$  and doses up to 70 rad/sec and also in tetrahydofuran colution at  $0^\circ$  has been investigated by IR spectroscopy. It has been shown that the radiation polymerization of diketene in the crystalline state at  $-78^\circ$  proceeds with the formation of linear polymers. Besides the basic units with the structure of a poly-

ester  $\left( \begin{array}{c} \text{CH}_2 & \text{O} \\ || & || \\ -\text{C}-\text{CH}_2-\text{C}-\text{O}- \end{array} \right)_n$  these polymers contain also a certain amount of units of the tautomeric form  $\left( \begin{array}{c} \text{CH}_2 & \text{OH} \\ || & | \\ -\text{C}-\text{CH}=\text{C}-\text{O}- \end{array} \right)_n$ . The radiation polymerization of diketene in the liquid state or in solution proceeds mainly with the formation of a polymer containing  $\beta$ -lactone  $\left( \begin{array}{c} \text{CH}_2 \\ || \\ -\text{C}-\text{CH}_2- \end{array} \right)_n$  groupings. Moreover ring opening occurs



in the polymerization process with the formation of units with the structure

