

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том VIII

СОЕДИНЕНИЯ

1966

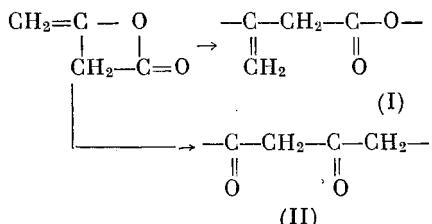
№ 11

УДК 66.095.26 + 678.744

ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ДИКЕТЕНА В ТВЕРДОЙ
И ЖИДКОЙ ФАЗАХ, ИНИЦИИРОВАННАЯ МАГНИЕМ

*Э. С. Шульгина, В. П. Зубов, В. А. Кабанов,
В. А. Каргин*

Известно [1], что направление некоторых органических реакций зависит от фазового состояния реагентов. Настоящее исследование посвящено влиянию фазового состояния мономера на направление реакции полимеризации. Объектами для такого исследования могут быть мономеры, при полимеризации которых могут быть получены, в зависимости от условий реакции, макромолекулы различного строения. К их числу относится, в частности, дикетен (ДК), способный полимеризоваться с раскрытием цикла с образованием сложного полиэфира (ПЭ) [2, 3] (I) или полидикетона (ПДК) (II) [4].



Очистка мономера. Промышленный дикетен, стабилизованный сульфатом цинка, подвергали фракционной перегонке (отбирали фракцию с т. кип. 125–127°), очищали вымораживанием при –12–16° и, наконец, перегоняли в вакууме. Мономер содержал не менее 99,8% ДК (определяли по величине показателя преломления (n_s^{20}) 1,4382–1,4384 [5]). Высокая чистота мономера была подтверждена отсутствием посторонних пиков на его хроматограмме, а также термографически по кривой замерзания (т. пл.–6,5°).

Магний металлический, используемый в качестве возбудителя в порошке, марки «реактивный», специальной очистке не подвергали.

Результаты и их обсуждение

Полимеризация в системах, полученных при совместном замораживании ДК с магнием. Для совместной конденсации паров мономера и возбудителя использована установка, аналогичная описанной в работах [6]. При постепенном размораживании слоя конденсата на поверхности, на которую велась конденсация, оставался твердый полимерный продукт, выход которого обычно не превышал 20%. Элементарный состав продукта, полученного в одном из опытов после удаления Mg обработкой 2%-ной HCl:

Найдено, %: C 56,9; H 4,9; зола 2,91
 $\text{C}_4\text{H}_9\text{O}_2$. Вычислено, %: C 57,1; H 4,8

ИК-спектры продуктов полимеризации указывают на присутствие в них как β -дикетонных, так и сложноэфирных звеньев. Спектры снимали на приборе ИКС-14, запрессовывая образцы исследуемого вещества в таблетки из КВр. Спектр полимера, полученного в одном из типичных опытов, приведен на рис. 1 (кривая 3). Для сравнения на этом же рисунке приведены спектры (ПЭ) (кривая 1) и ПДК (кривая 2). Стрелками отмечены характеристические полосы сложноэфирных (1740 и 1150 см^{-1}) и β -дикетонных (1600 см^{-1}) звеньев. По оптическим плотностям этих полос было определено содержание звеньев того и другого типа в полимерах. Предварительно на смесях ПЭ и ПДК были получены градиуровочные зависимости оптических плотностей указанных выше полос от состава смеси.

Рентгенограммы полимеров содержат наряду с интенсивным аморфным гало рефлексы, указывающие на некоторую кристалличность образцов (рис. 2, а).

В табл. 1 представлены результаты некоторых из проведенных опытов. При продолжительной экстракции кипящим бензolem навески одного из полимеров (содержание сложноэфирных и β -дикетонных звеньев 32 и 68%) в раствор переходит $\sim 25\%$ вещества с характеристической вязкостью в *m*-крезоле 0,09, ИК-спектр которого (рис. 1, кривая 4) практически совпадает со спектром ПЭ. Рентгенограмма полимера указывает на его высокую кристалличность, содержит все рефлексы, присутствующие на рентгенограмме исходного продукта до экстракции (рис. 2, б), и совпадает с рентгенограммой модельного ПЭ (рис. 2, в). Температура плавления (87 — 89°) также соответствует ПЭ.

ИК-спектр вещества, остающегося в остатке после экстракции, совпадает с ИК-спектром ПДК. Продукт аморфен и не размягчается до 250° , что соответствует свойствам ПДК. Характеристическая вязкость в *m*-крезоле 0,04. Определенное спектроскопически содержание сложноэфирных и β -дикетонных звеньев в исследуемом продукте совпадает в пределах точности эксперимента с содержанием в нем фракций ПЭ и ПДК. При обработке другого образца полимера метанолом (содержание сложноэфирных и β -дикетонных звеньев по ИК-спектрам 70 и 30%) в раствор переходит 62% полимера со структурой ПДК. Остаток после экстракции является практически чистым ПЭ.

Таким образом, продукты полимеризации дикетена, образующиеся при

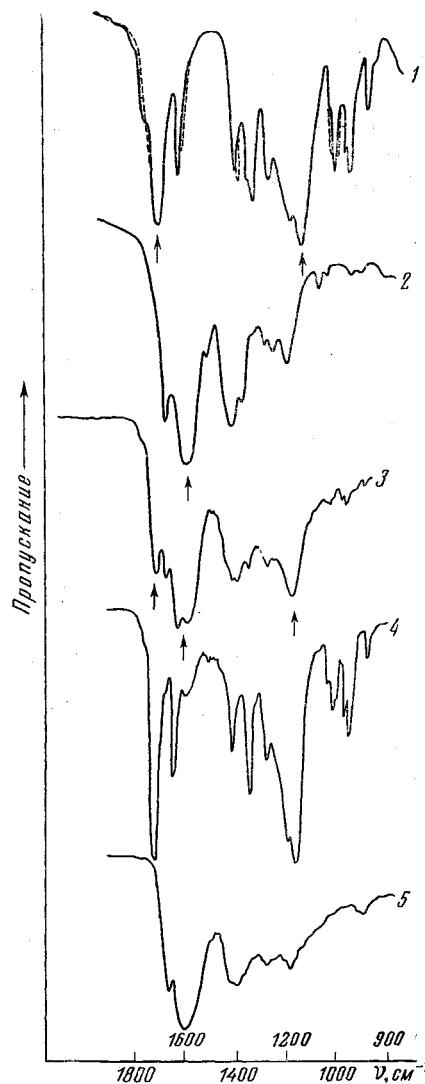


Рис. 1. ИК-спектры продуктов полимеризации ДК:

1 — спектр полиэфира, полученного с катализатором $HgCl_2$ [2] (сплошная линия) и радиационной полимеризацией [3] (пунктирная линия); 2 — спектр полидикетона, полученного с катализатором $BF_3 \cdot (C_2H_5)_2O$ [4]; 3 — полимер, полученный при медленном размораживании слоя конденсата паров ДК и Mg ; 4 — фракция, экстрагируемая бензолом; 5 — фракция, экстрагируемая метанолом

медленном нагревании и плавлении твердого слоя, полученного совместной конденсацией паров мономера и магния на охлажденную поверхность, являются смесью полизэфира и поли- β -дикетона.

Для выяснения причин образования смеси полимеров была поставлена серия опытов. В них варьировалась температура поверхности, на которую велась конденсация, температура и время последующего выдерживания слоя конденсата. Во всех случаях после окончания опыта слой конденсата охлаждали до температуры жидкого азота, а затем смесь быстро разлагали избытком воды, подкисленной HCl. Кроме нерастворимых в воде полимеров, образовались водорастворимые олигомеры, которые не исследовались (табл. 2).

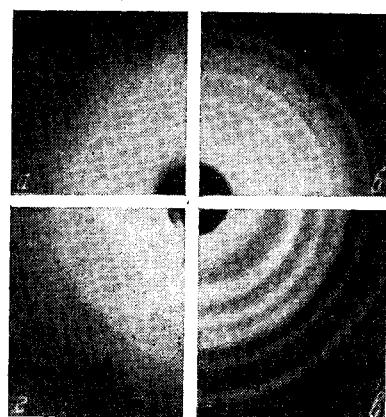


Рис. 2. Рентгенограммы полимеров ДК:

a — продукт, полученный при медленном размораживании молекулярной смеси ДК с Mg после обработки 2%-ной HCl; *b* — фракция, экстрагируемая бензолом; *c* — полизэфир; *d* — поли- β -дикетон

изучаются частоты, характерные для β -дикетоновых звеньев. Длительное выдерживание слоя при -78° не приводит к возрастанию выхода твердого

Таблица 1

Полимеризация ДК в замороженных смесях с Mg при медленном размораживании слоя конденсата

Количество возгонянного вещества, г	ДК	Mg	Соотношение ДК : Mg (по весу)	Количество образовавшегося полимера		Состав* полимерного продукта по ИК-спектрам, %	
				г	%	Э	ДК
0,0860	0,0063	100:7	0,0060	6,8	15	85	
0,1004	0,0072	100:7	0,0051	15,0	19	81	
0,1783	0,0037	100:2	0,0285	16,0	0	100	
0,1189	0,024	100:2	0,0052	5,0	37	63	

* В этой и других таблицах Э — звенья сложного эфира, ДК — звенья β -дикетона.

продукта, т. е. его образование происходит лишь в момент конденсации паров. Если быстро нагреть слой конденсата выше температуры плавления ДК (-6°), то единственным продуктом полимеризации является ПДК. Если же поддерживать температуру слоя несколько ниже температуры плавления ДК (-8°), то полимеризация идет в кристаллическом мономере и продуктом реакции является кристаллизующийся полимер с преобладанием сложноэфирных звеньев. Наличие некоторого количества дикетоновых звеньев в этом полимере, по-видимому, объясняется реакцией, происходящей, как уже указывалось выше, в момент конденсации.

Таблица 2

Полимеризация ДК в замороженных смесях с Mg при фиксированной температуре полимеризации

Температура конденсации, °C	Соотношение ДК : Mg (по весу)	Температура полимеризации, °C	Время выдерживания, часы	Количество образовавшегося полимера		Состав полимера по ИК-спектрам, %	
				г	%	Э	ДК
-196	100: 2	-196	1,0	Следы	--	--	-
-196	100: 2	-78	0,3	То же	--	--	-
-78	100: 5	-78	0,3	0,0107	6,5	0	100
-78	100: 2	-78	1,0	0,0062	5,7	0	100
-196	100: 5	-2--5	0,3	0,0270	20	0	100
-78	100: 2	-2--5	0,3	0,0285	16	0	100
-196	100: 2	-8	0,5	Следы	--	--	-
-196	100: 2	-8	2,5	0,0024	1	95	5
-78	100: 2	-8	0,2	0,0078	4,5	Следы	100
-78	100: 3	-8	2,0	0,0182	11,5	78	22
-78	100: 4	-8	4,0	0,0076	7,5	85	15
-78	100: 5	-8	4,0	0,0013	8	93	7

Таким образом, полимеризация дикетена в жидком и в кристаллическом состояниях на 1,2—2° ниже температуры плавления, в обоих случаях инициируемая продуктом взаимодействия мономера с магнием, приводит к получению полимеров совершенно различного строения. В первом случае образуется ПДК, во втором ПЭ. При медленном нагревании слоя конденсата, когда реакционная смесь в течение длительного времени проводится через весь температурный интервал от -196° до плавления мономера, образуется смесь ПЭ и ПДК.

Металлические Zn и Cd при совместной конденсации их паров ДК не вызывали полимеризации ДК.

Полимеризация ДК в присутствии магния при вибрационном диспергировании. Вибрационное диспергирование смеси ДК и Mg осуществляли в установке, аналогичной ранее описанной [7], в реакционных ампулах из толстостенного стекла, наполненных стеклянными шарами. После окончания опытов содержание ампул обрабатывали избытком 2%-ной HCl, выпавший полимер выделяли и переосаждали из раствора в диметилформамиде абсолютным эфиром.

В предварительных опытах было обнаружено, что если конденсировать ДК в реакционную ампулу, куда был заранее помещен магний, и ампулу сразу отпаять, то при температуре ниже 0° полимеризации ДК практически

Таблица 3

Полимеризация ДК магнием при вибрационном диспергировании

(весовое соотношение ДК : Mg = 100 : 2)

Условия приготовления реакционной смеси	Температура, °C	Время полимеризации, часы	Выход, %	[η]	Состав полимера по ИК-спектрам, %	
					Э	ДК
Смешение ДК и Mg в вакууме	-14	15	0,5	--	--	--
	-14	30	0,5	--	--	--
	-2--5	15	1,0	--	--	--
	-2--5	30	2,0	--	--	--
ДК и Mg подвергнуты многократному вымораживанию в вакууме после смешения	-14	30	5,6	0,03	49	51
	-14	30	7,5	--	55	45
	-14	50	6,5	--	50	50
	-2--5	50	7,0	0,04	0	100
	20	50	7,0	0,04	0	100
	20	300	20	0,045	0	100

ски не происходит. При длительном выдерживании и многократном вымограживании ДК в контакте с Mg в вакууме наблюдается выделение газа, реакционная смесь слегка желтеет и образование полимера происходит при вибрационном диспергировании в среде как жидкого, так и твердого ДК. В жидкой фазе полимеризация идет и без вибрационного диспергирования. В дальнейшем стандартная методика подготовки образцов включала предварительное многократное вымограживание в вакууме смеси ДК с магнием. (Количество Mg составляло $\sim 2\%$ по весу.) Полимеризацию жидкого ДК проводили при температурах -2 — -5 и 20° . Полимеризацию ДК в твердом состоянии проводили при -44° (табл. 3).

При полимеризации жидкого ДК при -2 — -5° образуется ПДК, при полимеризации твердого дикетена при -14° — полимер, содержащий наряду

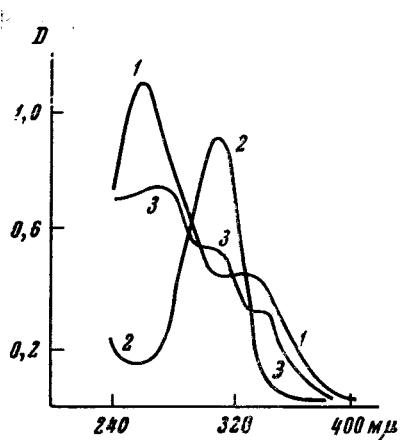


Рис. 3. УФ-спектры полимеров ДК:
1 — поли- β -дикетон; 2 — полиэфир; 3 — продукт, полученный при вибрационном диспергировании твердого ДК с Mg

ния полимера равна 70 — 71° , хотя чистый ПДК не размягчается вплоть до температуры разложения ($\sim 250^\circ$), а температура плавления ПЭ равна 87 — 89° .

Таким образом, полученный продукт является сополимером, содержащим как сложноэфирные, так и β -дикетонные звенья.

Природа активных центров полимеризации ДК магнием. Для выяснения причин образования полимеров различного химического строения при полимеризации ДК магнием в жидкой и твердой фазах, было необходимо исследовать природу активных центров полимеризации, образующихся при реакции ДК и Mg. При смешении в вакууме жидкого ДК с Mg ДК желтеет, Mg постепенно «растворяется» с выделением водорода. Выделение газа происходит также при полимеризации ДК. Поэтому запаянные ампулы, в которых проводилась реакция, после длительного выдерживания часто взрывались. В ДК удается растворить до 2% Mg. Так как с Mg не реагировали заранее приготовленные полимеры ДК, то следует сделать вывод, что водород выделяется в процессе полимеризации. Выделение водорода было обнаружено и при твердофазной реакции ДК и Mg в слое конденсата их паров. ИК-спектры веществ, образующихся как в жидкой, так и в твердой фазе, выделенных испарением в вакууме избытка непрореагировавшего ДК, идентичны (рис. 4, кривые 1 и 2) и содержат сильные полосы 1590 , 1500 , 1450 и 1390 см^{-1} (отмеченные на рисунке стрелками), относимые к поглощению β -дикетонных групп, связанных хелатной связью с Mg [8] и присутствующие, например, в спектре ацетилацетоната Mg (рис. 4, кривая 3). Таким образом, выделен-

ные олигомеры, которые вызывают дальнейшую полимеризацию ДК, оказались магнийсодержащими хелатами. Для выяснения вопроса о природе первичных активных частиц пары ДК и Mg конденсировали на пластинку из КBr, охлажденную до температуры жидкого азота, и исследовали ИК-спектры слоя конденсата (рис. 4). В спектрах конденсата паров с ДК и Mg (кривая 5) паряду с полосами поглощения, отвечающими чистому мономеру (кривая 4), появляются полосы 1590, 1500, 1450 и 1390 см^{-1} , совпадающие с полосами в спектрах исследованных ранее олигомеров (кривые 1 и 2). При нагревании слоя уменьшаются интенсивности пиков мономера и возрастают интенсивности полос, отвечающих продукту взаимодействия ДК и Mg. При быстром нагревании до температуры выше температуры плавления ДК, когда происходит быстрая полимеризация с образованием ПДК, пики мономера исчезают совсем и остаются лишь полосы, соответствующие хелатной связи, интенсивность которых еще больше возрастает (кривая 6, рис. 4).

В ИК-спектрах продуктов, образующихся при совместной конденсации паров, в ИК-спектрах продуктов жидкофазной полимеризации обнаруживаются полосы поглощения β -дикетонных групп, связанных хелатной связью с Mg, и отсутствуют полосы свободных β -дикетонных групп (например, 1600 см^{-1}) [4]. Последние можно наблюдать только после удаления связанного Mg обработкой HCl (кривая 7, рис. 4). Отсюда можно было сделать предположение, что присутствие металлического Mg в зоне реакции играет существенную роль не только для инициирования, но и для роста цепей.

При полимеризации ДК в жидкой фазе в присутствии различных количеств Mg, а также его солей и комплексов, не способных к образованию новых хелатных связей, уменьшение количества Mg в системе или использование в качестве возбудителя, вместо металлического Mg, его ацетата и ацетилацетоната приводит к понижению выходов полимерных продуктов и к появлению сложно-эфирных звеньев в полимере (табл. 4).

Механизм полимеризации ДК магнием. На основании полученных данных можно предположить следующий механизм иницииро-

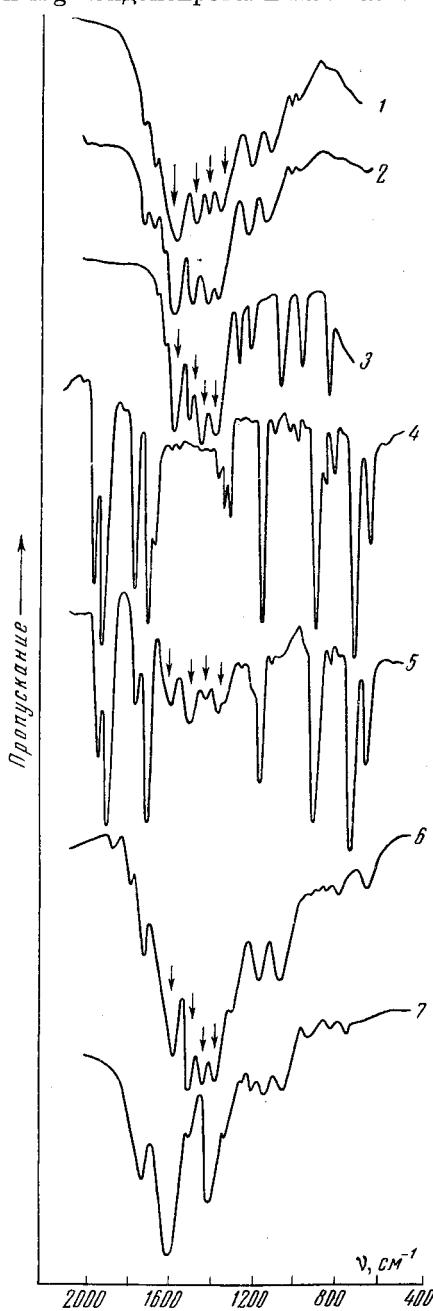
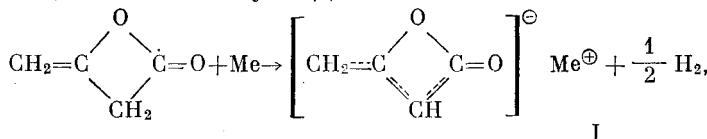


Рис. 4. ИК-спектры продуктов взаимодействия ДК и Mg и модельных соединений:

- 1 — продукт, полученный в жидкой фазе;
- 2 — продукт, образующийся в твердой фазе;
- 3 — ацетилацетонат Mg;
- 4 — замороженный ДК при -196° ;
- 5 — конденсат паров ДК Mg;
- 6 — слой конденсата после быстрого нагревания выше температуры плавления ДК;
- 7 — продукт реакции после обработки HCl

вания и роста цепей при полимеризации ДК магнием. Первым актом является взаимодействие молекулы ДК с атомом магния по схеме:



где Me — эквивалент магния.

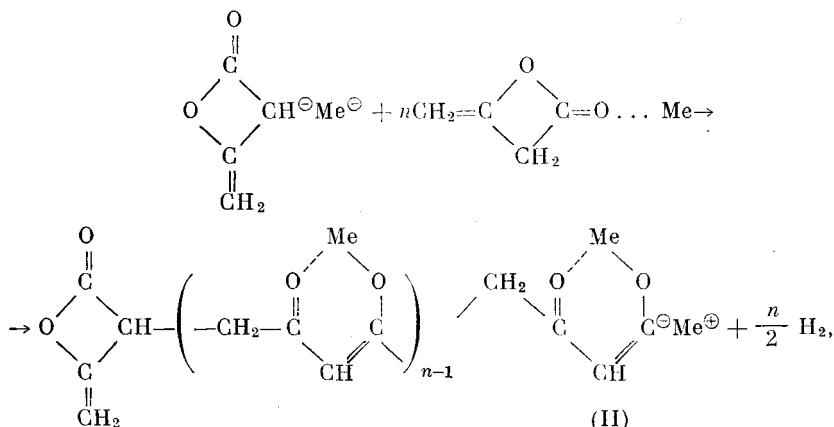
Такая реакция возможна благодаря слабо кислым свойствам ДК [9]. Неактивность Zn и Cd в качестве возбудителей полимеризации [1] можно объяснить их неспособностью вытеснить водород из ДК, так как в ряду

Таблица 4

Полимеризация ДК в присутствии разных количеств металлического Mg и солей магния

* Система макрогетерогенна. ** Магний коллоидно «растворен» в диктени.

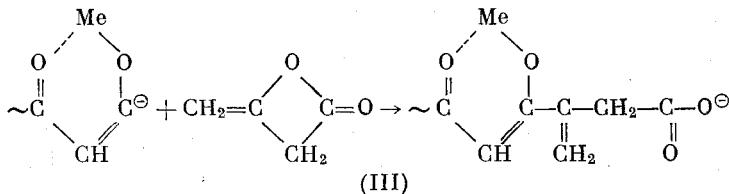
напрежений эти металлы стоят правее Mg. Следующим актом является последовательное присоединение молекул ДК к образовавшемуся аниону с участием атомов Mg. Вновь образовавшийся анион II стабилизируется хелатно связанным магнием:



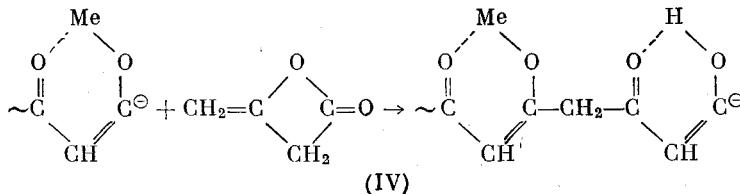
Подобные олигомеры, по-видимому, и обнаруживаются в ИК-спектрах застеклованных молекулярных смесей и продуктов взаимодействия ДК с Mg в жидкой фазе. Анион II может вызывать дальнейший рост цепей при полимеризации ДК в жидкой и твердой фазах.

Присоединение молекул ДК к активным центрам может, в принципе, идти в двух направлениях.

Первый путь, когда отрицательный заряд локализуется на конечном атоме кислорода, приводит к образованию сложноэфирных звеньев:



Второй путь:



Такой тип присоединения, когда отрицательный заряд локализуется на атоме углерода, соответствует образованию β -дикетонных звеньев. Анион IV несколько стабилизирован водородной связью, однако в значительно меньшей степени, чем при возникновении хелатной связи с магнием.

При полимеризации ДК к жидкой фазе в присутствии малых количеств металлического магния или солей магния существует вероятность как первого, так и второго типа присоединения. В соответствии с этим образуются сополимеры, макромолекулы которых состоят из звеньев сложного эфира и β -дикетона. Избыток металлического магния в реакционной среде способствует образованию ПДК благодаря участию нейтрального Mg в элементарном акте роста цепей и стабилизации образующихся анионов.

Так как геометрические параметры кристаллической решетки ДК находятся в известном соответствии с параметрами макромолекул ПЭ [10, 11], то при твердофазной полимеризации для образования макромолекул ПЭ требуется относительно небольшое изменение положений молекул в узлах решетки мономера, т. е. напряжения, возникающие при росте цепей, невелики, и поэтому создаются условия образования макромолекул ПЭ по схеме III. Избыток металлического магния, изолированный от областей элементарных актов роста цепей, так как он «выдавлен» на края и в дефекты решетки, исключает возможность акта роста полимерных цепей по схеме IV. Возникновение цепей ПДК должно приводить к разрушению решетки, что оказывается энергетически менее выгодным. В полимере всегда обнаруживается небольшое количество β -дикетонных звеньев [1] за счет инициирующего олигомерного аниона II в виде концевых групп в молекулах ПЭ.

При быстром нагревании замороженной смеси ДК и Mg выше температуры плавления ДК образуется система, содержащая инициирующие олигомерные анионы II, высокодиспергированный непрореагировавший магний нулевой валентности и избыток мономера, т. е. создаются условия для полимеризации ДК по схеме IV с образованием чистого ПДК.

При вибрационной полимеризации в твердой фазе непрерывно происходит разрушение и восстановление кристаллической решетки дикетена. Рост полимерных цепей в этом случае происходит и на поверхности, и в объеме сильно дефектных кристаллов. Особенностью метода вибрационной полимеризации является, видимо, невозможность полной «изоляции» избытка металлического магния от областей, где осуществляется элементарный акт роста макромолекул. Кроме того, при прорастании цепей в дефектной решетке ДК из-за повреждений кристаллической структуры воз-

можны «ошибки» в цепи макромолекул полимера: элементарный акт роста также осуществляется по схеме III. С этим связано образование сополимеров.

Выводы

1. Исследована полимеризация твердого и жидкого дикетена в присутствии одного и того же возбудителя (металлического магния) методами совместной конденсации паров мономера и возбудителя и вибрационного диспергирования возбудителя в среде мономера.

2. Показано, что при полимеризации жидкого и твердого дикетена получаются продукты различного химического строения. В первом случае образуется поли- β -дикетен, а во втором — либо сложный полиэфир, либо сополимер со значительным содержанием сложноэфирных звеньев.

3. Исследован механизм инициирования и роста цепей при полимеризации дикетена магнием. Показано, что при взаимодействии дикетена с Mg выделяется водород и образуются магнийсодержащие олигомеры со структурой хелатов, которые являются активными центрами полимеризации как жидкого, так и твердого дикетена.

4. Предложен механизм роста цепей полидикетена в жидкой и в твердой фазах с образованием макромолекул различного химического строения.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступила в редакцию
1 IX 1965

ЛИТЕРАТУРА

1. L. Sluyterman, H. Veenendaal, Recueil trav. chim., 71, 137, 277, 1952; R. Lemmon, P. Gordon, M. Parsons, F. Mazetti, J. Amer. Chem. Soc., 80, 2730, 1958; R. Collin, J. Amer. Chem. Soc., 79, 6086, 1957; F. Stacey, J. Sauer, B. McKusick, J. Amer. Chem. Soc., 81, 987, 1959.
2. J. Furukawa, J. Saegusa, M. Mise, A. Kawasaki, Makromolek. Chem., 39, 324, 1960.
3. K. Hayashi, S. Okamura, Makromolek. Chem., 47, 230, 1961.
4. R. Oda, S. Minemiya, M. Okuno, Makromolek. Chem., 43, 149, 1961.
5. M. C. DINABURG, B. A. ПАРАЙ-КОШИЦ, Ж. прикл. химии, 28, 548, 1955.
6. B. A. Каргин, В. А. Кабанов, В. П. Зубов, Высокомолек. соед., 1, 265, 1959; B. A. Каргин, В. А. Кабанов, В. П. Зубов, М. П. Паписов, Высокомолек. соед., 3, 426, 1961.
7. B. A. Каргин, Н. А. Платэ, J. Polymer Sci., C4, 1027, 1964; B. A. Каргин, Н. А. Платэ, Ван-Цуэ-Чжу, Докл. АН СССР, 142, 1312, 1962.
8. Современная химия координационных соединений, под ред. Дж. Льюиса и Г. Уилькинса. Изд. иностран. лит., 1963.
9. A. Wasserman, J. Chem. Soc., 1948, 1323.
10. L. Katz, W. Lipscomb, Acta Crystallogr., 5, 313, 1952; J. Kay, L. Katz, Acta Crystallogr., 11, 897, 1958.
11. S. Okamura, K. Hayashi, J. Kitanishi, J. Polymer Sci., 58, 925, 1962.

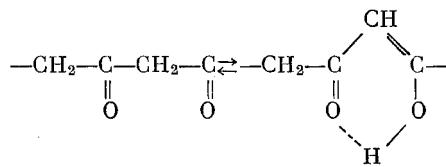
POLYMERIZATION OF DIKETENE IN SOLID AND IN LIQUID PHASE INITIATED BY MAGNESIUM

E. S. Shulgina, V. P. Zubov, V. A. Kabanov, V. A. Kargin

Summary

It has been studied polymerization of diketene (DK) in liquid and solid state initiated by metallic magnesium. Polymerization of DK above melting point results in poly- β -diketone (PDK). Polymerization of DK below melting point gives either polyester (at using method of joined condensation of DK and Mg vapours) or copolymer with considerable (~ 50%) content of ester units (at using method of vibrational desintegration

of Mg in monomer medium. It has been studied mechanism of DK polymerization with Mg. Initiation is accompanied by evolution of hydrogen atom from DK molecule with formation of «living» oligomer containing chelated Mg and causing polymerization of liquid and solid DK. Chain growth can proceed giving β -diketone



as well as ester $\begin{array}{c} \text{C}-\text{CH}_2-\text{C}-\text{O}- \\ || \qquad || \\ \text{CH}_2 \qquad \text{O} \end{array}$ units. Liquid phase polymerization with excess

of metallic Mg in the reaction zone results in selection of β -diketone units because of Mg participation in propagation act with chelate structures formation. At polymerization of crystalline DK the correspondence of geometrical parameters of the monomer lattice to the ones of polyester chains and separation of excess of metallic magnesium from the reaction zone results in selection of ester units in growing macromolecules.