

На рис. 6 приведена зависимость указанных выше отношений от длительности сополимеризации. По мере полимеризации относительное количество привитого полистирола в смеси сначала увеличивается, достигая через ~180 мин. 43—45%, а затем, пройдя через максимум, постепенно уменьшается, достигая к 360 мин. ~40% (кривая 1). Относительное содержание в смеси гомополимера непрерывно уменьшается от ~5 до 2,5%, в интервале от 120 до 360 мин. (кривая 2).

Таким образом, на основании полученных данных, видно, что в выбранных условиях процесс образования привитого полистирола протекает значительно интенсивнее, чем гомополимеризация мономера, поглощенного пленкой.

Методика проведения настоящего исследования практически не отличается от описанной нами ранее [1, 2], за исключением того, что настоящую работу выполняли в основном на пленках пемосоров.

Выводы

1. Изучен процесс набухания пленок полиэтилентерефталата и поликапроамида, а также пемосоров на их основе в винильных мономерах.
2. Показано, что набухаемость пемосоров значительно выше, чем исходных пленок.
3. Определены соотношения скоростей прививки и поглощения мономера пленками пемосоров.
4. В выбранных условиях скорость образования привитого полистирола в несколько раз превышает скорость образования гомополимера.

Институт элементоорганических соединений
АН СССР

Поступила в редакцию
18 V 1966

ЛИТЕРАТУРА

1. В. В. Коршак, К. К. Мозгова, Ю. В. Егорова, Пласт. массы, 1966, № 2, 1.
2. В. В. Коршак, С. П. Круковский, К. К. Мозгова, Ю. В. Егорова, Пласт. массы, 1967, № 3, 15.

УДК 66.095.26:678.674

ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ДИФЕНИЛКЕТЕНА С ОБРАЗОВАНИЕМ ПОЛИЭФИРА

Ш. Наджимутдинов, Е. П. Чернева, В. А. Каргин

Интересным фактом анионной полимеризации кетенов является образование полимеров со структурой полиэфира [1, 2]. Последние почти всегда образуются наряду с полиацетальной структурой [3—5]. Количественное соотношение этих двух структур в продуктах полимеризации определяется, главным образом, типом основания Льюиса и растворителем. Подбором соответствующих условий можно направить полимеризацию кетенов по пути исключительного образования полиэфирной структуры, которая соответствует чередующемуся присоединению звеньев по связям C=C и C=O. Таким путем идет полимеризация кетена [2] в среде полярных растворителей в присутствии LiR и блочная полимеризация диметилкетена в присутствии Al(C₂H₅)₃.

Полимеризацией в углеводородной среде и в присутствии литийалкила нами получен полимер дифенилкетена со структурой полиэфира.

Дифенилкетен (ДФК) синтезировали по описанной нами методике [6]. Растворители (толуол и гексан) были тщательно очищены, высушены и хранились над литийэтилом. Концентрацию мономера в опытах изменяли в интервале 1—3 моль/л, концентрацию катализатора от 0,01 до 0,03 моль/л. Опыты проводили при температурах от —10 до —30°. Полимеризация протекает очень быстро, выход полимера в течение нескольких минут достигает 50% и в дальнейшем почти не изменяется (см. таблицу).

**Выход полимера с полиэфирной структурой при полимеризации ДФК в присутствии LiR при —20°
(концентрация мономера 2 моль/л)**

Катализатор	Мольное отношение мономер : LiR	Растворитель	Время, мин.	Выход, %
C ₂ H ₅ Li	100	Толуол	10	40
C ₂ H ₆ Li	100	Гексан	10	30
C ₂ H ₅ Li	100	Толуол	360	42
C ₂ H ₅ Li	100	Гексан	360	33
C ₄ H ₉ Li	100	Толуол	10	37

При введении литийалкила в раствор ДФК в гексане слабооранжевый цвет раствора сразу становится интенсивным (что может указывать на образование промежуточного комплекса), и через минуту выпадает полимер в виде порошка, который отфильтровывают. При полимеризации в толуоле полимер осаждают гексаном, тщательно промывают гептаном и метанолом.

Полученный полимер растворим в ароматических углеводородах, галоидалкилах, CCl₄, ацетоне, нерастворим в алифатических углеводородах

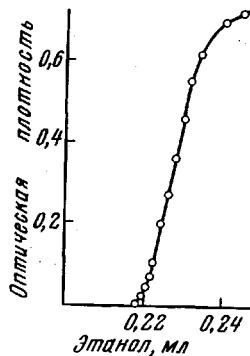


Рис. 1

Рис. 1. Турбидиметрическое титрование бензольного раствора полиэфира ДФК этиловым спиртом

Рис. 2. ИК-спектр полиэфира ДФК (в CCl₄)

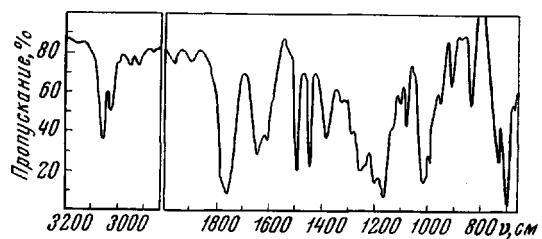


Рис. 2

и спиртах; т. размягч. 120°, молекулярный вес 2000 (эбулиоскопически в бензоле). Рентгеновское исследование необработанного полимера показывает высокую степень кристалличности этого продукта.

На рис. 1 приведена кривая турбидиметрического титрования раствора полимера в бензole абсолютным этанолом. Крутой подъем кривой указывает на узкое распределение по молекулярным весам.

Строение макромолекулы полученного полимера мы устанавливали, в основном, исследованием ИК-спектров, так как ранее показано [7], что

в интервале частот 1600—2100 см^{-1} ДФК не имеет сильных полос поглощения и практически прозрачен. Однако спектры полимеров должны характеризоваться интенсивными полосами поглощения в интервале 1600—1800 см^{-1} , причем контуры спектров поликетена, полиэфира и полиацетала в этой области должны сильно отличаться. Поэтому строение макромолекул полидифенилкетенов однозначно может быть установлено изучением их ИК-спектров поглощения. Подтверждение этого вывода находим в четкой корреляции между строением и ИК-спектрами поликетена, полиэфира и полиацетала диметилкетена [4].

ИК-спектры снимали на приборе UR-10, в растворе в CCl_4 . На рис. 2 приведен ИК-спектр полидифенилкетена, полученного в присутствии LiC_2H_5 . Как видно, область поглощения двойных связей идентична спектру виниловых эфиров кислот, где из-за сопряжения с двойной связью виниловой группы полоса поглощения карбонила в $\text{—C}\overset{\parallel}{\text{—O}}\text{—}$ смещается

в область больших частот и лежит в интервале 1760—1780 см^{-1} [8], например, для винилацетата $\nu_{\text{C=O}} = 1776 \text{ см}^{-1}$. Элементарное звено поли-

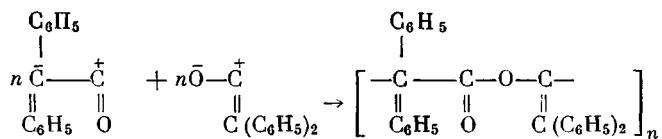
$\begin{array}{c} | \\ \text{—C—C—O—C—} \\ | \quad || \\ \text{O} \quad \text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)_2 \end{array}$

эфира дифенилкетена сходно со структурой винил-
 $\text{H}_3\text{C—C}\overset{\parallel}{\text{—O—C—H}}$
 ацетата $\overset{\parallel}{\text{O}} \quad \overset{\parallel}{\text{CH}_2}$, поэтому интенсивную полосу вблизи 1768 см^{-1}

в спектре (рис. 2) следует отнести к поглощению C=O в полиэфире ДФК. Некоторое уменьшение частоты C=O в полиэфире ДФК хорошо согласуется с уменьшением влияния на эфирную группировку двойной связи, сопряженной с двумя бензольными кольцами. Также хорошо коррелируется положение и интенсивность полосы поглощения двойной связи в винилацетате и полиэфире: частоты в максимуме поглощения равны 1645 и 1650 см^{-1} , соответственно. Наличие двойной связи в полимере подтверждено химическим анализом.

Две сильные полосы вблизи 1173 и 1208 см^{-1} , в согласии с литературными данными [9], можно отнести к валентным колебаниям —C—O—C— в эфире. Полосы 3060 , 3030 , 1603 , 1500 и 1450 см^{-1} характеризуют фенильные группы в полидифенилкетене. УФ-спектр этого полимера не показывает поглощения около $290 \text{ м}\mu$, которое могло бы характеризовать наличие кетонной структуры.

Эти данные показывают, что полидифенилкетен, полученный в углеводородной среде при инициировании литийалкилом, имеет структуру ненасыщенного полиэфира, соответствующего чередующейся полимеризации звеньев ДФК по связям C=C и C=O :

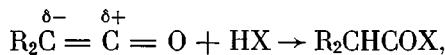


Для того, чтобы подойти к пониманию механизма анионной полимеризации ДФК, вкратце рассмотрим механизм химических реакций кетенов.

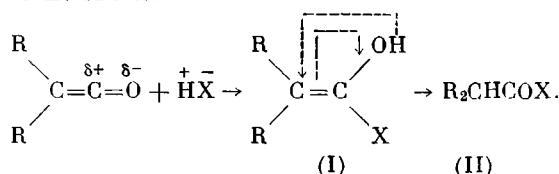
До сих пор химия кетенов развивалась на основе практических интересов. Поэтому, несмотря на обилие экспериментального материала исследование механизма процессов не проводилось. Однако укоренилось представление о кетенах как о ацилирующих агентах [10—12], согласно которому реакция протекает с разрывом C=C -связи, причем такая трактовка распространяется на все реакции кетенов [12]. Это представление точно описывает реакции присоединения кетонов к алканам [13], диен-

нам [14] и простым ненасыщенным эфирам [15] с образованием циклических кетенов. Разрыв связи C=C кетонов является единственным возможным путем, который может привести к этим продуктам. Таким образом хорошо объясняются также реакции присоединения галогенов в газовой фазе.

Рассмотрение кетенов как ацилирующих агентов схематически правильно описывает образование производных карбоновых кислот при взаимодействии кетенов с водой, спиртами, аминами, меркаптанами и другими нуклеофильными реагентами, содержащими активный атом водорода [10, 11].



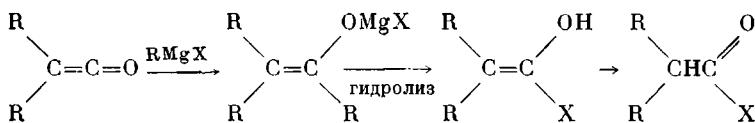
где X = OH, OOH, SH, NH₂, NHR, NR₂, RCOO. Такая трактовка процессов нам кажется поверхностной, так как эти реакции обычно проводятся в водной среде и с сильнонаполярными реагентами; в такой сильно полярной среде поляризация связи C=C представляется маловероятной. Естественно полагать, что такие реакции кетенов протекают за счет поляризации связи C=O по схеме:



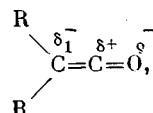
Неустойчивые соединения енольной природы (I) перегруппируются в кетоформы (II). Из общих термодинамических соображений переход I → II должен быть термодинамически выгодным. Например, превращение винилового спирта в ацетальдегид связано с выигрышем энергии 13 ккал/моль.

Таким образом, представление об атаке кетенов по связи $C=O$ правильно и глубже объясняет реакции с нуклеофильными реагентами. Реакции с минеральными и органическими кислотами также хорошо объясняются по этой схеме.

И, наконец, кетены участвуют в реакциях, результаты которых противоречат представлению о кетенах как об ацилирующих агентах,— присоединение магний-, ртуть- и кадмийорганических соединений, приводящее после гидролиза к соответствующим кетонам [16]. Эти реакции могут быть объяснены только атакой карбонильной связи кетенов:

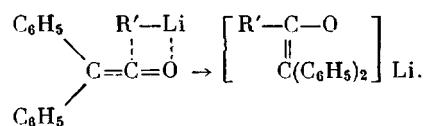


Анализ химических свойств и результаты спектроскопических исследований [7] позволяют предложить следующее описание статического состояния молекулы кетенов:

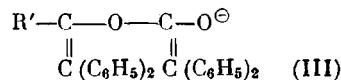


где δ — избыток положительного или отрицательного заряда на данном атоме. Свойства кетенов и направление реакций определяются абсолютной величиной положительного заряда $|\delta^+|$ и соотношением δ_1 / δ_2 . В статическом состоянии в ряду заместителей CH_3 , H , C_6H_5 , CF_3 увеличивается δ^+ . В этом ряду растет термическая устойчивость и реакционная способность с нуклеофильными реагентами, уменьшается реакционная

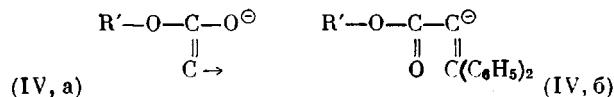
способность с электрофильными реагентами ($ZnCl_2$, $SnCl_4$, $AlBr_3$). Направление реакции (по олефиновой или карбонильной связи) зависит от величины δ_1 / δ_2 , которая в значительной части определяется природой растворителя и реагента. Согласно предложенной структуре можно принять, что полярные соединения предпочтительно присоединяются по карбонилу, а неполярные — по олефиновой связи, причем первичным актом является нуклеофильная атака электроположительного углерода основанием Льюиса с последующим разрывом карбонильной связи:



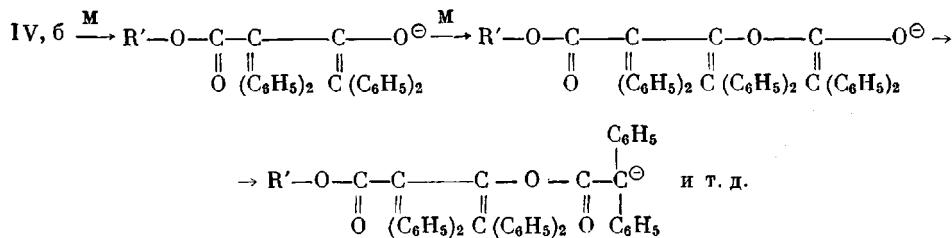
Вторая молекула кетена присоединяется к образовавшемуся енольному аниону (для простоты изложения в дальнейшем противоион опускаем):



Предлагаемый нами механизм образования полиэфира предполагает, что анион типа (III) может переходить в кетоформу:



Согласно этому, дальнейший рост цепи протекает по схеме:



Согласно этому механизму анионная полимеризация в зависимости от противоиона и растворителя может привести либо к полиэфиру (полный переход IV, a \rightarrow IV, b), либо к поликацеталю (IV, a \rightarrow IV, б), или к смеси поликацетальной и полиэфирной структур полидифенилкетена.

Выводы

Анионная полимеризация дифенилкетена в присутствии LiC_2H_5 и LiC_4H_9 в углеводородной среде приводит к образованию полидифенилкетена со структурой ненасыщенного полиэфира. Характеристические полосы ИК-спектра полимера $\nu_{C=O} = 1768$ и $\nu_{C=C} = 1650 \text{ cm}^{-1}$. Предлагается механизм анионной полимеризации, согласно которому первым актом является нуклеофильная атака карбонильной группы кетена.

ЛИТЕРАТУРА

1. G. Natta, G. Mazzanti, G. Pregaglia, M. Binaghi, Makromolek. Chem., 44—46, 537, 1961.
2. G. Pregaglia, G. Pozzi, Chimica e industria, 45, 160, 1963.
3. G. Natta, G. Mazzanti, G. Pregaglia, M. Binaghi, M. Cambini, Makromolek. Chem., 51, 148, 1962.
4. G. Pregaglia, M. Binaghi, M. Cabmini, Makromolek. Chem., 67, 10, 1963.
5. Y. Yamashita, S. Miura, M. Nakamura, Makromolek. Chem., 68, 31, 1963.
6. Ш. Наджимутдинов, Е. П. Чернева, В. А. Каргин, Высокомолек. соед., 7, 1173, 1965.
7. Ш. Наджимутдинов, Н. А. Словохотова, В. А. Каргин, Ж. физ. химии, 40, 893, 1966.
8. E. J. Hartwell, R. E. Richards, H. W. Thompson, J. Chem. Soc., 1948, 1436.
9. Применение спектроскопии в химии, Под ред. Веста, Изд. иностр. лит., 1959, стр. 404.
10. Р. Н. Лейси, Успехи органической химии, т. 2, изд. «Мир», 1965, стр. 204.
11. G. Quadbeck, Angew. Chem., 68, 361, 1956.
12. R. Hasek, K. Crott, E. U. Elam, J. Martin, J. Organ. Chem., 27, 60, 1962.
13. E. Bergman, O. Blum-Bergmann, J. Chem. Soc., 1938, 727.
14. M. O. Faroog, T. A. Vahidy, S. M. Husain, N. A. Abrahams, Bull. soc. chim., 1958, 830, 832.
15. R. Hasek, P. Gott, J. Martin, J. Organ. Chem., 29, 1239, 1964.
16. Б. Н. Дашкевич, Ж. общ. химии, 8, 779, 1938; 18, 205, 1948.