

УДК 66.095.26:678.674

ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ β,β -бис-ХЛОРМЕТИЛ- β -ПРОПИОЛАКТОНА

Ю. Н. Сазанов, Н. А. Глухов, М. М. Котон

Как было показано ранее [1] использование в качестве мономеров β -лактонов с заместителями у β -углеродного атома привлекает внимание исследователей вследствие простоты синтеза этих соединений. Как правило, образование этих лактонов происходит в одну стадию при конденсации кетена с соответствующими карбонильными соединениями. В предыдущих сообщениях [1] при исследовании полимеризации β,β -диметил- β -пропиолактона показано, что данный лактон полимеризуется весьма медленно в очень узком интервале температур и дает относительно низкомолекулярные соединения. Такую низкую полимеризационную активность β,β -диметил- β -пропиолактона можно объяснить индукционным влиянием двух метильных групп у β -углеродного атома, которое укрепляет связь алкил — кислород лактонного кольца, т. е. ту связь, в результате разрыва которой происходит полимеризация лактона. С целью ослабления связи алкил — кислород необходимо введение электроноакцепторных заместителей у β -углеродного атома; в качестве таких заместителей были выбраны хлорметильные группы и синтезирован β,β -бис-хлорметил- β -пропиолактон (β -БХМЛ), который полимеризовали в присутствии кислых и основных катализаторов, изучая условия реакции и свойства образовавшегося полимера.

Экспериментальная часть

Синтез β -БХМЛ проводили по разработанному ранее способу [2] конденсацией 1,3-дихлорацетона с кетеном в растворе в толуоле или в эфире при 20—30°. Выход β -БХМЛ 82—90% от теоретич., т. кип. 105,5°/0,4 мм, т. пл. 42—43°. Полученный продукт трижды перегоняли в вакууме, чистоту проверяли хроматографически (температура 60°, силиконовый эластомер на K-2, N₂ — 50 л/мин). ИК-спектр показывает интенсивную полосу поглощения в области 1825—1829 см⁻¹, характерную для β -лактонного кольца.

В качестве катализаторов использовали триэтиламин и пятифтористый фосфор, получение и очистка которых описаны в предыдущей работе [1]. В качестве растворителей применяли хлористый метилен и толуол, которые перегоняли непосредственно в реакционный сосуд перед полимеризацией.

Полимеризация β -БХМЛ. В случае полимеризации в присутствии триэтиламина все операции проводили аналогично полимеризации β,β -диметил- β -пропиолактона [1] при температуре от 60 до 120° при соотношении концентраций катализатора (n_0) и мономера (m_0) от 0,001 до 0,2. При полимеризации в присутствии PF₅ реакцию проводили следующим образом. В раствор β -БХМЛ в хлористом метилене или толуоле при —30° или +30° пропускали ток сухого аргона с PF₅, который получали пиролизом гексафторфенилдиазонийфосфата при 150—160°. После окончания пиролиза соли диазония реакционную массу выдерживали при данной температуре необходимое время и затем прекращали полимеризацию, выливая содержимое в петролейный эфир. Образовавшийся полимер отделяли, сушили в вакууме, определяли выход и после переосаждения из смеси фенол — тетрахлорэтан (1:1 по объему) петролейным эфиром промывали и снова сушили в вакууме.

Синтезированный полимер исследовали с помощью ИК-спектров, проверяли общий состав по данным элементарного анализа. Молекулярный вес определяли на

основании вискозиметрических измерений (0,5—1%-ный раствор в смеси фенол — тетрахлорэтан 1 : 1) по выведенной ранее [3] формуле зависимости молекулярного веса полиэфира от $[\eta]$. Для низкомолекулярных продуктов определение молекулярного веса проводили методом концевых групп титрованием 0,01 н. NaOH. Образцы полимера исследовали на дериватографе системы Паулика — Эрдени с целью определения некоторых термических констант продукта (температуры размягчения, плавления, деструкции и т. д.). Для определения причин отсутствия реакции полимеризации β -БХМЛ в присутствии триэтиламина провели специальное исследование взаимодействия β -БХМЛ и $(C_2H_5)_3N$. В реакционную колбу, снабженную обратным холодильником, в токе сухого аргона помещали 0,02 моля свежеперегнанного три-

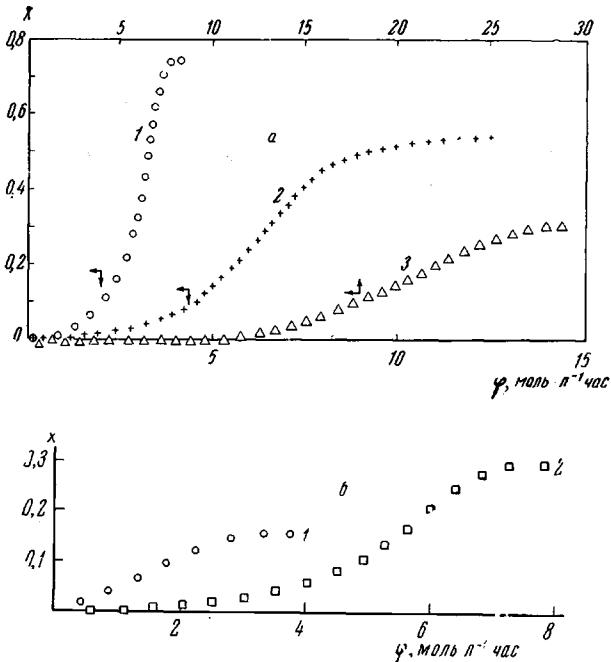


Рис. 1. Зависимость глубины полимеризации X от условного времени φ при полимеризации β -БХМЛ PF_5 для $m_0 = 6$ моль/л и следующих значений температур и n_0 :

$a = 30^\circ$; 1 — 0,1; 2 — 0,01; 3 — 0,001 моль/л; б — 30° (1); 0° (2);
0,01 моль/л

этиламина, который затем нагревали до 60°. После достижения заданной температуры в колбу вводили по каплям 0,01 моля β -БХМЛ и реакцию проводили в течение 3 час. в атмосфере аргона. Через 10 мин. после начала реакции началось окрашивание смеси и через час образовалась буро-коричневая масса, нерастворимая в триэтиламине. После окончания реакции отгоняли непропреагировавший триэтиламин (пропреагировало почти половина $(C_2H_5)_3N$), и продукты реакции исследовали с помощью ИК-спектров, которые показали сохранение полосы поглощения β -лактонного кольца; отмечено так же появление новой полосы в области 2400—2700 cm^{-1} , характерной для заряженного комплекса с азотом.

Обсуждение полученных результатов

В ранних работах [5, 6] отмечалось, что соединения, содержащие третичный атом азота, способствуют быстрой полимеризации незамещенного β -пропиолактона с образованием полиэфиров высокого молекулярного веса. Однако из результатов, полученных позднее [1], установлено что при переходе к β,β -диметил- β -пропиолактону каталитическая активность указанных соединений и, в частности, триэтиламина резко понижалась, что указывает на сильное влияние заместителей в кольце лактона. Это же подтверждается результатами полимеризации β -БХМЛ. β -БХМЛ полимеризовали в присутствии триэтиламина (концентрация катализатора 0,0001—0,02 моль/л) в интервале температур от 40 до 120° в блоке. Однако

во всех случаях не наблюдалось образования полимера. Более того, на основании данных ИК-спектроскопии показано, что в этих условиях не происходит раскрытия кольца β -лактона, а происходит инактивация катализатора в результате химического взаимодействия триэтиламина с β -БХМЛ. С целью выяснения этого эффекта провели взаимодействие эквимолекулярных количеств триэтиламина и β -БХМЛ в условиях, аналогичных условиям полимеризации. Как показали данные ИК-спектров, в результате реакции кольцо β -лактона осталось стабильным (полоса поглощения β -лактона в области 1828 cm^{-1} осталась неизменной), и образовался сильно ионизированный продукт типа солевого комплексного соединения с участием атома азота. Такой продукт, очевидно, может образовываться в результате взаимодействия триэтиламина с хлорметильными заместителями, которые и препятствуют разрыву кольца лактона. Такое ингибирующее влияние электроноакцепторных заместителей распространяется и на другие катализаторы, обладающие основными свойствами, на что указывалось в ранних работах [2].

В связи с этими результатами, для полимеризации β -БХМЛ использовали один из наиболее сильных катионных катализаторов — PF_3 , тем более

что известно [2] о полимеризации β -БХМЛ в присутствии кислот Льюиса. Так как известно [6, 7], что наиболее оптимальными для полимеризации циклических эфиров в присутствии PF_5 являются температуры ниже 0° , то нами были выбраны температуры -30° , 0° и для сравнения $+30^\circ$. Вследствие того, что мономер кристаллизуется при температуре ниже 40° , процесс полимеризации проводили в растворителе (хлористый метилен или толуол). Выпадение полимера из раствора наблюдалось через некоторый индукционный период, который зависел как от концентрации катализатора (n_0), так и от температуры реакции. На рис 1, а и б, показана зависимость глубины полимеризации x от условного времени Φ , рассчитанная по известному методу [9] для различных n_0 и температур полимеризации. Полученные кривые также показывают наличие индукционного периода, который, как и весь ход процесса полимеризации, зависит как от n_0 , так и от температуры реакции, причем глубина конверсии увеличивается с повышением n_0 и понижением температуры.

Рис. 2. Зависимость молекулярного веса от глубины полимеризации X при полимеризации β -БХМЛ, для $m_0 = 6 \text{ моль/л}$:
1, 3 и 4 для -30° и $n_0 = 0,001, 0,01$ и $0,1 \text{ моль/л}$ соответственно; 2 — для 0 и $0,01 \text{ моль/л}$. Сплошные линии — расчетный мол. вес, исходя из зависимости [9]; штриховые кривые — экспериментальный мол. вес для соответствующих значений n_0 и температуры

процесса. При определении молекулярных весов обнаружено, что последние резко отличаются от молекулярных весов, вычисленных [9] из представления о безобратном ступенчатом механизме полимеризации

$$\bar{P} = \frac{m_0 x}{n_0} \cdot \frac{1}{(1 - e^{-k_i \Phi})},$$

где \bar{P} — коэффициент полимеризации, m_0 — начальная концентрация мономера, n_0 — начальная концентрация катализатора, k_i — константа скорости инициирования, Φ — условное время.

Как видно из рис. 2, экспериментально вычисленные молекулярные веса ниже расчетных и для температуры -30° не зависят от n_0 , достигая величины ~ 3000 , после чего происходит остановка процесса полимеризации на различных глубинах конверсии, зависящей от n_0 . Повышение температуры полимеризации, хотя и повышает несколько скорость процесса, но приводит к тому, что прекращение полимеризации происходит раньше с образованием олигомеров. Если сравнить полученные результаты с результатами полимеризации этого же мономера в присутствии других кислот Льюиса [2], то видно, что применение PF_5 дает возможность получить полимеры с более высоким молекулярным весом; однако наличие процессов, останавливающих полимеризацию, пока не дает возможности получать полимеры с большим выходом и большей величиной молекулярного веса. Выяснению причины обрыва и химизма реакции в присутствии PF_5 , а также механизма полимеризации посвящена дальнейшая работа. Приведенные результаты показывают, что введение электроноакцепторных заместителей в β -положение ослабляет связь алкил — кислород, что приводит к более легкому разрыву кольца β -лактона по сравнению с β,β -диметил- β -пропиолактоном. Однако это справедливо лишь к случаю кислых катализаторов, причем не обладающих большим пространственным объемом (применение хлоридов затрудняет полимеризацию, вследствие стерических препятствий [2]). При использовании же катализаторов основного характера процессу полимеризации препятствует эффект взаимодействия этих соединений с хлорметильными заместителями β -лактона.

Исследования некоторых физических свойств полученных полимеров показали, что они представляют собой твердые порошкообразные продукты, растворимые лишь при нагревании в феноле или в смеси тетрахлорэтан — фенол (1 : 1 по объему). Полимеры имеют полиэфирную структуру, что подтверждено ИК-спектрами, а также наличием карбоксильных групп на концах полимерных цепей. На основании термографических измерений найдено, что полимер β -БХМЛ плавится при $148-150^\circ$ (при скорости нагрева 4,5 град/мин), причем почти сразу же после плавления (через $10-15^\circ$) происходит эндотермическая деструкция продукта с потерей в весе до 65—70%, максимальная скорость которой наблюдалась при $240-250^\circ$; оставшаяся часть постепенно окисляется до полного завершения деструкции при 550° .

Авторы выражают благодарность сотруднику Института высокомолекулярных соединений АН СССР А. Ф. Подольскому за интерес, проявленный к работе, и интересную дискуссию, а также д-ру С. Пенчеку (Институт пластмасс), Варшава, ПНР) за любезно предоставленный гексафторенилдиазонийfosfat.

Выводы

1. Показана возможность полимеризации β,β -бис-хлорметил- β -пропиолактона в присутствии PF_5 с образованием полимеров с большим молекулярным весом, чем такие же полимеры, полученные в присутствии других кислых катализаторов.

2. Найдено, что катализаторы основного характера не вызывают полимеризацию исследованного мономера.

3. Подтверждено влияние характера заместителей в кольце β -лактона как на ход процесса полимеризации, так и на свойства полученного продукта.

Институт высокомолекулярных
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
3 VII 1967

ЛИТЕРАТУРА

1. Ю. Н. Сазанов, Н. А. Глухов, М. М. Котон, Высокомолек. соед. Б10, 8, 1968.
2. Ю. Н. Сазанов, Н. А. Глухов, М. М. Котон, Т. Д. Дьяченко, Тезисы докладов на XV Всесоюзной конференции по высокомолекулярным соединениям. Москва, 1965.

3. W. Grich b, S. Neue, Faserforsch. und Textiltechn., **5**, 423, 1954.
 4. R. Thiebout, N. Fischer, Y. Etienne, J. Coste, Industr. Plast. Modern, **2**, 1, 1964.
 5. Y. Etienne, R. Souas, J. Polymer Sci., A4, 1064, 1963.
 6. T. W. Campbell, Пат. США 2 831 825, 1958; Chem. Abstrs, **52**, 1331, 1958.
 7. E. L. Muetterties, Пат. США 2 856 370, 1958; Chem. Abstrs, **53**, 26831h, 1959.
 8. А. А. Коротков, А. Ф. Подольский, Высокомолек. соед., **8**, 332, 1966.
-

POLYMERIZATION OF β , β -bis-CHLOROMETHYL- β -PROPIOLACTONE

Yu. N. Sazanov, N. A. Glukhov, M. M. Koton

Summary

Attempted polymerization of β , β -bis-chloromethyl- β -propiolactone is carried in presence of triethylamine at 40–120°C in mass and at –30°C and 30°C in CH_2Cl_2 solution in presence of gaseous PF_5 . In the first case polymerization does not occur and salt complex with the catalyst is formed. In the second polyesters are obtained with molecular weight ~3000 which is lower than the value calculated for stepwise mechanism of polymerization. Polymer yield depends on the catalyst concentration and reaction temperature, the molecular weight only on the latter factor. The polymer is soluble only in tetrachloroethane — phenol mixture. By means of thermographic technique the melting temperature is found to be 148–150°C, beginning of degradation (endothermic reaction) occurs at 160–165°C, end of degradation obscures at 450–550°C and is accompanied by oxidation.
