

АНИОННАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ЭПОКСИПРОПИЛПИРРОЛИДОНА

*Ф. П. Сидельковская, В. А. Пономаренко,
Н. А. Мухитдинова*

Синтез полимеров и сополимеров, имеющих простую эфирную связь в основной цепи и лактамный цикл в боковой цепи, открывает большие возможности и представляет интерес для создания новых физиологически активных полимеров, материалов для регулирования окраски тканей кислотными красителями и т. п.

Известно, что по анионному механизму полимеризуются такие α -окиси, как окись этилена, окись пропилена, некоторые глицидиловые эфиры. Катализаторами полимеризации являются органические основания, гидроокиси щелочных металлов. Штаудингер и Швейцер, впервые осуществившие каталитическую полимеризацию окиси этилена, в основном, в качестве катализаторов применяли щелочные металлы (калий, натрий) и их гидроокиси [1].

Однако Прайсу [2] не удалось получить полимеры окиси пропилена при действии на нее гидроокисей лития, натрия, а также амида и метилата натрия. В то же время с едким кали полимеризация окиси пропилена проходит при комнатной температуре.

Подробное исследование полимеризации арил- и алкилглицидиловых эфиров в присутствии гидроокисей и алкоголятов проведено Сорокиным [3, 4]. Все упомянутые авторы принимали анионный механизм полимеризации α -окисей, согласно которому раскрытие окисного цикла достигается за счет нуклеофильной атаки мономера анионом [5]. О полимеризации азотсодержащих α -окисей в литературе нет данных. В основном имеются лишь указания на то, что процесс синтеза азотсодержащих α -окисей сопровождается смелообразованием.

Полученный нами эпоксипропилпирролидон [6] оказался интересным представителем α -окисей с азотсодержащим заместителем. Этот мономер обладает высокой реакционной способностью и является новым представителем группы α -окисей, полимеризующихся по анионному механизму. Полимеризация эпоксипропилпирролидона (ЭПП) протекает при инициировании основаниями (едкие щелочи, амины, щелочные соли амидов) [7].

В результате полимеризации ЭПП в присутствии едкого кали получены вязкие, слегка окрашенные полимеры. Интересной особенностью этих полимеров является их способность растворяться в воде. Изучено влияние количества катализатора на выход и молекулярный вес полимеров. Из таблицы видно, что при увеличении количества катализатора выход полимера возрастает, а молекулярный вес несколько понижается.

Результаты изучения влияния температуры на выход и молекулярный вес полимеров представлены в таблице. Оказалось, что оптимальными являются температуры 60 и 75°. При 40° полимеризация протекает медленно, а при 90° происходит сильное осмоление ЭПП. При изучении влияния времени на выход полимера установлено, что максимальная степень конверсии достигается за 50 час.

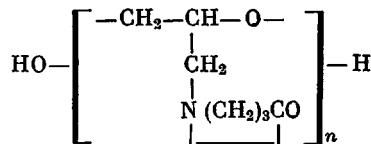
Как видно из таблицы, ЭПП сравнительно легко полимеризуется под влиянием едкого кали. Максимальный выход полимера достигается при проведении реакции при 60 и 75° за 50 час. в присутствии 5% едкого кали. Наибольший молекулярный вес не превышает 2000. В качестве катализаторов, кроме едкого кали, использовали калий-пирролидон и диэтиламин; полимеризацию проводили при 40 и 60° в течение 50 час. В случае калий-пирролидона при 60 и 75° наблюдается сильное осмоление про-

дуктов реакции; процесс протекает более энергично, чем с едким кали. Было изучено влияние количества катализатора на выход и молекулярный вес полимера. Полученные результаты представлены в таблице. Как видно из этой таблицы, с увеличением содержания катализатора выход полимера возрастает; одновременно падает величина молекулярного веса. Молекулярный вес полимера ниже, чем при полимеризации в присутствии

Полимеризация ЭПП
(Продолжительность реакции 50 час.)

Катализатор	Количество катализатора, вес. %	Температура, °C	Мол. вес	Выход полимера, %
КОН	0,25	40	1800	20
	1	40	1770	49
	2	40	1600	64
	3	40	1500	72
КОН	0,25	60	1550	49
	1	60	1500	64
	2	60	1400	73
	3	60	1500	81
КОН	0,25	75	1100	75
	1	75	970	80
	2	75	980	81
	3	75	950	83
$\text{KN}(\text{CH}_2)_3\text{CO}$	0,25	40	900	21
	1	40	810	68
	2	40	720	74
	3	40	490	83
$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}$	0,25	60	800	23
	1	60	700	51
	2	60	500	59
	3	60	400	76

едкого кали и изменяется в пределах от 400 до 900. Строение полученных полимеров исследовали с помощью ИК-спектроскопии. ИК-спектр полимера указывает на наличие эпоксигруппы, так как имеется полоса поглощения в области 850 см^{-1} ; в ИК-спектре полимера эта полоса исчезает. В то же время в ИК-спектре полимера появляется полоса поглощения при 1100 см^{-1} , что говорит о наличии эфирной связи в цепи полимера. Исходя из механизма полимеризации эпоксипропилпирролидона, можно полагать, что концевые группы полимера представляют собой гидроксильные группы:



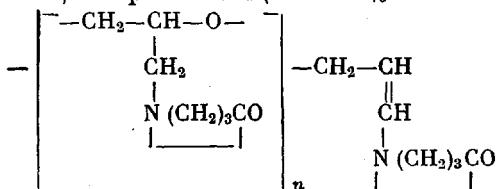
С целью доказательства такого предположения нами проводились опыты по определению гидроксильных групп по методу Верлея [8]. Оказалось, что полимер имеет две гидроксильные группы, т. е. является бифункциональным. При определении молекулярного веса, найденного эбулиоскопически в бензole и по концевым гидроксильным группам, молекулярные веса совпадают. Этот вывод подтверждается также тем, что олигомеры реагируют с толуилендиизоцианатом.

Помимо гидроксильных групп на концах цепи обнаружено наличие и других группировок, в частности, двойной связи.

Деж и сотрудники [9] методом ИК-спектроскопии установили, что полипропиленгликоль, полученный на щелочном катализаторе, содержит

ненасыщенные эфирные концевые группы двух типов: аллильного и цис-пропенильного. Полосы поглощения этих групп, относящиеся к валентным колебаниям связи $C=C$, лежат соответственно в области 1650 и 1670 см^{-1} .

Полимеризация ЭПП также сопровождается образованием концевых ненасыщенных групп. Однако обнаружить их в ИК-спектре из-за сильно-го поглощения в области CO-группы не удается. Наличие двойных связей подтверждается УФ-спектрами полимеров. УФ-спектр мономера не имеет полосы поглощения в области 240 мкм , в то время как полимер в той же области поглощает. Полоса поглощения полимера характерна для соединений с двойной связью в α -положении к пирролидоновому циклу. Отсюда можно полагать, что на конце цепи полимера содержится двойная связь в количестве, не превышающем 1—5%.



Определить содержание двойных связей в полимере йодометрически титрованием раствором Гануса [10] не удалось. При прибавлении раствора Гануса к раствору полимера происходит выпадение осадка, который, по-видимому, представляет собой комплекс йода с полимером ЭПП.

Экспериментальная часть

П о л и м е р и з а ц и я Э П П. Применявшийся для полимеризации свежеперегнанный ЭПП имел следующие константы: т. кип. $113-113,5^\circ$ 3 мм n_D^{20} 1,4877; d_4^{20} 1,362 Чистоту мономера контролировали хроматографией на пластинке; содержание влаги 0,02%. Полимеризацию проводили в блоке. Навески катализатора и мономера вносили в ампулу, запаивали и нагревали в термостате в течение заданного времени. По окончании опыта ампулы вскрывали. Полимеры растворяли сначала во влажном бензole и осаждали влажным эфиром, чтобы разрушить алкоголят, а затем обрабатывали растворителями. Полимеры сушили до постоянного веса в вакууме при 40° .

Найдено, %: C 59,20; H 7,86; N 10,08
Вычислено, %: C 59,63; H 7,85; N 9,95

Результаты исследований представлены в таблице. Все молекулярные веса полимеров ЭПП определены эбуллиоскопически в бензole; ИК-спектры сняты на приборе UR-10.

Выводы

Изучена полимеризация эпоксипропилпирролидона под влиянием катализаторов основного характера (едкое кали, калий-пирролидов, диэтиламин). Полимеры, полученные в присутствии едкого кали, имеют две гидроксильные группы на концах цепи.

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского
АН СССР

Поступила в редакцию
3 IV 1967

ЛИТЕРАТУРА

1. H. Staudinger, O. Schweitzer, Ber., 62, 2395, 1929.
2. C. C. Price, J. Amer. Chem. Soc., 78, 3432, 1956.
3. М. Ф. Сорокин, Л. Г. Шодэ, Высокомолек. соед., 1, 1487, 1959.
4. М. Ф. Сорокин, Л. Г. Шодэ, Л. С. Михайлова, Лакокрасочные материалы и их применение, 1962, № 4, 10.
5. М. Ф. Сорокин, З. А. Кочнова, Там же, 1962, № 4, 6.
6. Ф. П. Сидельковская, Н. А. Мухитдинова, М. Г. Зеленская, В. А. Пономаренко, Авт. свид. СССР 196 850, 1967; Бюлл. изобретений, 1967, № 12.
7. В. А. Пономаренко, Ф. П. Сидельковская, Н. А. Мухитдинова, Авт. свид. СССР 201 655, 1967; Бюлл. изобретений, 1967, № 18.
8. A. Verleye, F. Böslung, Ber., 34, 3354, 1901.
9. G. J. Deye, R. Z. Harris, J. Amer. Chem. Soc., 81, 3374, 1959.
10. И. П. Лосев, О. Я. Федотова. Практикум по химии высокомолекулярных соединений, Госхимиздат, 1962.