

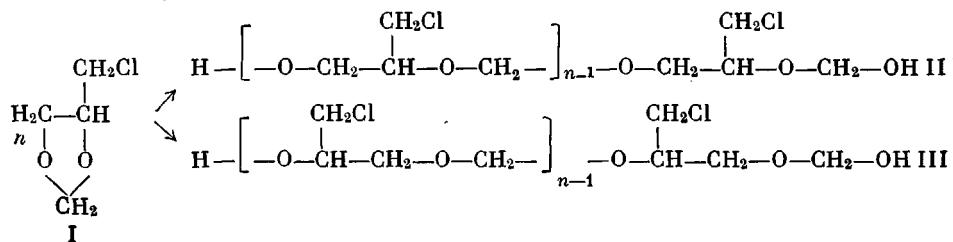
5. W. Traube, R. Piwonka, A. Funk, Ber., 69, 1483, 1936.
6. A. Croon, Svensk papperstidn., 61, 919, 1958; 63, 247, 1960.
7. I. Croon, B. Lindberg, Svensk papperstidn., 60, 843, 1957.
8. В. А. Деревицкая, М. В. Прокофьева, З. А. Роговина, Ж. органич. химии, 28, 716, 1958.
9. М. Сумото, Осака когё гудаюцу Сакэнсё Кихо, 12, 209, 1961.
10. Н. И. Никитин, Г. А. Петровавловский, Ж. прикл. химии, 29, 1541, 1956.
11. A. T. Maasberg, Пат. США, 2 160 782, 1939.
12. К. Вейгад, Методы эксперимента в органической химии, ч. 3, Изд-во иностр. лит., 1950, стр. 94.
13. В. Эйттель, Физическая химия силикатов. Изд-во иностр. лит., 1962, стр. 63.

УДК 541.64:542.952.643

О ПОЛИМЕРИЗАЦИИ 4-ХЛОРМЕТИЛ-1,3-ДИОКСОЛАНА

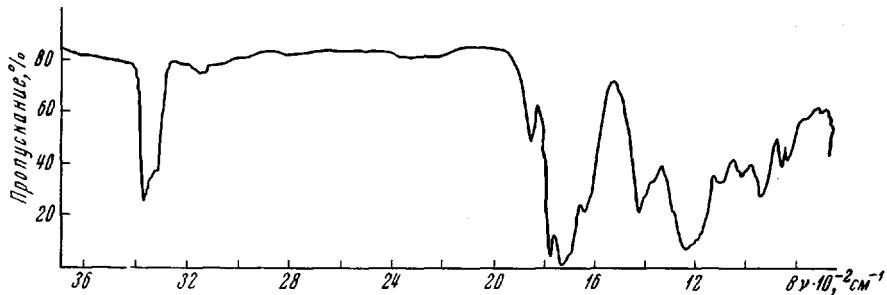
С. И. Багаев, Ф. И. Накрохин, В. Г. Остров

4-Хлорметил-1,3-диоксолан можно рассматривать как мономер, способный к полимеризации с раскрытием оксоланового цикла по схеме



Мономер I является пятичленным замещенным гетероциклом, полимеризация которого затруднительна. При раскрытии гетероцикла возможно получение полимеров типа II или III в зависимости от места разрыва.

Мономер I после многократной перегонки в атмосфере азота над окисью бария (содержание воды, определенное титрованием реагентом



ИК-спектр поли-4-хлорметил-1,3-диоксолана (0,8%-ный раствор в ацетоне, толщина кюветы 0,5 мм)

Фишера — 0,01 %) был подвергнут обработке катализаторами и катализитическими системами в интервале температур от -10° до 100° по ампульной методике. Ни BF_3 , ни $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}\cdot\text{BF}_3$, ни AlCl_3 , ни FeCl_3 в присутствии 0,01 % воды не способны вызвать образования полимера из мономера I во всем указанном интервале температур, однако в системе малеиновый ангидрид (МАГ) — 4-хлорметил-1,3-диоксолан (I) (50 : 50) в присутствии 1,5—2 % перекиси бензоила (ПБ) при 100° были получены твердые полимеры.

Характеристическая вязкость $[\eta]$ для растворов в диметилформамиде при 25° равна $0,5$ — $0,8 \text{ дL/g}$. МАГ и ПБ были предложены для полимеризации циклических окисей Такакурой и сотр. [1].

На рисунке приведен ИК-спектр полученного полимера, снятый на приборе UR-20 для 0,8 %-ного раствора в ацетоне. В ИК-спектре отсутствуют полосы поглощения, характерные для оксоланового цикла и малеинового ангидрида (область 2800 и 1850—1740 cm^{-1}).

Экспериментальная часть

4-Хлорметил-1,3-диоксолан был получен из α -монохлоргидрина глицерина после обработки последнего пароформом в присутствии серной кислоты и имел т. кип. $145^\circ/760 \text{ мм}$, $n_d^{20} 1,4532$, $d_4^{20} 1,265$, $M_R^{\text{выч.}} 26,60$; $M_R^{\text{найд.}} 26,48$.

Найдено, %: С 49,32; 49,40; Н 5,72; 5,81; Cl 28,49; 28,89 $\text{C}_4\text{H}_9\text{O}_2\text{Cl}$. Вычислено, %: С 49,20; Н 5,75; Cl 28,92.

Ампульная методика состояла в подготовке ампул, дозировке компонентов и термостатировании запаянных ампул при заданной температуре. Контроль осуществляли по нарастанию вязкости. При подготовке ампулы вакуумировали, нагревали 20 мин, при 200 — 300° , охлаждали и промывали сухим, свободным от кислорода азотом. Такой цикл повторяли трижды.

В ампулу, заполненную азотом, вносили катализатор. Затем ампулу охлаждали до -20° , прибавляли мономер, повторно заполняли азотом и запаивали. Дозировку проводили при помощи шприца для подкожных инъекций и микропипетки. Термостатирование обеспечивали с точностью $\pm 1,5^\circ$.

Отличия при проведении полимеризации в присутствии МАГ и ПБ состояли в следующем. Смесь МАГ и ПБ на воздухе растворяли в мономере I и на воздухе запаивали в ампулы. При растворении наблюдали охлаждение смеси. Через 2 часа термостатирования ампул при 50° происходило полное растворение ПБ и МАГ. Затем в течение 4—6 час. выпадал белый осадок. При этом раствор над осадком приобретал синевато-фиолетовый оттенок. При перенесении ампул в термостат на 100° окраска раствора становилась темно-коричневой, а выпавший белый осадок исчезал. После 2—28 час. термостатирования при 100° происходило резкое изменение вязкости, при дальнейшем термостатировании возрастания вязкости не наблюдалось.

Для выделения полимера ампулу охлаждали и вскрывали, содержимое ее растворяли в ацетоне и переносили в круглодонную колбу. Ацетон испаряли в вакууме так, чтобы оставшаяся смесь полимера и остатков МАГ и ПБ распределялись равномерной пленкой по внутренней поверхности колбы. Из оставшейся в колбе смеси кипящим хлороформом экстрагировали низкомолекулярные составляющие и в упаренном хлороформенном остатке определяли количество малеинового ангидрида. Для этого остаток обрабатывали кипящей водой, и титрованием 0,01 н. раствором щелочи образовавшихся кислот (малеиновой или яблочной) определяли содержание МАГ в остатке. Таким образом отделяли до 95% МАГ от начального количества.

Оставшийся в колбе полимер растворяли в ацетоне, ацетон испаряли, и полимер после тщательной сушки в вакууме (остаточное давление 0,05 мм) при 20° представлял собой твердый продукт белого цвета; выход 80—90%.

Дифференциальный термический и весовой анализы при скорости нагрева 12 град/мин показал, что полимер начинает разлагаться при 120° без плавления. Конец разложения в области 460 — 510° . Анализ проводили на дериватографе системы Паулик — Паулик — Эрдеи.

Элементарный состав полимера соответствовал вычисленному для II и III.
Найдено, %: С 49,52; 49,60; Н 5,81; 5,80; Cl 28,47; 28,87. Вычислено, %: С 49,20; Н 5,75; Cl 28,92.

Полимеры растворимы в ацетоне, диметилформамиде и этаноле. В воде и хлороформе они не растворяются.

МАГ был подготовлен возгонкой в вакууме (остаточное давление 0,05 мм) препарата квалификации ч.д.а., предварительно перекристаллизованного из хлороформа; т. пл. 52,8—53,0°.

ПБ была перекристаллизована из абсолютного этанола и высушена при 18 — 20° в вакууме (остаточное давление 0,05 мм); т. пл. 102,5—103°.

Выходы

Получены твердые полимеры из 4-хлорметил-1,3-диоксолана, начинающие разлагаться при 120° и имеющие $[\eta] = 0,5$ — $0,8 \text{ дL/g}$.

Сибирский технологический институт

Поступила в редакцию

23 III 1970

ЛИТЕРАТУРА

1. K. Takakura, T. Miyoshi, K. Hayashi, S. Okamura, Annual Report of the Japanese Association for Radiation Research on Polymers, 5, 139, 1963—1964.