

УДК 541.64:542.952

2-МЕТИЛЕНСПИРООРТОЭФИРЫ В РЕАКЦИЯХ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ И СОПОЛИМЕРИЗАЦИИ

Этлис В. С., Шожина Ф. Н., Буловятова А. Б.,
Царева Л. А., Померанцева Э. Г.

Изучена сополимеризация 2-метиленспироортоэфиров с малеиновым ангидридом и малеимидами. Реакция протекает по радикальному механизму с образованием сополимеров состава 1:1 строго чередующегося строения. Сополимеры 2-метиленспироортоэфиров с малеиновым ангидридом структурируются при стоянии на свету и на воздухе за счет раскрытия спироциклов. Гомополимеризация 2-метиленспироортоэфиров протекает с образованием олигомеров, содержащих спироциклы.

В последнее время внимание исследователей привлекают соединения, способные полимеризоваться без усадки или даже с увеличением объема. Ранее было показано [1-3], что этим требованиям удовлетворяют некоторые спироортоэфиры, кетальлактоны и ряд других спироциклических систем.

Наиболее доступными из описанных спироциклических мономеров являются синтезированные недавно [4, 5] 2-метиленспироортоэфиры, полимеризующиеся под действием радикальных инициаторов.

В настоящей работе мы применили 2-метиленспироортоэфиры для синтеза макромолекулярных соединений, содержащих спироортоэфирные группы, способные к дальнейшим превращениям, которые можно использовать для модификации полимеров. Сополимеризация подобного типа мономеров представляет интерес с той точки зрения, что полимерная цепь может образоваться как за счет раскрытия спироцикла, так и за счет полимеризации по связи C=C с сохранением спироцикла.

Синтез 2-метиленспироортоэфиров проводили в соответствии с методикой работы [4] дегидробромированием соответствующих 2-бромметилспироортоэфиров-трет-бутилатом калия в трет-бутиловом спирте. Мономеры очищали дистилляцией в вакууме; 2-метилен-1,4,6-триоксаспиро-[4, 4]-нонан, т. кип. 56-57°/3 мм рт. ст., n_D^{20} 1,4635; 2-метилен-1,4,6-триоксаспиро-[4, 5]-декан, т. кип. 61-63°/3 мм рт. ст., n_D^{20} 1,4680; 2-метилен-1,4,6-триоксаспиро-[4, 6]-ундекан, т. кип. 65-66°/3 мм рт. ст., n_D^{20} 1,4750. Малеиновый ангидрид очищали перегонкой в вакууме с последующей перекристаллизацией из хлороформа; т. пл. 56°. N-замещенные малеимидами очищали перекристаллизацией из хлористого метилена.

Сополимеризацию проводили в бензоле или эфире при различных соотношениях реагентов без инициатора или в присутствии ДАК в количестве 0,1-1% в токе аргона при 20° в течение 30-40 ч или при 60° в бензоле в течение 2-3 ч.

Состав полученных сополимеров определяли по данным элементного анализа и титрованием спиртовой 0,1 н. КОН в присутствии фенолфталеина исходя из содержания звеньев малеинового ангидрида или малеимида. Некоторые характеристики сополимеров представлены в табл. 1 и 2.

Гомополимеризацию 2-метиленспироортоэфиров проводили в массе в присутствии 3 мол. % ДТЭП при 100-150° в течение 30 ч. Полимеры растворимы в хлористом метиле и ТГФ и осаждаются гексаном; выход 40-60%.

Щелочной гидролиз полимеров проводили 50%-ным раствором КОН при 100° в течение 2 ч. Для кислотного гидролиза использовали 10%-ный водный раствор HCl; полимер выдерживали при 50° в течение 0,5 ч, после чего отгоняли в вакууме воду, остаток дважды переосаждали из метанола эфиром; конверсия 60%.

Полимеризацию 2-метилен-1,4,6-триоксаспиро-[4, 4]-нонана в присутствии 0,5% эфира BF₃ проводили в эфире при 20°; выход 20%.

ИК-спектры снимали на спектрофотометре UR-20; твердые образцы - в таблетках KBr или в пленках, полученных из растворов в хлористом метиле или ацетоне, жидкости - в растворе CCl₄.

Сополимеризация 2-метиленспироортоэфиров с малеиновым ангидридом и малеимидами при любом соотношении реагентов протекает с образова-

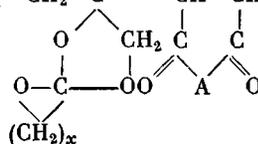
Таблица 1

Зависимость состава сополимера 2-метилен-1,4,6-триоксаспиро-[4,4]-нонана (M_1) и малеинового ангидрида (M_2) от соотношения мономеров ([ДАК]=1%, весовое соотношение [бензол] : ($[M_1]$ + $[M_2]$) = 2 : 1, 20°)

Соотношение мономеров, мол. %		Состав сополимера, мол. %		Выход, %	$[\eta]$, дл/г (ацетон, 20°)
M_1	M_2	M_1	M_2		
16,52	83,48	48,4	51,6	75,0	0,45
28,50	71,50	47,5	52,5	88,0	0,52
37,50	62,50	51,7	48,4	64,0	0,54
50,00	50,00	51,1	49,0	56,7	0,64
59,60	40,40	47,5	52,5	50,0	0,63
62,5	37,50	51,7	48,4	64,0	0,61
83,48	16,52	48,9	51,1	66,6	0,27

Таблица 2

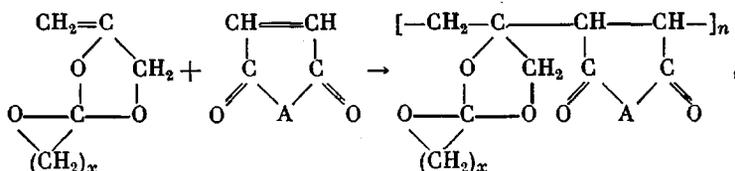
Некоторые характеристики $[-CH_2-C-CH-CH-]_n$



Опыт, №	x	A	Выход, %	η , дл/г (ТГФ, 20°)	Брутто-формула звена	Найдено, %		
						C	H	N
1	3	O	75	0,25	(C ₁₁ H ₁₂ O ₆) _n	55,08	5,12	—
2	4	O	86	0,20	(C ₁₂ H ₁₄ O ₆) _n	56,76	5,80	—
3	5	O	70	0,27	(C ₁₃ H ₁₆ O ₆) _n	57,76	6,19	—
4	3	HN	60	0,28	(C ₁₁ H ₁₃ O ₅ N) _n	54,98	5,37	5,73
5	3	C ₂ H ₅ N	65	0,25	(C ₁₃ H ₁₇ O ₅ N) _n	58,30	6,28	5,18
6	3	C ₆ H ₅ N	87	0,26*	(C ₁₇ H ₁₇ O ₅ N) _n	64,78	5,40	4,45
7	3	O-CH ₂ C ₆ H ₄ N	81	0,21	(C ₁₈ H ₁₉ O ₅ N) _n	65,50	5,70	4,20
8	3	M-CH ₂ OC ₆ H ₄ N	80	0,23	(C ₁₈ H ₁₉ O ₅ N) _n	62,80	5,43	4,00
9	4	C ₆ H ₅ N	72	0,20	(C ₁₈ H ₁₉ O ₅ N) _n	65,73	5,80	4,30
10	4	O-CH ₂ C ₆ H ₄ N	78	0,19	(C ₁₉ H ₂₁ O ₅ N) _n	66,30	6,10	4,00
11	5	C ₆ H ₅ N	75	0,24	(C ₁₉ H ₂₁ O ₅ N) _n	66,38	6,09	4,13
12	5	M-CH ₂ OC ₆ H ₄ N	80	0,21	(C ₂₀ H ₂₃ O ₅ N) _n	64,25	6,12	3,68

* Для данного образца $M = (20 \pm 5) \cdot 10^4$ (метод ГПХ, калибровка по ПММА). Авторы благодарят В. И. Колегова за определение ММ полимера.

нием сополимеров строго чередующегося строения.



где A = O; NR (R = H; C₂H₅; C₆H₅; O-CH₂C₆H₄; M-CH₂OC₆H₄), x = 3, 4, 5.

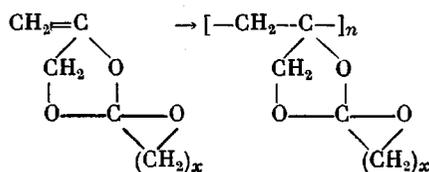
В ИК-спектрах сополимеров с малеиновым ангидридом отсутствуют полосы поглощения в области 1690–1700 см⁻¹, характерные для связей C=C мономеров, наблюдаются полосы поглощения в области 1780–1850 см⁻¹, соответствующие карбонильным группам в звеньях малеинового ангидрида, и в области 1340–1380 см⁻¹, отнесенные к колебаниям групп -CH₂ в спироциклах.

Сополимеризация ускоряется под действием радикального типа инициаторов и температуры и не идет в присутствии ингибиторов, что свиде-

тельствует о радикальной природе процесса. Сополимеризация идет до высоких степеней превращения также в отсутствие инициатора. В соответствии с литературными данными [6] можно предполагать, что сополимеризации предшествует образование донорно-акцепторного комплекса между мономерами, который далее полимеризуется с образованием сополимеров строго чередующегося строения.

Полученные сополимеры на свету и на воздухе утрачивают растворимость в органических растворителях. В ИК-спектрах структурированных сополимеров значительно уменьшается интенсивность поглощения в области 1340 см^{-1} , ответственного за колебания групп CH_2 спироциклов, и появляются полосы поглощения при 3500 , $3000\text{--}2600 \text{ см}^{-1}$ и $1740\text{--}1700 \text{ см}^{-1}$, которые можно отнести к образующимся спиртовым, кислотным и сложноэфирным группам. Эти данные свидетельствуют о том, что сшивание макромолекул может происходить за счет раскрытия спироколец. Структурирование ускоряется в присутствии инициаторов радикального типа.

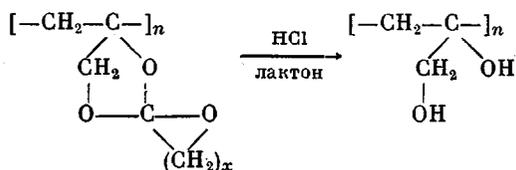
Гомополимеры 2-метиленспироортоэфиров (как и сополимеры) образуются за счет полимеризации по двойной связи без раскрытия спироколец



Нами были выделены олигомеры с $[\eta^{20}] 0,03$ (ТГФ), в ИК-спектрах которых не обнаружено полосы поглощения в области $1690\text{--}1700 \text{ см}^{-1}$, характерной для двойной связи $\text{C}=\text{C}$ мономеров, отсутствуют также полосы поглощения карбонильных групп в области $1715\text{--}1735 \text{ см}^{-1}$, но наблюдаются полосы поглощения в области $1340\text{--}1380 \text{ см}^{-1}$, относящиеся к колебаниям групп CH_2 в спироциклической системе.

Подтверждением карбоцепного строения полимеров является их устойчивость к щелочному гидролизу. ИК-спектры полимеров после обработки щелочью идентичны ИК-спектрам исходных полимеров.

В то же время полимеры разрушались в условиях кислотного гидролиза; продукты реакции были растворимы в воде и содержали группы OH . Гидролиз, по-видимому, идет с отщеплением лактона по следующей схеме:



Установлено, что олигомеры спироортоэфиров устойчивы при хранении в темноте и вакууме, но на свету и на воздухе они утрачивают растворимость. ИК-спектры нерастворимых полимеров содержат интенсивные полосы поглощения в области $3400\text{--}3500 \text{ см}^{-1}$, характерные для групп OH , а также в области $1735\text{--}1740 \text{ см}^{-1}$, соответствующей колебаниям групп $\text{C}=\text{O}$ сложноэфирной группировки; полосы поглощения при $1340\text{--}1380 \text{ см}^{-1}$ полностью исчезают.

Известно, что полимеризация 4-метилен-1,3-диоксоланов и их производных под действием кислот Льюиса происходит с одновременным раскрытием двойной связи и кольца и образованием соответствующих поликетозэфиров [7]. При проведении полимеризации 2-метилен-1,4,6-триоксаспиро-[4,4]-нона на под действием эфирата BF_3 был получен растворимый в водной KOH олигомер с невысоким выходом, содержащий группы $\text{C}=\text{O}$ и не содержащий спироциклов в боковой цепи.

Полученные данные свидетельствуют о том, что полимеризация спи-роортоэфиров может протекать и с раскрытием спирокольца с образова-нием соответствующих поликетозэфиров. В общем случае направление реакции полимеризации по двойной связи или с раскрытием цикла зави-сит от природы используемого катализатора.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Bailey W. J., Sun R. L.* Polymer Preprints, 1972, v. 13, № 1, p. 281.
2. *Bailey W. J.* Polymer Preprints, 1977, v. 18, № 1, p. 17.
3. *Bailey W. J., Endo T. J.* Polymer Sci.: Polymer Symp., 1978, № 64, p. 17.
4. *Bailey W. J., Yamanaki H., Endo T.* Polymer Preprints, 1980, v. 21, № 1, p. 2.
5. *Endo T., Bailey W. J.* Polymer Letters, 1980, v. 18, № 1, p. 25.
6. Антонович А. А., Круглова В. А., Скобеева Н. И., Раговский Г. В., Калабина А. В. Высокомолек. соед. А, 1980, т. 23, № 10, с. 2273.
7. *Goodman M., Aber A. J.* Polymer Sci. A, 1964, v. 2, № 8, p. 3471.

Поступила в редакцию
13.X.1981

2-METHYLENE SPIROORTHOESTERS IN REACTIONS OF POLYMERIZATION AND COPOLYMERIZATION

*Etlis V. S., Shomina F. N., Bulovyatova A. B.,
Tsareva L. A., Pomerantseva E. G.*

Summary

The copolymerization of 2-methylene spiroorthoesters with maleic anhydride and maleimides has been studied. The reaction proceeds following the radical mechanism with the formation of copolymers of 1:1 composition and rigorously alternating structure. Copolymers of 2-methylene spiroorthoesters with maleic anhydride are structured when standing in the air and under the light as a result of opening of spirocycles. Homopolymerization of 2-methylene spiroorthoesters proceeds with the formation of oligomers containing spiro-cycles.