

УДК 541.64:542.952:547.8

КАТИОННАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ 2-МЕТИЛ-4-ВИНИЛОКСИМЕТИЛЕН-1,3-ДИОКСОЛАНА

© 1996 г. Н. П. Шиляева, В. М. Анненкова, С. Ф. Малышева, О. Б. Козырева, В. З. Анненкова

Институт органической химии Российской академии наук
664033 Иркутск, ул. Фаворского, 1

Поступила в редакцию 01.12.95 г.

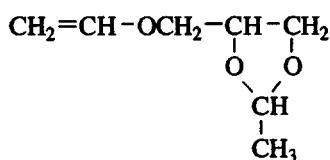
Полимеризация 2-метил-4-венилоксиметилен-1,3-диоксолана под влиянием различных катионных катализаторов в массе и растворе протекает преимущественно с раскрытием двойной связи.

Полимерные циклические ацетали обладают рядом ценных свойств, в том числе высокой химической стойкостью, влаго- и светостойкостью. Широкое применение получили полициклические ацетали на основе ПВС [1]. Как правило они имеют неоднородный состав, поскольку помимо ацетальных содержат звенья ПВС и ПВА.

Полимерные циклические ацетали могут быть получены также полимеризацией диоксоланов, имеющих в положении 2 и (или) 4 виниловую группу. В настоящее время изучена катионная полимеризация 4-метилен-1,3-диоксолана [2], 2-этинил-4-метилен-1,3-диоксолана [3]. Показано, что полимеризация протекает как по двойной связи с сохранением диоксоланового цикла, так и путем его раскрытия с образованием кетоэфирных фрагментов.

В настоящей работе приводятся результаты исследования катионной полимеризации 2-метил-4-венилоксиметилен-1,3-диоксолана (МВОМД), способ получения которого разработан Трофимовым с сотр. [4].

Отличием структуры данного соединения от известных виниловых производных 1,3-диоксолана является разделение двойной связи и диоксоланового цикла оксиметиленовой группой



Квантово-химические расчеты методом АМ1 показали, что в случае, например, 4-метилен-1,3-диоксолана верхняя занятая молекулярная орбиталь делокализована между двойной связью (68%) и ацетальной группой (23%), что и обуславливает вероятность атаки электрофильных агентов как по связи C=C, так и по ацетальному кольцу. В МВОМД двойная связь и диоксолановый цикл разделены тремя σ-связями. Верхняя занятая молекулярная орбиталь в молекуле МВОМД

на 95% сосредоточена на фрагменте винилового эфира, и следует ожидать, что катионная полимеризация его должна идти только по виниловой группе.

Полимеризацию МВОМД проводили в массе или в растворе бензола под влиянием традиционных катионных катализаторов $\text{BF}_3 \cdot \text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ и SnCl_4 , а также с применением катализитических систем $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$, $\text{In}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$. Результаты приведены в таблице.

Наиболее эффективными катализаторами являются $\text{BF}_3 \cdot \text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ и SnCl_4 . Введение 1% таких катализаторов вызывает образование каучукоподобных полимеров; при этом наблюдается выделение тепла и повышение температуры до 40–60°C. В присутствии $\text{BF}_3 \cdot \text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ наибольший выход полимеров (80%) достигается за 1 ч при 20°C, в присутствии растворителя выход снижается на 30%. Образующиеся полимеры бесцветны, температура начального разложения 190–230°C. Применение в качестве катализатора SnCl_4 вызывает мгновенную полимеризацию. За 1–2 мин выход полимера достигает 85% и не зависит от присутствия растворителя. Полимер бесцветен. Температура начального разложения 170–190°C.

Под влиянием $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$ и $\text{In}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$ полимеризация идет медленно. За ходом реакции следили по уменьшению поглощения при 1640 cm^{-1} в ИК-спектрах, характерного для двойной связи. За 30 ч выход полимера достигает 60–70%. Показано, что повышение температуры мало влияет на выход полимера, а присутствие растворителя снижает его на 10–20%. Полимеры имеют светло-коричневый цвет и отвердевают в процессе их очистки от непрореагированного мономера. Температура начального разложения 150–170°C.

Полученные полимеры растворимы в бензole, ацетоне, ДМСО и пиридине. Однако уже в ходе их переосаждения и высушивания растворимость резко снижается. По данным элементного анали-

Катионная полимеризация 2-метил-4-винилоксиметилен-1,3-диоксолана (0.01 моль МВОМД; количество катализатора – 1 мас. % от мономера; МВОМД : C₆H₆ = 1 : 1)

Катализатор	T, °C	Растворитель	Время полимеризации, ч	Выход, %	Температура начала разложения, °C
BF ₃ · O(C ₂ H ₅) ₂	0	–	1	70	200–220
	20	–	1	80	210–230
	20	C ₆ H ₆	1	50	190–210
SnCl ₄	20	–	1–2 мин	85	170–180
	20	C ₆ H ₆	1–2 мин	85	180–190
Al ₂ (SO ₄) ₃ · H ₂ SO ₄	20	–	30	60	150–170
	20	C ₆ H ₆	30	40	150–170
	70	–	30	55	150–170
	70	C ₆ H ₆	30	45	150–170
In ₂ (SO ₄) ₃ · H ₂ SO ₄	20	–	30	65	150–170
	20	C ₆ H ₆	30	50	150–170
	70	–	30	70	150–170
	70	C ₆ H ₆	30	60	150–170

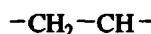
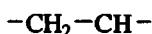
за содержание углерода и водорода в полимерах близко к расчетному.

Физико-химические исследования показали, что в ИК-спектрах полимеров МВОМД имеются полосы поглощения (см⁻¹) группы –CH₂– (2920, 1440); –CH– (2870, 1340); –C–O–C– (1200–1000); –OH (3450).

Величины хим. сдвигов δ (м. д.) в спектрах ЯМР ¹H составляют (в ДМСО): 1.09 (–CH₃); 1.69 (–CH₂); 3.34–3.50 (–O–CH₂; –O–CH–); 4.94 (–O–CH–).

По данным ИК-спектроскопии и спектроскопии ЯМР ¹H в полимерах отсутствуют связи C=C.

На основании полученных данных и измерения относительной интегральной интенсивности резонансных линий в спектрах ЯМР ¹H можно предположить, что при полимеризации МВОМД по катионному механизму образуются полимеры, содержащие фрагменты I и II в соотношении 1 : 1



Образование структуры II может быть объяснено частичным гидролизом диоксоланового цикла.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Полимеризацию МВОМД осуществляли в трехгорлых колбах емкостью 15–20 мл, снабжен-

ных мешалкой, обратным холодильником и термометром. Полученный полимер очищали пересаждением из бензола в петролейный эфир и высушивали в вакууме.

Эфират трехфтористого бора и четыреххлористое олово очищали по методике [5]. Al₂(SO₄)₃ · H₂SO₄, In₂(SO₄)₃ · H₂SO₄ получали по методике [6].

Спектры полученных полимеров снимали на спектрометрах "Specord IR-75" (ИК), "Jeol FX-90Q" (ЯМР ¹H).

Квантово-химические расчеты методом AM1 выполняли с помощью программы HyperChem фирмы "AutoDesir" (версия 3.0 для Windows).

Авторы выражают благодарность В.В. Анненкову (Иркутский государственный университет) за выполнение квантово-химических расчетов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Энциклопедия полимеров. М.: Советская энциклопедия. 1972. Т. 1. С.227.
2. Park J., Yokozawa T., Endo T. // J. Polym. Sci., Polym. Chem. 1993. V. 31. № 5. P. 1141.
3. Park J., Yokozawa T., Endo T. // Makromol. Chem. 1993. B. 194. № 7. S. 2017.
4. Малышева С.Ф., Вяльых Е.П., Трофимов Б.А. // Журн. орган. химии. 1994. Т. 30. № 5. С. 654.
5. Торопцева А.М., Белогородская К.В., Бондаренко В.М. Лабораторный практикум по химии и технологии высокомолекулярных соединений. Л.: Химия, 1972. С. 86.
6. Шостаковский М.Ф., Анненкова В.З., Иванова Л.Т., Гайцева Э.А. А. с. 229470 СССР. // Б. И. 1968. № 33. С. 33.

Cationic Polymerization of 2-Methyl-4-vinyloxymethylene-1,3-dioxolane**N. P. Shilayeva, V. M. Annenkova, S. F. Malysheva, O. B. Kozyreva, and V. Z. Annenkova***Institute of Organic Chemistry, Siberian Division, Russian Academy of Sciences,
ul. Favorskogo 1, Irkutsk, 664033 Russia*

Abstract—It is established that polymerization of 2-methyl-4-vinyloxymethylene-1,3-dioxolane with various cationic catalysts in bulk and in solution proceeds predominantly via double bond opening.