

СОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ НЕНАСЫЩЕННЫХ ПОЛИЭФИРОВ
С ВИНИЛЬНЫМИ И АЛЛИЛЬНЫМИ МОНОМЕРАМИ

XI. СОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ПОЛИДИЭТИЛЕНГЛИКОЛЬФУМАРАТАДИПИНАТА
И НИЗКОМОЛЕКУЛЯРНОГО ПОЛИДИЭТИЛЕНГЛИКОЛЬФУМАРАТА
СО СТИРОЛОМ

C. C. Спасский, Т. В. Молчанова

В ранее опубликованных работах [1—6] сообщалось о результатах изучения реакции сополимеризации ненасыщенных полиэфиров различного химического строения с винильными и аллильными мономерами. Для исследованных систем были определены константы сополимеризации. Определение констант проводили для полигликольфумаратов, имеющих молекулярный вес 1500—2000 и обычно применяемых для производства армированных стеклопластиков. Однако, как правило, в практике изготовления армированных пластиков используются не чистые полигликольфумараты, а смешанные, синтезированные из насыщенной и ненасыщенной кислот и гликоля.

В данной работе ставилась задача изучить, как влияет на константы сополимеризации введение в ненасыщенный полиэфир насыщенной кислоты и изменение молекулярного веса полиэфира при реакции с винильными мономерами. Для выяснения этих вопросов была изучена сополимеризация полидиэтиленгликольфумаратадипината (мол. вес 1610) и полидиэтиленгликольфумарата (мол. вес 510) со стиролом.

В табл. 1 представлены результаты изучения реакции сополимеризации полидиэтиленгликольфумаратадипината и полидиэтиленгликольфумарата со стиролом. На рисунке (а и б) дан графический расчет констант сополимеризации для этих систем. Расчет констант проведен по методике, описанной ранее [1,2]. В табл. 2 сравниваются значения найденных констант с ранее определенными [4] для полидиэтиленгликольфумарата (мол. вес. 1970) и стирола и с константами для диэтилфумарата и стирола [7].

Из табл. 2 видно, что константы сополимеризации для полидиэтиленгликольфумарата и полидиэтиленгликольфумаратадипината имеют близкие значения. Это обстоятельство согласуется с ранее установленным фактом [3, 4] незначительного различия констант сополимеризации для полиэфиров различного строения в реакциях с одним и тем же мономером.

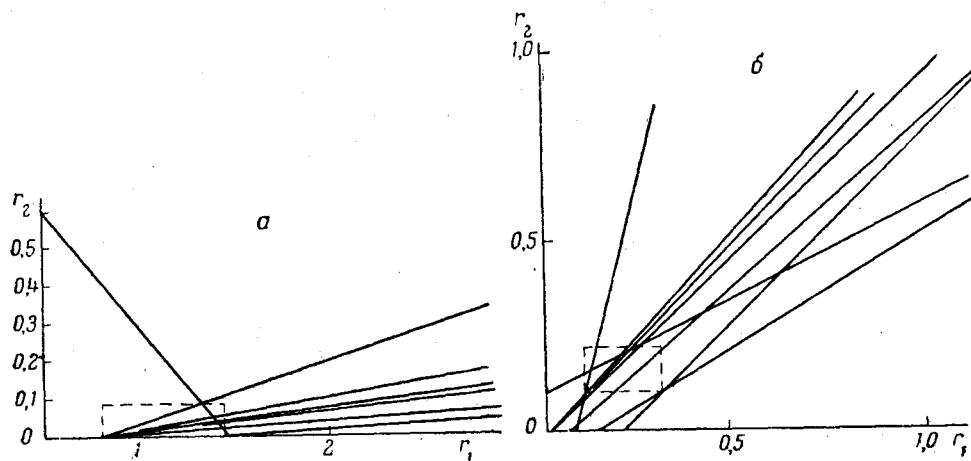
Из сравнения констант сополимеризации полидиэтиленгликольфумарата с различным молекулярным весом и диэтилфумарата со стиролом видно, что наименьшая активность стирола наблюдается при реакции сополимеризации с полиэфиром, имеющим молекулярный вес 1970; при реакции с полиэфиром, обладающим молекулярным весом 510, активность стирола повышается. Наиболее высокую активность имеет стирол при реакции с диэтилфумаратом. Такое поведение стирола согласуется с ранее изложенными представлениями [3] о причинах уменьшения его активности в реакциях сополимеризации с ненасыщенными полиэфирами по сравнению с сополимеризацией с диэфирами фумаровой кислоты. Полиэфир-

Таблица 1

Сополимеризация ненасыщенных полиэфиров со стиролом

Система	Взято исходных компонентов, моли·10 ³			Выход сополимера, %	Состав сополимера, моли·10 ³			Состав реакционной смеси, моли·10 ³		Прореагировало фумаровых звеньев, %		
	звеньев полиэфира		винильного мономера		звеньев полиэфира		винильного мономера	звеньев полиэфира	винильного мономера			
	всего	с учетом прореагировавших звеньев			всего	в том числе прореагировавших						
Полидизиленгликоль-фумаратадипинат (мол. вес. 1610) — стирол	1,360	0,650	1,360	4,2	0,0644	0,0308	0,0226	0,619	1,337	47,0		
	0,8692	0,3781	1,7384	6,3	0,0769	0,03345	0,0259	0,345	1,7125	43,0		
	1,0523	0,7334	2,1041	5,8	0,0814	0,0568	0,0477	0,6766	2,0564	70,0		
	0,7944	0,476	3,177	4,4	0,0614	0,0368	0,0375	0,439	3,139	59,0		
	0,7508	0,4685	3,003	4,9	0,0659	0,0411	0,0384	0,4274	2,965	62,0		
	1,822	0,7808	0,7613	6,3	0,1013	0,05197	0,03	0,6785	0,7313	51,5		
	1,179	0,5647	2,359	5,4	0,08646	0,0414	0,0408	0,5233	2,318	48,0		
Полидизиленгликоль-фумарат (мол. вес. 510) — стирол	3,275	0,982	1,052	2,4	0,08	0,024	0,024	0,958	1,028	30		
	2,727	0,8181	0,903	2,5	0,0704	0,0211	0,0201	0,797	0,883	30		
	2,876	0,8628	0,959	3,9	0,1151	0,03453	0,0336	0,8283	0,925	31		
	3,04	1,0154	1,012	3,0	0,094	0,0313	0,0273	0,984	0,985	33		
	2,573	0,772	0,643	4,2	0,1069	0,0321	0,0307	0,740	0,612	29		
	2,943	0,8829	0,5865	5,4	0,1516	0,04548	0,048	0,8374	0,5385	30		
	2,938	0,7202	0,5865	5,4	0,1541	0,0493	0,0434	0,6809	0,5431	33		

ные подвески трехмерных молекул, образующиеся при сополимеризации ненасыщенных полиэфиров с винильными мономерами, экранируют их радикальные концы и затрудняют доступ к ним особенно тем мономерам,



Графический расчет констант сополимеризации для системы:

а — полидиэтиленгликольфумаратадипинат — стирол; *б* — полидиэтиленгликольфумарат (мол. вес. 510) — стирол

Таблица 2

Константы сополимеризации ненасыщенных полиэфиров и диэтилфумарата со стиролом при 60°

Система	r_1	r_2
Полидиэтиленгликольфумарат (мол. вес 1970) — стирол [4]	$1,46 \pm 0,53$	$0,03 \pm 0,015$
Полидиэтиленгликольфумаратадипинат (мол. вес 1610) — стирол	$1,12 \pm 0,32$	$0,05 \pm 0,05$
Полидиэтиленгликольфумарат (мол. вес. 510) — стирол	$0,20 \pm 0,10$	$0,16 \pm 0,06$
Диэтилфумарат — стирол [6]	$0,07 \pm 0,007$	$0,30 \pm 0,02$

которые имеют у двойной связи громоздкие группы, такие, например, как фенильные. При значительном уменьшении молекулярного веса полиэфира, участвующего в реакции сополимеризации, полиэфирные подвески становятся более короткими и стерические препятствия для реакции мономеров с радикальным концом трехмерной молекулы уменьшаются.

В связи с тем, что активность стирола в реакциях сополимеризации с ненасыщенными полиэфирами меняется в зависимости от величины молекулярного веса, будет меняться и количество стирола, необходимого для получения азеотропного сополимера. Это обстоятельство следует учитывать при разработке рецептуры связующих для армированных стеклопластиков.

Экспериментальная часть

Полидиэтиленгликольфумарат получали поликонденсацией малеинового ангидрида и диэтиленгликолем при молярном соотношении 1 : 1; полидиэтиленгликольфумаратадипинат — поликонденсацией

коля с малеиновым ангидридом и адипиновой кислотой при молярном соотношении 1 : 0,5 : 0,5. Конденсацию проводили в атмосфере азота при 120° в течение 2 час. и при 190° до заданного кислотного числа. Как известно, в этих условиях малеиновые связи изомеризуются в фумаровые [8, 9]. Малеиновый ангидрид и гликоль очищали от примесей перегонкой в вакууме.

Полидиэтиленгликольфумарат имел следующую характеристику: d_4^{20} 1,2970; кислотное число 110,2; число омыления 583,4; молекулярный вес, рассчитанный по кислотному числу, 510. Полидиэтиленгликольфумаратадипинат имел d_4^{20} 1,2413; кислотное число 34,8; число омыления 564,3; молекулярный вес, рассчитанный по кислотному числу, 1610. Стирол очищали известными методами. После очистки он имел d_4^{20} 0,9064, n_D^{20} 1,5462.

Сополимеризацию полизифиров со стиролом проводили в запаянных стеклянных ампулах в атмосфере азота. Ампулы помещали в термостат, где поддерживали температуру $60 \pm 0,1^\circ$. В качестве инициатора реакции применяли перекись бензоила. После проведения реакции до нужной глубины превращения ампулы вынимали из термостата и замораживали жидким азотом. Для отделения трехмерного сополимера от остальных продуктов реакции содержимое ампулы обрабатывали ацетоном. Промывание ацетоном длилось до тех пор, пока добавление воды в ацетон не давало помутнения, что достигалось обычно через 5—6 дней. Сополимер после отмычки растворимых в ацетоне продуктов высушивали в вакууме при 80° до постоянного веса.

Состав сополимеров рассчитывали по данным элементарного анализа на кислород. Для определения количества прореагировавших звеньев полизифира был применен метод, основанный на правиле аддитивности удельных объемов и определенной величине усадки мономеров при полимеризации. Количество прореагировавших двойных связей определяли по формуле $x = (a\delta_{\text{п}} + b\delta_{\text{M}_2} - \delta_{\text{c}}) / P_{\text{M}_2}$, где x — весовая доля прореагировавших звеньев полизифира в сополимере; a , b — весовые доли винильного мономера и полизифира в сополимере, соответственно; $\delta_{\text{п}}$, δ_{M_2} , δ_{c} — удельные объемы полимера винильного мономера, полизифира и сополимера; P_{M_2} — удельная усадка звена полизифира. Плотность сополимеров определяли пикнометрически. Сополимеры перед определением плотности таблетировали при 150° и давлении 200 кГ/см².

Выводы

1. Изучена сополимеризация полидиэтиленгликольфумаратадипината и низкомолекулярного полидиэтиленгликольфумарата со стиролом.

2. Установлено, что константы сополимеризации полидиэтиленгликольфумарата и полидиэтиленгликольфумаратадипината, имеющих незначительное различие в величине молекулярного веса, в реакции сополимеризации со стиролом имеют близкие значения.

3. При значительном уменьшении молекулярного веса полизифира активность стирола в сополимеризации с ненасыщенным полизифиром повышается и приближается к активности стирола в реакциях с диэфирами фумаровой кислоты.

Уральский филиал АН СССР
Институт химии

Поступила в редакцию
18 IV 1960

ЛИТЕРАТУРА

- С. С. Спасский, А. И. Тарасов, А. В. Токарев, Ж. физ. химии, 33, 249, 1959.
- А. В. Токарев, С. С. Спасский, Ж. физ. химии, 33, 554, 1959.
- С. С. Спасский, А. В. Токарев, М. А. Михайлова, М. Е. Матькова, Т. В. Молчанова, Ж. общ. химии, 30, 250, 1960.

4. С. С. Спасский, М. А. Михайлова, А. И. Тарасов, Т. В. Молчанова, М. Е. Матькова, Ж. физ. химии, **33**, 1449, 1959.
5. С. С. Спасский, М. Е. Матькова, Ж. общ. химии, **29**, 3438, 1959.
6. С. С. Спасский, А. И. Тарасов, Ж. общ. химии, **30**, 257, 1960.
7. F. M. Lewis, C. Walling, W. Cummings, E. R. Briggs, F. R. Mayo, J. Amer. Chem. Soc., **70**, 1519, 1948.
8. O. Butler, B. Mohr, Macromolek. Chem., **8**, 217, 1953.
9. T. E. Bockstahler, J. A. Brown, J. Rosenthal, Industr. and Engng. Chem., **46**, 1693, 1954.

**COPOLYMERIZATION OF UNSATURATED POLYESTERS WITH VINYL
AND ALLYL MONOMERS. XI. COPOLYMERIZATION
OF POLYDIETHYLENEGLYCOLFUMARATEADIPINATE AND OF LOW
MOLECULAR POLYETHYLENEGLYCOLFUMARATE WITH STYRENE**

S. S. Spasskič, T. V. Molchanova

S u m m a r y

The copolymerization of polyethyleneglycolfumarateadipate and of low molecular polydiethyleneglycolfumarate with styrene has been investigated. The relative reactivity ratios of polydiethyleneglycolfumarate and polyethyleneglycolfumarateadipate were found to possess close values. When the molecular weight of the polyester is considerably lowered the activity of styrene in the copolymerization reaction with unsaturated polyesters increases, approaching that of styrene in reactions with diesters of fumaric acid.