

**СИНТЕЗ И ОСНОВНЫЕ СВОЙСТВА ПОЛИЭФИРАКРИЛАТОВ
РАЗЛИЧНОЙ СТЕПЕНИ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ**

*A. A. Берлин, Т. Я. Кефели, Ю. М. Филипповская,
Ю. М. Сивергин*

В предыдущих сообщениях был описан принцип синтеза, полимеризация и основные свойства полимеров нового класса олигомерных веществ — полиэфиракрилатов [1—3]. Описанные в этих работах полиэфиракрилаты различались природой взятых в реакцию двусосновных кислот и гликолов при общей для всех синтезированных соединений степени полимеризации, равной единице.

Однако принцип реакции конденсационной теломеризации [1,2] обуславливает возможность получения (при данных исходных кислотах и гликоле) практически неограниченного количества различных полиэфиракрилатов с широким интервалом степени полимеризации, в первом приближении определяемой уравнением

$$\bar{n} = \frac{2[\text{DK}]}{[\text{OK}]} \cdot \frac{k_p}{k_o},$$

где $[\text{DK}]$ — число молей двусосновной кислоты; $[\text{OK}]$ — число молей однососновной кислоты; k_p — константа скорости роста цепи; k_o — константа скорости обрыва цепи (в исследуемых условиях $k_p/k_o \approx 1$).

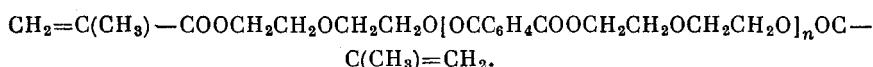
Указанная выше зависимость между количеством одно- и двусосновной кислот позволила предполагать, что уменьшение дозировки метакриловой кислоты должно привести к образованию теломергомологов более высокой степени полимеризации.

В настоящем сообщении изложены результаты исследования влияния соотношения исходных компонентов при конденсационной теломеризации на степень полимеризации, свойства и скорость полимеризации полученных эфиров с различным расстоянием между функциональными группами, а также результаты синтеза новых типов полиэфиракрилатов на основе тиодивалерьяновой кислоты. Исследования проводили на примере реакции фталевого ангидрида, диэтиленгликоля и метакриловой кислоты, дозировки которой варьировались. Для синтеза указанных продуктов реакцию конденсационной теломеризации осуществляли в среде инертных растворителей с азеотропной отгонкой реакционной воды.

Синтез полиефиров с $\bar{n} \leq 2$ проводили в толуоле. Более высокомолекулярные продукты ($\bar{n} = 4, 8$ и 20), вследствие их плохой растворимости в толуоле, синтезировали в среде хлорбензола. Количество исходных компонентов для получения полиэфиракрилатов со степенью полимеризации > 1 в каждом отдельном случае устанавливали в зависимости от взятого для синтеза количества метакриловой кислоты. В качестве катализаторов были применены серная кислота и *n*-толуолсульфокислота; присутствие последней обеспечивало получение значительно менее окрашенных продуктов. Продолжительность процесса колебалась, в зависимости от температуры реакции, в пределах 8—12 час.

По окончании отгонки реакционной воды и отмыки реакционной массы до нейтральной реакции раствор полиэфира очищали от смолоподобных примесей активированной окисью алюминия, после чего растворитель удаляли в вакууме. Выходы полиэфиракрилатов обычно составляли 80—87 % от теоретического.

Исследование полученных продуктов показало, что при уменьшении дозировок метакриловой кислоты с 2,2 моля на 1 моль двухосновной кислоты до 0,1 моля, в согласии с теорией получаются полиэфиракрилаты, основная масса которых состоит из полиэфиров со степенью полимеризации (\bar{n}) от 1 до 20 общей формулы:



что подтверждается физико-химическими показателями, полученными для этих продуктов (см. табл. 1)¹.

Таблица 1

Физико-химические свойства полиэфиракрилатов

Отношение двухосновной кислоты к метакриловой кислоте, моли	Условное название полиэфиракрилатов	Элементарный состав, %				Молекулярный вес		
		С		Н		криоскопическим методом	изопиоститическим методом	вычислено
		найдено	вычислено	найдено	вычислено			
1 : 2	МДФ-1	60,0	60,2	6,1	6,3	492	—	478
1 : 1	МДФ-2	—	60,4	—	5,9	654	728	714
1 : 0,5	МДФ-4	60,2	60,6	5,8	5,5	—	1137	1187
1 : 0,25	МДФ-8	59,7	60,7	5,5	5,3	—	2275	2132
1 : 0,1	МДФ-20	59,8	60,9	5,3	5,1	—	4282	4966

Условное название полиэфиракрилатов	Эфирное число, мг КОН		Бромное число, г Br/100 г		n_{D}^{20}	d_{20}^{20}	M_{RD}	
	найдено	вычислено	найдено	вычислено			найдено	вычислено
МДФ-1	461,5	469	69,4	66,8	1,4930	1,1475	121,1	118,6
МДФ-2	459,1	473	39,8	44,8	1,5150	1,2130	177,5	175,2
МДФ-4	462,2	473	25,4	26,9	1,5291	1,2450	290,0	287,5
МДФ-8	457,4	474	17,4	14,9	1,5340	1,248	530	518
МДФ-20	453,0	474	5,75	6,4	1,5479	1,308	1205	1192

Исследование скоростей трехмерной полимеризации полученных полиэфиракрилатов разной степени полимеризации показало, что до $\bar{n}=8$ скорость полимеризации в конденсированной фазе при 80—100° в присутствии 1 % перекиси бензоила уменьшается незначительно (см. табл. 2). Как и предполагалось [4], такое снижение скоростей полимеризации может быть объяснено пространственными затруднениями, обусловленными величиной и структурой сложно-эфирного блока полиэфиракрилата. Полиэфиры с $\bar{n}=8$ и 20 не способны полимеризоваться до стеклообразного продукта даже в течение 24—30 час., однако указанные продукты, так же как и полиэфиры с более низкой степенью полимеризации, хорошо совмещаются со стиролом или метилметакрилатом с образованием неплавких и нерастворимых сополимеров.

Способность полиэфиракрилатов с $\bar{n}>1$ к реакции полимеризации и сополимеризации за счет концевых метакрильных групп позволяет рассматривать реакцию как трехмерную блок-полимеризацию.

¹ Физико-химические анализы полиэфиракрилатов выполнены В. Т. Добровольской.

Предварительные исследования свойств трехмерных блок-сополимеров полиэфиракрилатов с $\bar{n} = 2, 4$ и 8 показали, что с увеличением сложно-эфирного блока повышается эластичность и адгезия полимера к стеклу и металлам. Обращает на себя также внимание резкое уменьшение объемных усадок и внутренних напряжений при полимеризации полиэфиракрилатов с большим размером полиэфирного блока (табл. 2). Все это подтверждает ранее высказанное предположение о влиянии величины и гибкости поперечных групп на контракцию при полимеризации и свойства трехмерных блок-сополимеров [1—3].

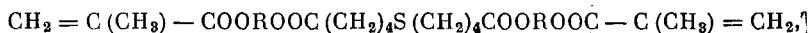
Таблица 2

Скорости отверждения диметакрилатполи-[(диэтиленгликоль)фталатов] различной степени полимеризации
(Температура 100° , концентрация перекиси бензола 1%)

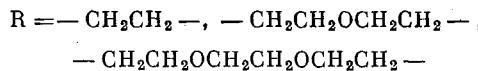
Степень полимеризации	Время отверждения, сec.		Объемная усадка при переходе в стекло, %	Примечания
	потеря текучести	стеклообразное состояние ($w=90\%$)		
1	25	45	5,2	
2	75	120	3,7	
4	155	210	1,81	
8	84	—	1,02	Нагревание 30 мин., при 100° образуется упругий полимер
20	200	—	0,76	После нагревания в течение 30 мин. в резиноподобном полимере 20% растворимой фракции

В целях получения трехмерных полимеров с большой гибкостью полиэфирного блока нами был осуществлен синтез полиэфиракрилатов на основе тиодивалиановой кислоты и сульфондивалиановой кислоты¹. Такие способные к трехмерной полимеризации олигомерные вещества могли бы представлять значительный технический интерес, так как в настоящее время тиодивалиановая кислота может быть получена в значительных количествах из тетрахлорпентана, являющегося попутным продуктом синтеза аминозантановой кислоты по методу Несмеянова и Фрейдлиной [5].

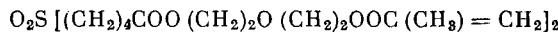
На основе тиодивалиановой кислоты, моно-, ди- или триэтиленгликоля и метакриловой кислоты, при молярном соотношении компонентов соответственно $1 : 2 : 2,2$, были синтезированы три новых типа полиэфиракрилатов: диметакрилат-(бис-этиленгликоль)тиодивалианат [МГТВ-1], диметакрилат-(бис-диэтиленгликоль)тиодивалианат (МДГТВ-1), диметакрилат-(бис-триэтиленгликоль)тиодивалианат (МТГТВ-1) общей формулы:



где



В аналогичных условиях на основе сульфондивалиановой кислоты, диэтиленгликоля и метакриловой кислоты синтезирован диметакрилат-(бис-диэтиленгликоль)сульфондивалианат (МДГСВ-1):



Исследование основных физико-химических характеристик синтезированных веществ позволяет утверждать, что они в соответствии с теорией

¹ Авторы весьма признательны Р. Х. Фрейдлиной и Р. Г. Петровой, любезно предоставившим для нашей работы тиодивалиановую и сульфондивалиановую кислоты.

представляют собой полиэфиракрилаты со средней степенью полимеризации = 1 (см. табл. 3).

Установлено, что полученные полиэфиры способны к гомополимеризации и сополимеризации со стиролом, метилметакрилатом, акрилонитрилом и другими мономерами в присутствии инициаторов, а также к фотополимеризации, с образованием упругих, неплавких и нерастворимых полимеров трехмерной структуры.

Таблица 3

Физико-химические свойства полиэфиракрилатов¹

Наименование соединения (по средней формуле)	Условное название полиэфиракрилатов	Молекулярный вес		Эфирное число, мг КОН		Бромное число, г Br/100 г		n_D^{20}	d_{20}^{20}	MR_D	
		найдено (криоскопическое)	вычислено	найдено	вычислено	найдено	вычислено			найдено	вычислено
Диметакрилат-(бис-этиленгликоль)тиодивалерианат	МГТВ-1	—	458,6	484	490	72,3	69,8	1,4841	1,121	118	117,55
Диметакрилат-(бис-диэтиленгликоль)тиодивалериат ²	МДГТВ-1	509	546,7	406,4	410,5	56,5	58,5	1,4850	1,125	139,4	139,3
Диметакрилат-(бис-триэтиленгликоль)тиодивалериат	МТГТВ-1	646	634,8	350,4	353,5	51,8	50,4	1,4848	1,127	161,1	161,06
Диметакрилат-(бис-диэтиленгликоль)сульфондивалериат	МДГСВ-1	—	578,7	387,7	388	56,5	55,3	1,4762	1,126	144,9	144,8

¹ Исследуемые продукты не содержат свободных гидроксильных групп. Кислотные числа колеблются от 0,0 до 1,4 мг КОН.

² Найдено %: С 58,1; Н 8,13; S 5,42. Вычислено %: С 57,3; Н 7,73; S 5,87.

Экспериментальная часть

Диметакрилаты поли-[(диэтиленгликоль)фталаты] различной степени полимеризации получали методом конденсационной теломеризации в результате взаимодействия фталевого ангидрида, диэтиленгликоля и метакриловой кислоты, дозировки которой варировали. Синтез обычно осуществляли в трехгорной колбе, снабженной механической мешалкой термометром и ловушкой для воды типа Дина и Старка с обратным ходильником.

В случае применения для азеотропной отгонки реакционной воды растворителей с удельным весом >1 использовали ловушку, конструкция которой обеспечивала удаление накапливающейся над растворителем воды и возврат отогнанного растворителя в реакционную массу.

Диметакрилатполи-[(диэтиленгликоль)фталат] с $n=2$ (МДФ-2). Реакционную смесь, состоящую из 148 г (1 моль) фталевого ангидрида, 159 г (1,5 моля) диэтиленгликоля, 86 г (1 моль) метакриловой кислоты, 0,9 г (1 % от веса метакриловой кислоты) гидрохинона, 15,8 г (4 % от веса реагирующих компонентов) серной кислоты и 600 мл толуола, нагревали при 110—115° и энергичном перемешивании в течение 9—11 час. до полного прекращения выделения реакционной воды. По окончании син-

теза реакционную массу, охлажденную до комнатной температуры, промывали 10%-ным водным раствором хлористого натрия (во избежание образования стойких эмульсий), нейтрализовали 10%-ным водным раствором хлористого натрия, содержащим 5% углекислого натрия, и окончательно промывали 5%-ным раствором хлористого натрия. Нейтральный толуольный раствор полизифира сушили безводным сульфатом натрия, после чего растворитель отгоняли в вакууме (остаточное давление 5—10 мм) при температуре водяной бани 50—60°.

Выход эфира составлял 80—83% от теоретически рассчитанного. Полученный полизифир очищали от смелообразных продуктов и кислых эфиров окисью алюминия, активированной нагреванием до 400—450°. Выход очищенного продукта составлял ~60% от теоретического. Средний молекулярный вес полизифира, определенный криоскопическим методом, равен 654, изопиостатическим методом — 728; вычисленный для $C_{36}H_{42}O_{15}$ — 714. Эфирное число: найдено 459,1, вычислено 473. Бромное число: найдено 39,8, вычислено 44,8. n_D^{20} 1,5150; d_{20}^{20} 1,2130, MR_D найд 177,50; MR_D выч 175,2.

Аналогичным методом были синтезированы диметакрилат-поли-[*(диэтиленгликоль)фталаты*] со степенью полимеризации \bar{n} = 4,8 и 20. В этом случае реакцию конденсационной теломеризации для полного растворения образующихся полизифиров проводили в среде хлорбензола. Молярные соотношения фталевого ангидрида, диэтиленгликоля и метакриловой кислоты составляли для \bar{n} = 4 — соответственно 1 : 1,25 : 0,5; для \bar{n} = 8 — 1 : 1,125 : 0,25; для \bar{n} = 20 — 1 : 1,05 : 0,1.

Элементарный анализ и свойства полученных эфиров приведены в табл. 1. Во всех исследуемых образцах полизифиракрилатов свободных ОН-групп не обнаружено.

Диметакрилат(*бис-диэтиленгликоль*)тиодивалерианат. 1 моль тиодивалериановой кислоты, 2 моля диэтиленгликоля, 2,2 моля метакриловой кислоты, 4% (от веса реагирующих компонентов) катализатора — *n*-толуольсульфокислоты, 0,2—0,5% (от веса метакриловой кислоты) ингибитора (гидрохинона или фенотиазина) и 150—200% (от веса компонентов) толуола или ксилола, нагревали в трехгорлой колбе, снабженной мешалкой, термометром и ловушкой для воды, в течение 10—12 час. при температуре кипения применяемого растворителя.

Реакцию этерификации контролировали по количеству выделяющейся воды. По прекращении выделения воды реакционную массу при комнатной температуре промывали 10—20%-ным водным раствором поваренной соли, нейтрализовали 5%-ным водным раствором углекислого натрия и окончательно промывали 10%-ным раствором поваренной соли до нейтральной реакции. Раствор эфира сушили безводным сульфатом натрия, после чего растворитель отгоняли при 10—15 мм остаточного давления при температуре водяной бани 50—70°. Выход эфира составлял 65—75% от теоретического; после очистки активированной окисью алюминия — 50—60% от теоретического.

Найдено %:	C 58,4;	H 8,13;	S 5,42.
Вычислено %:	C 57,3;	H 7,73;	S 5,87.

В аналогичных условиях были синтезированы диметакрилат (*бис-диэтиленгликоль*)тиодивалерианат, диметакрилат (*бис-триэтиленгликоль*)тиодивалерианат, а также, на основе сульфондивалериановой кислоты — диметакрилат (*бис-диэтиленгликоль*)сульфондивалерианат. Физико-химические свойства полученных полизифиракрилатов приведены в табл. 3.

Выводы

1. Исследована зависимость степени полимеризации полизифиракрилатов от соотношения исходных дву- и одноосновной кислот в процессе конденсационной теломеризации.

2. Установлено, что уменьшение количества метакриловой кислоты в процессе поликонденсации, по сравнению с необходимым для получения мономеров с предельной степенью обрыва цепи, приводит к образованию различных, способных к трехмерной полимеризации, олигомеров со степенью полимеризации >1 .

3. На основе фталевого ангидрида, диэтиленгликоля и метакриловой кислоты получены новые типы полиэфиракрилатов со степенью полимеризации $n = 2; 4; 8$ и 20 .

4. Экспериментально подтверждено теоретическое положение об уменьшении контракции, повышении адгезионных свойств и эластичности продуктов трехмерной полимеризации полиэфиракрилатов с увеличением размеров полиэфирного блока.

5. Показано, что даже при уменьшении расходного коэффициента по метакриловой кислоте в $10-20$ раз, полиэфиракрилаты обладают высокой активностью и способны к сополимеризации со стиролом и рядом других мономеров с образованием неплавких и нерастворимых продуктов.

6. На основе тиодивалериановой кислоты,mono-, ди- и триэтиленгликоля и метакриловой кислоты, а также на основе сульфондивалериановой кислоты, диэтиленгликоля и метакриловой кислоты, получены и охарактеризованы новые типы полиэфиракрилатов:³ диметакрилат(бис-этиленгликоль)тиодивалерианат, диметакрилат(бис-диэтиленгликоль)-тиодивалерианат, диметакрилат(бис-триэтиленгликоль)тиодивалерианат и диметакрилат(бис-диэтиленгликоль)сульфондивалерианат.

Институт химической физики
АН СССР

Поступила в редакцию
14 XII 1959

ЛИТЕРАТУРА

1. А. А. Берлин, Г. Л. Попова, Е. Ф. Исаева, Докл. АН СССР, **123**, 282, 1958.
2. А. А. Берлин, Г. Л. Попова, Е. Ф. Исаева, Высокомолек. соед., **1**, 951, 1959.
3. А. А. Берлин, Г. Л. Попова, Е. Ф. Исаева, Докл. АН СССР, **126** 83, 1959.
4. А. А. Берлин, Е. Ф. Родионова, А. К. Добагова, Сборник общ. химии, **2**, 1554, 1953.
5. А. Н. Несмеянов, А. И. Захаркин, Р. Г. Петрова, Изв. АН СССР. Отд. хим. наук, 1954, 253.

THE SYNTHESIS AND BASIC PROPERTIES OF POLYACRYLATE ESTERS OF DIFFERENT DEGREES OF POLYMERIZATION

*A. A. Berlin, T. Ya. Kefeli, Yu. M. Filippovskaya,
Yu. M. Sivergin*

S u m m a r y

The effect of methacrylic acid doses in the reaction of condensation telomerization has been studied with respect to the degree of polymerization, the composition and the properties of the polyacrylate esters as well as of their rate of three-dimensional polymerization.

Lowering the amount of methacrylic acid below that required for obtaining monomers with the ultimate degree of chain termination leads to the formation of crosslinking oligomers with degree of polymerization above 1.

The following new polyacrylate esters have been synthesized by the method of condensation telomerization:

dimethacrylate-poly-(diethyleneglycol phthalates) with degree of polymerization $n = 2, 4, 8$ and 20 ;

dimethacrylate(bis-ethyleneglycol)thiodivalerate, dimethacrylate(bis-diethyleneglycol)thiovalerate and dimethacrylate(bis-triethyleneglycol)thiodivalerate;

dimethacrylate(bis-diethyleneglycol)sulfodivalerate.

The visco-liquid oligomers synthesized are capable of homopolymerization and copolymerization with a number of unsaturated monomers.