

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том (4) IX

СОЕДИНЕНИЯ

1967

№ 6

УДК 541.64:678.55

СИНТЕЗ ДИМЕТАКРИЛАТОЛИГОТЕРАМЕТИЛЕНГЛИКОЛЕЙ *

A. A. Берлин, Н. Г. Матвеева, Э. С. Панкова

В результате исследований в области полимеризационноспособных соединений, в частности, олигоэфиракрилатов, синтезированных методом конденсационной теломеризации дикарбоновых кислот с гликолями или полиолами и акриловыми кислотами в качестве телогенов, было получено большое число олигомеров сложноэфирной природы с концевыми непредельными группами [1], при полимеризации которых образуются сетчатые полимеры с разнообразными свойствами [2].

Вследствие гибкости цепи, химической стойкости и ряда других ценных качеств большой интерес могут представлять олигомерные простые эфиры с непредельными концевыми группами, способные превращаться в трехмерные сетчатые полимеры, которые будут обладать различными свойствами в зависимости от природы и длины олигомерного блока. Такие олигомеры могут быть получены полимеризацией циклических окисей.

Ранее были сделаны попытки использовать в качестве сокатализаторов при катионной полимеризации циклических эфиров непредельные соединения, например метакриловую кислоту [3], аллилглицидиловый эфир [4] и глицидилметакрилат [4, 5]. В результате были получены полиалкиленгликоли с непредельными группами на конце макромолекулы или в виде боковых ответвлений, способные превращаться в разветвленные или сетчатые полимеры. Однако названные выше непредельные соединения рассматривались и использовались только в качестве сокатализаторов.

Для получения полимеризационноспособных олигомеров с непредельными группировками на обоих концах олигомерной молекулы нами была использована катионная полимеризация циклических эфиров и ацеталей в присутствии передатчиков цепи — различных производных акрилового и аллилового рядов [6].

В этой работе изучались условия реакции и возможность регулирования молекулярного веса образующихся олигомеров.

В качестве циклического эфира был выбран тетрагидрофуран (ТГФ), а передатчика цепи-телогена — метакриловый ангидрид (АМАК); катализатором служила пятихлористая сурьма.

Экспериментальная часть

ТГФ предварительно выдерживали над едким кали, затем несколько раз кипятили и перегоняли над металлическим натрием, после чего окончательно освобождали от следов влаги разгонкой на колонке над Na-бензофеноном в токе аргона [7]; для полимеризации использовали фракцию с т. кип. 66°. АМАК перегоняли в вакууме, отбирая фракцию с т. кип. 84°/11 мм [8], n_D^{20} 1,4530. $SbCl_5$ квалификации ч. дополнительной очистке не подвергали.

* 45-е сообщение из серии «Полиреакционные олигомеры».

**Влияние соотношения компонентов на выход и молекулярный вес олигомеров
(ТГФ — 0,25 моля, 19—21°, продолжительность 24 часа)**

Количество АМАК · 10 ³ , моли	Мольное соотношение ТГФ : АМАК	Количество SbCl ₅ · 10 ³ , моли	Выход, %	Бромные числа	Числа омыления	Мол. вес
1,62	154:1	10	51,0	5,83	—	5500
6,5	38,5:1	10	50,3	15,0	—	2130
13	19:1	10	49,0	28,1	101	1140
26	9,5:1	10	48,7	40,5	158	800
1,62	154:1	7,5	65,0	5,12	—	6250
3,25	77:1	7,5	61,9	7,12	—	4500
6,5	38,5:1	7,5	64,6	13,0	—	2460
13	19:1	7,5	47,5	27,1	96	1180
3,25	77:1	5	66,6	7,00	—	4570
6,5	38,5:1	5	53,0	12,3	—	2600
13	19:1	5	57,3	21,4	—	1500
26	9,5:1	5	44,8	24,6	90	1300
1,62	154:1	2,5	60,4	3,86	—	8290
3,25	77:1	2,5	67,1	5,65	—	5660
6,5	38,5:1	2,5	66,2	9,32	—	3430
13	19:1	2,5	59,0	15,0	56,3	2130
26	9,5:1	2,5	46,3	17,1	64,6	1870
1,62	154:1	1,25	67,0	3,23	—	9900
3,25	77:1	1,25	66,4	4,23	—	7560
6,5	38,5:1	1,25	66,8	7,36	—	4340
13	19:1	1,25	61,7	10,3	—	3100
26	9,5:1	1,25	42,5	8,91	—	3580
1,62	154:1	0,625	68,5	2,09	—	15300
3,25	77:1	0,625	71,2	3,4	—	9400

Полимеризация. В колбу, заполненную аргоном, вводили 0,25 моля ТГФ и рассчитанное количество АМАК. После охлаждения до 5° к смеси при перемешивании сразу прибавляли SbCl₅. Температуру реакционной массы быстро поднимали до 20° и выдерживали в пределах 19—21° в течение 24 час. Образовавшуюся густую массу растворяли в эфире, который содержал небольшое количество метакриловой кислоты. Для удаления катализатора и частично непрореагированного АМАК раствор охлаждали и пропускали газообразный аммиак, поддерживая температуру в пределах 5—7°. Образовавшуюся суспензию выливали в воду, эфирный слой отделяли и промывали несколько раз водой до нейтральной реакции. Эфирный раствор сушили над прокаленным Na₂SO₄, после чего в вакууме удаляли растворитель. Соотношения компонентов, выход, бромные числа и другие характеристики олигомеров представлены в таблице. Диметакрилатолиготетраметиленгликоли представляют собой в зависимости от молекулярного веса жидкые, воскообразные или твердые вещества, растворимые в большинстве органических растворителей и превращающиеся при полимеризации в нерастворимые полимеры сетчатой структуры.

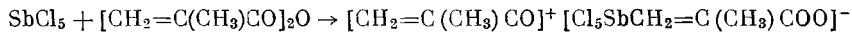
Молекулярные веса полученных олигомеров рассчитывали по числу концевых метакрильных групп, которые определяли методами бромирования и омыления. В ИК-спектрах обнаружены полосы поглощения, характерные для метиленовой группы (2930 и 2850 см^{-1}), простой эфирной связи (1110 и 1117 см^{-1}), двойной связи (1640 см^{-1}) и карбонильной группы (1720 см^{-1}), причем интенсивность двух последних полос уменьшается с увеличением молекулярного веса олигомера, т. е. с уменьшением концентрации метакрильных остатков. Элементарный состав олигомеров соответствует формуле $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{CH}_3) - \text{CO}[\text{O}(\text{CH}_2)_4]_n\text{OCOC}(\text{CH}_3) = \text{CH}_2$:

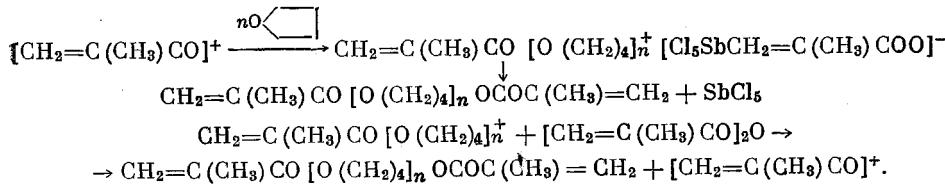
для $n = 31$ найдено, %: C 66,15; H 11,16;
вычислено, %: C 65,35; H 10,88;

для $n = 9$ найдено, %: C 65,92; H 10,31;
вычислено, %: C 65,80; H 10,29.

Обсуждение результатов

Согласно современным представлениям о механизме полимеризации с раскрытием цикла [9—12], полимеризацию ТГФ под действием SbCl₅ в присутствии АМАК можно представить следующим образом:





В результате полимеризации в присутствии передатчика цепи (АМАК) должны образовываться полимеры с концевыми метакрильными группами, что и было подтверждено ИК-спектроскопическими данными и химическим методом анализа образующихся олигомеров. Других концевых групп (OH , Cl) не обнаружено.

В процессе исследования выяснялось влияние условий реакции на выход и молекулярный вес диметакрилатолиготетраметиленгликоля. Температуру полимеризации изменяли от 0 до 55° при постоянном мольном соотношении компонентов ТГФ : АМАК : $\text{SbCl}_5 = 100 : 1,3 : 1$ и продолжительности реакции 24 часа. Зависимость выхода и молекулярного веса олигомеров от температуры представлена на рис. 1. С повышением температуры молекулярный вес и выход понижаются, что происходит за счет сдвига равновесия в сторону реакции деполимеризации [11, 13]. При экстраполяции кривой зависимости выхода от температуры на ось абсцисс отсекается отрезок, соответствующий $\sim 83^\circ$. Эта величина хорошо согласуется с предельной температурой полимеризации тетрагидрофурана, которая по данным разных авторов равна 73° [11] и 83° [13]. При изучении влияния продолжительности полимеризации на молекулярный вес олигомера при указанном выше соотношении мономер : телоген : катализатор и 20° обнаружено, что через 2 часа после начала реакции достигается молекулярный вес, равный 13 500. Увеличение продолжительности реакции до 4 час. приводит к резкому падению молекулярного веса, который через ~ 24 часа достигает практически постоянной величины (рис. 2, а). Такое изменение молекулярного веса олигомера со временем можно объяснить тем, что при достижении определенной глубины полимеризации наступает равновесие между мономером, низшими и высшими оксониевыми гомологами, что влечет за собой усреднение молекулярного веса олигомеров [9].

Зависимость молекулярного веса олигомеров от концентрации передатчика цепи исследована в области мольных соотношений ТГФ : АМАК от $154 : 1$ до $9,5 : 1$, что соответствует концентрации АМАК от 0,07 до 1,1 моль/л, при постоянном соотношении мономер : катализатор. Как видно из рис. 2, б, молекулярный вес образующихся олигомеров увеличивается с уменьшением концентрации передатчика цепи. Кривые на графике соответствуют различным соотношениям мономер : катализатор. Молекулярный вес олигомеров зависит также от концентрации катализатора при постоянном отношении мономер : телоген (рис. 2, в); концентрация SbCl_5 в проведенной серии опытов изменялась от 0,46 до 0,0305 моль/л. С увеличением концентрации катализатора молекулярный вес олигомеров уменьшается, причем, чем больше отношение ТГФ : АМАК, тем более резко выражена эта зависимость. Диметакрилатолиготетраметиленгликоли с мол. весом, близким к рассчитанным, образуются при соотношениях катализатор : передатчик цепи, равных 1,3—2,6. Таким образом, при полимери-

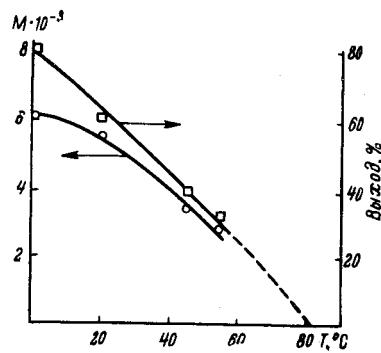


Рис. 1. Зависимость молекулярного веса (M) и выхода олигомера от температуры

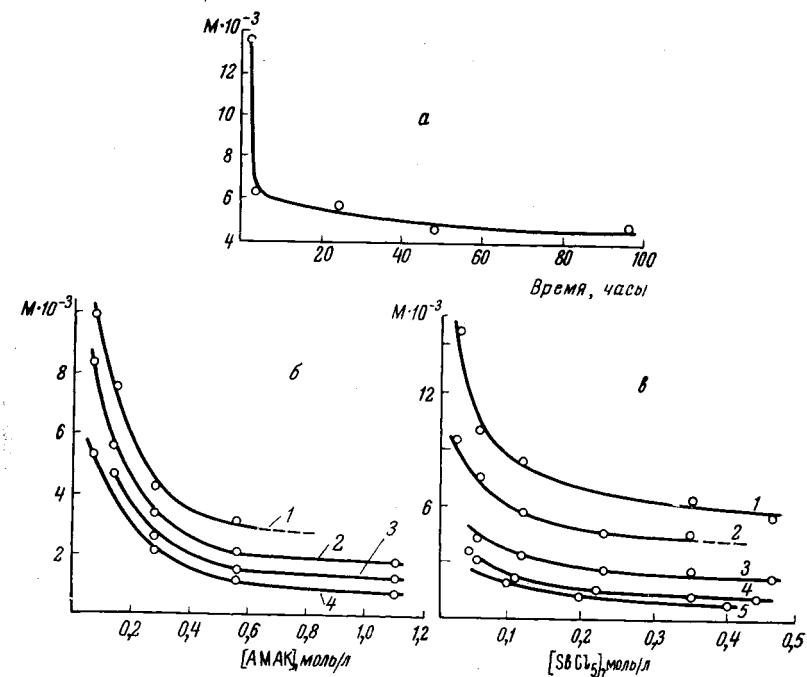


Рис. 2. Зависимость молекулярного веса (M) олигомера:

а — от продолжительности реакции; б — от концентрации АМАК; соотношение ТГФ : SbCl₅: 1 — 200 : 1, 2 — 100 : 1, 3 — 50 : 1, 4 — 25 : 1; в — от концентрации SbCl₅; соотношение ТГФ : АМАК: 1 — 154 : 1; 2 — 77 : 1; 3 — 38 : 1; 4 — 19 : 1; 5 — 9,5 : 1

зации ТГФ под действием SbCl₅ в присутствии АМАК в качестве передатчика цепи соотношение компонентов, температура и время реакции оказывают существенное влияние на молекулярный вес и выход образующихся олигомеров.

Выводы

1. Получен новый класс полимеризационноспособных олигомеров — диметакрилатолиготетраметиленгликоловой полимеризацией тетрагидрофурана с передачей цепи через метакриловый ангидрид.

2. Исследовано влияние условий реакции (соотношение компонентов, концентрация катализатора, температура и время) на выход и молекулярный вес образующихся олигомеров.

3. Показано, что при полимеризации ТГФ в присутствии передатчика цепи можно получать олигомеры заданного молекулярного веса.

Институт химической физики
АН СССР

Поступила в редакцию
16 V 1966

ЛИТЕРАТУРА

1. А. А. Берлин, Т. Я. Кефели, Г. В. Королев, Хим. пром-сть, 1962, 870; А. А. Берлин, Г. Л. Попова, Е. Ф. Исаева, Докл. АН СССР, 123, 282, 1958; А. А. Берлин, Т. Я. Кефели, Ю. М. Филипповская, Ю. М. Сивергин, Высокомолек. соед., 2, 411, 1960; Т. Я. Кефели, Г. В. Королев, Ю. М. Филипповская, Международный симпозиум по макромолекулярной химии, Москва, июнь 1960, секция I, Изд-во АН СССР, стр. 47.
2. Г. В. Королев, А. А. Берлин, Т. Я. Кефели, Высокомолек. соед., 4, 1520, 1962; А. А. Берлин, Т. Я. Кефели, Ю. М. Сивергин, Ю. М. Филипповская, И. П. Ивакина, В. Т. Шапкова, Пласт. массы, 1964, № 12, 6; А. А. Берлин, О. Г. Сельская, Пласт. массы, 1964, № 11, 10.
3. Пат. ФРГ 1045662, 1958; Chem. Abstrs, 55, 1087, 1961.

4. Пат. ФРГ 1027400, 1958; Chem. Abstrs., 54, 218681, 1960.
 5. T. Otsu, K. Yoto, Sh. Aoki, M. Imoto, Makromolek. Chem., 71, 150, 1964.
 6. А. А. Берлин, Н. Г. Матвеева, Э. С. Мамедова, Э. С. Панкова, Л. М. Волкова, Авт. свид. № 191798; Бюлл. изобретений, 1967, № 4.
 7. T. Saegusa, H. Imai, J. Furukawa, Makromolek. Chem., 65, 60, 1963.
 8. Пат. США 2143924, 1939; Chem. Zbl., 1939, II, 731.
 9. H. Meerwein, D. Delfs, H. Morschel, Angew. Chem., 72, 927, 1960.
 10. H. Meerwein, H. Maier-Hüser, J. Prakt. Chem., [2], 134, 62, 1932.
 11. Б. А. Розенберг, Диссертация, 1964.
 12. T. Shono, T. Tsujino, J. Hachihana, J. Chem. Soc. Japan, Industr. Chem. Sec., 61, 1343, 1958.
 13. D. Sims, J. Chem. Soc., 1964, 864.
-

SYNTHESIS OF DIMETHACRYLATEOLIGOTETRAMETHYLENEGLYCOLE

A. A. Berlin, N. G. Matveeva, E. S. Pankova

Summary

By means of tetrahydrofuran (THF) polymerization caused by $SbCl_5$ in presence of methacrylic anhydride as chain transfer agent the new class of polymerizable oligomers of general formula $CH_2 = C(CH_3)CO - [O(CH_2)_4]_n - OCOC(CH_3) = CH_2$ with molecular weight of 800—15300 has been obtained. The effect of temperature, time, chain transfer agent and catalyst concentrations on the molecular weight and yield of the oligomers has been studied. The molecular weight decreases with temperature and chain transfer agent and catalyst concentrations. The oligomers obtained are liquid, wavy or solid substances depending on the molecular weight, easily soluble in many solvents and ready to polymerize to network polymers.