

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ  
СОЕДИНЕНИЯ  
1967

Том (A) IX

№ 6

УДК 541.64:678.55

**СИНТЕЗ ДИМЕТАКРИЛАТОЛИГОДИЭТИЛЕНГЛИКОЛЬФОРМАЛЕЙ\***

*A. A. Берлин, Н. Г. Матвеева, Э. С. Мамедова*

Полимеризации циклических формалей по сравнению с полимеризацией других циклических соединений (окисей, лактонов, лактамов др.) посвящено относительно небольшое число исследований, причем большинство из них относится к полимеризации триоксана. Что же касается полимеризации других формалей, то работы в основном проводились в направлении изучения влияния величины цикла на склонность к полимеризации [1—3], природы катализатора [4—6], механизма полимеризации и структуры полимеров [4—13].

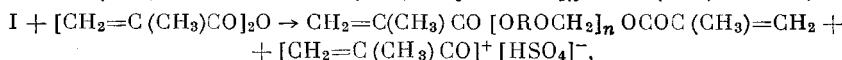
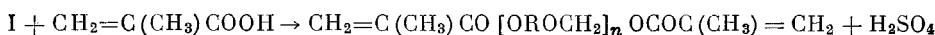
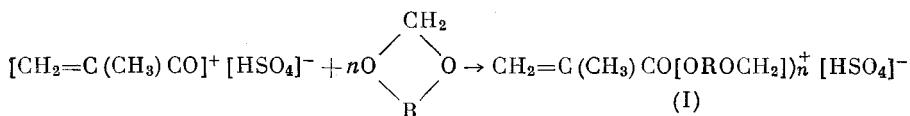
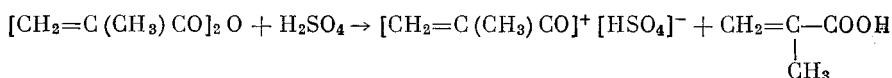
Полимеризационноспособные олигомеры с непредельными группами на обеих концах молекул могут быть получены катионной полимеризацией циклических эфиров и формалей в присутствии регуляторов молекулярного веса различных производных акрилового или аллилового рядов [14].

В этой работе с целью получения полимеризационноспособных олигомерных ацеталей изучалась полимеризация 1,3,6-триоксоканда (диэтиленгликольформаль) в присутствии передатчика цепи-теглогена; в частности, выяснялось влияние концентраций передатчика цепи и катализатора на выход и молекулярный вес образующихся продуктов.

В качестве передатчика цепи был использован ангидрид метакриловой кислоты, а катализатором служила серная кислота.

**Обсуждение результатов**

Механизм полимеризации 1,3,6-триоксоканда под действием серной кислоты в присутствии передатчика цепи — метакрилового ангидрида (МА) можно представить подобно механизму, предложенному для полимеризации триоксана [8, 9], диоксолана [5] и тетрагидрофурана [10]. Кроме того, было показано, что раскрытие цикла при полимеризации диэтиленгликольформала проходит у кислорода, связанного с метиленовой группой формальдегидного остатка, и присоединение структурных единиц осуществляется в строгом порядке [7]:



где  $\text{R}=\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2$ .

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

Как видно из приведенной схемы, образующиеся полимеры должны содержать на концах молекулы метакрильные остатки.

Полимеризацию 1,3,6-триоксоканда проводили следующим образом: реакционный сосуд тщательно продували аргоном и в токе аргона помещали мономер, бензол и при перемешивании вводили МА и серную кислоту. Температуру реакции поддерживали 21—21,5°, продолжительность реакции составляла 24 часа. После окончания полимеризации катализатор и не вошедший в реакцию МА связывали сухим газообразным аммиаком. Образовавшиеся соли отфильтровывали, бензол испаряли, а остаток доводили до постоянного веса. Выход олигомеров 75—98%.

Диметакрилатолигодиэтиленгликольформали представляют собой бесцветные жидкые или воскообразные вещества в зависимости от молекулярного веса, полностью или частично растворимые в воде, растворимые во многих органических растворителях и нерастворимые в эфире и гексане, способные к полимеризации с образованием нерастворимых полимеров сетчатой структуры с различными физико-механическими свойствами в зависимости от молекулярного веса исходного олигомера.

Полученные олигомеры охарактеризованы по элементарному составу, бромному числу и числу омыления. В ИК-спектрах полученных олигомеров обнаружены полосы поглощения, характерные для связи С—О—С (1200—1000  $\text{cm}^{-1}$ ), двойной связи С=С (1640—1620  $\text{cm}^{-1}$ ), карбонильной группы С=О (1720  $\text{cm}^{-1}$ ) и связи О—С—О (950—930  $\text{cm}^{-1}$ ).

Соотношение компонентов мономер : передатчик цепи, мономер : катализатор, выход и некоторые характеристики полученных олигомеров представлены в таблице.

**Соотношение компонентов при полимеризации 1,3,6-триоксокана и некоторые характеристики олигомеров\***

(Условия полимеризации: 21,0—21,5°, продолжительность — 24 часа)

Мольное отношение триоксо- кан : МА	мономер: катали- затор	Выход, %	Бромное число	Число омыления	Мол. вес, вычисленный		Коэффициент полимериза- ции, най- денный, <i>n</i>
					по мольному отношению исходных компонентов	по бромным числам	
42: 1	178: 1	91,9	4,9	19,8	5114	6530	54,1
21: 1	178: 1	91,5	8,0	33,8	2634	3950	32,4
12,5: 1	178: 1	92,2	10,0	31,4	1630	3200	25,8
3: 1	178: 1	90,5	44,8	151,8	510	710	4,75
42: 1	89: 1	98,3	4,8	22,6	5114	6660	55,2
21: 1	89: 1	96,5	7,4	31,8	2634	4320	37,0
12,5: 1	89: 1	96,4	12,5	44,6	1630	2560	20,4
3: 1	89: 1	95,5	42,6	141,4	510	750	5,0
42: 1	42: 1	94,3	5,8	22,6	5114	5500	45,7
21: 1	42: 1	92,6	8,5	36,7	2634	3760	30,6
12,5: 1	42: 1	92,3	14,0	56,0	1630	2280	18,0
3: 1	42: 1	90,5	49,0	180,6	510	700	4,6
42: 1	25: 1	87,5	5,6	27,3	5114	5700	47,0
21: 1	25: 1	87,4	8,3	23,8	2634	3850	31,7
12,5: 1	25: 1	84,1	14,6	55,4	1630	2120	16,7
3: 1	25: 1	86,0	49,5	173,8	510	660	4,3
42: 1	16,5: 1	80,2	6,1	34,0	5114	5240	43,1
21: 1	16,5: 1	77,7	9,1	40,4	2634	3560	28,9
12,5: 1	16,5: 1	76,7	16,0	60,0	1630	2000	15,6
3: 1	16,5: 1	78,5	51,6	202,4	510	620	3,9

\* Элементарный состав олигомеров соответствует формуле  $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{CH}_3)\text{CO}[\text{OCH}_2\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{O}(\text{CH}_2)_2]_n\text{OCOC}(\text{CH}_3) = \text{CH}_2$ ; для *n* = 54 найдено, %: С 50,91; 50,66; Н 8,45; 8,41; вычислено, %: С 51,10; Н 8,48; для *n*=5 найдено, %: С 52,82; 52,95; Н 8,22, 8,18; вычислено, % С 53,21; Н 8,11.

Для выяснения влияния соотношения мономер : телоген при постоянной концентрации катализатора на выход и молекулярный вес олигомеров

были взяты мольные соотношения 1,3,6-триоксокан : МА от 3 : 1 до 42 : 1 в расчете на получение олигомеров с молекулярным весом от 500 до 5000. В результате полимеризации были получены олигомеры с молекулярным весом от 600 до 7000 для концентраций  $H_2SO_4$  от  $3,64 \cdot 10^{-2}$  до  $53,4 \cdot 10^{-2}$  моль/л. Зависимость молекулярного веса олигомеров от концент-

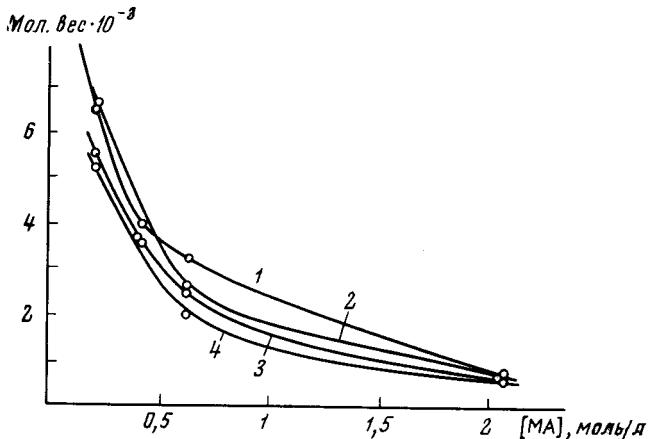


Рис. 1. Зависимость молекулярного веса олигомера от концентрации передатчика цепи — МА при постоянной концентрации катализатора

Мольное соотношение мономер : катализатор: 1 — 178 : 1; 2 — 89 : 1;  
3 — 42 : 1; 4 — 16,5 : 1

рации МА представлена на рис. 1. Кривые на рис. 1 относятся к различным концентрациям серной кислоты. Из приведенных данных видно, что молекулярный вес продуктов возрастает с увеличением соотношения мономер : передатчик цепи. Однако молекулярный вес образующихся олигомеров заметно выше рассчитанных величин. Найденная зависимость аналогична результатам, полученным при полимеризации циклических эфиров и формалей в присутствии гликолов и других активных добавок [5, 10].

Определенной зависимости выхода продуктов от соотношения компонентов не обнаружено.

Концентрация катализатора при постоянном мольном отношении мономер : передатчик цепи оказывает заметное влияние на молекулярный вес олигомеров. Мольное соотношение триоксокан : катализатор изменялось от 16,5 : 1 до 178 : 1. С увеличением концентрации катализатора коэффициент полимеризации олигомеров уменьшается, причем чем меньше мольное соотношение мономер : передатчик цепи, тем сильнее зависимость обратной величины коэффициента полимеризации от концентрации катализатора (рис. 2).

Рис. 2. Изменение обратной величины коэффициента полимеризации от концентрации  $H_2SO_4$

Мольное соотношение триоксокан : МА:  
1 — 42 : 1; 2 — 21 : 1; 3 — 12,5 : 1;  
4 — 3 : 1

При выяснении влияния концентрации серной кислоты на выход олигомеров при постоянном отношении мономер : МА обнаружено, что зависимость выхода от концентрации катализатора носит экстремальный ха-

рактер (рис. 3). Максимальный выход олигомеров (95—98 %) соответствует концентрации  $H_2SO_4$   $7,3 - 10,2 \cdot 10^{-2}$  моль/л для разных соотношений мономер : передатчик цепи. При уменьшении концентрации  $H_2SO_4$  до  $3,6 - 5,1 \cdot 10^{-2}$  моль/л выход падает, хотя и остается весьма высоким (~90%). Увеличение концентрации катализатора выше  $10,2 \cdot 10^{-2}$  моль/л приводит к

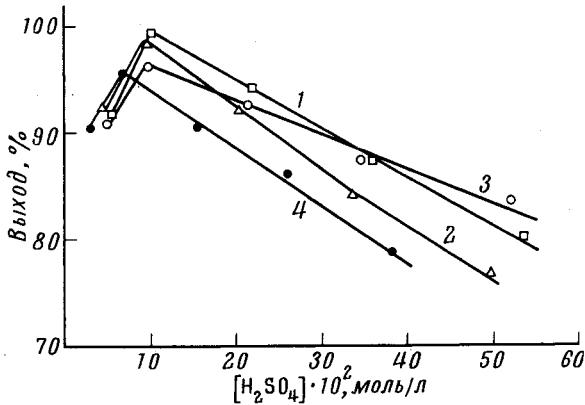


Рис. 3. Зависимость выхода олигомера от концентрации  $H_2SO_4$

Мольное соотношение мономер : МА: 1 — 42 : 1; 2 — 21 : 1;  
3 — 12,5 : 1; 4 — 3 : 1

понижению выхода продуктов, по-видимому, за счет деструкции олигомеров.

Таким образом, молекулярный вес олигомеров при катионной полимеризации 1,3,6-триоксоканана в присутствии МА определяется не только соотношением мономер : передатчик цепи, но зависит также от концентрации катализатора.

### Экспериментальная часть

Диэтиленгликольформаль (триоксокан-1,3,6) получен из диэтиленгликоля и параформальдегида в присутствии кислотного катализатора КУ-2 [15].

Для полимеризации использовали диэтиленгликольформаль, перегнанный в токе аргона над  $Na$ -бензофеноном, с т. кип.  $49^{\circ}/17$  мм;  $n_D^{20}$  1,4423, что соответствует литературным данным [4]. МА получен взаимодействием метакрилата калия с хлорокисью фосфора, т. кип.  $84^{\circ}/11$  мм,  $n_D^{20}$  1,4530. Серная кислота — концентрированная, х.ч., 98%,  $d_4^{20}$  1,84. Бензол — х.ч., высушенный и перегнанный в атмосфере аргона над  $Na$ -бензофеноном.

**П о л и м е р и з а ц и я.** В колбу, снабженную термометром, газоводной и отводной трубками, в токе аргона помещают 14,75 г диэтиленгликольформала и 10 мл бензола, затем при перемешивании добавляют МА и серную кислоту. Температуру реакции поддерживают  $21,0 - 21,5^{\circ}$ , продолжительность полимеризации — 24 часа.

После окончания полимеризации реакционную массу растворяют в 200—250 мл бензола, охлаждают до  $0 - 5^{\circ}$ , насыщают сухим газообразным аммиаком для связывания катализатора и не вошедшего в реакцию МА. Выпавший осадок отфильтровывают, бензол удаляют в вакууме и остаток доводят до постоянного веса.

### Выводы

1. Синтезирован новый класс полимеризационноспособных олигомеров — диметакрилатолигодиэтиленгликольформалей полимеризацией с раскрытием цикла соответствующего формала под действием серной кислоты в присутствии ангидрида метакриловой кислоты в качестве передатчика цепи.

2. Установлено, что с увеличением мольного соотношения мономер : передатчик цепи молекулярный вес увеличивается.

3. Показано, что изменение соотношения компонентов позволяет регулировать молекулярный вес образующихся олигомеров.

4. Полученные олигомеры полимеризуются термически и в присутствии радикальных инициаторов с образованием нерастворимых полимеров сетчатого строения.

Институт химической физики  
АН СССР

Поступила в редакцию  
16 V 1966

#### ЛИТЕРАТУРА

1. J. W. Hill, W. H. Sarother, *J. Amer. Chem. Soc.*, **57**, 925, 1935.
2. А. А. Стрепихеев, А. В. Волохина, *Докл. АН СССР*, **99**, 407, 1954.
3. А. А. Стрепихеев, А. А. Скуратов, *Докл. АН СССР*, **117**, 263, 1957.
4. D. Weichert, *Plaste und Kautschuk*, **10**, 12, 1963.
5. M. Okada, *J. Chem. Soc. Japan, Industr. Chem. Sec.*, **65**, 691, 1962.
6. W. F. Gresham, *Пат. США 2394910; Chem. Abstrs*, **40**, 3022 (3), 1946.
7. D. Weichert, *Plaste und Kautschuk*, **12**, 15, 1965.
8. U. Jaacks, W. Kegn, *Makromolek. Chem.*, **83**, 56, 1965.
9. H. C. Ениколопян и др., *Symposium on Makromolecular Chemistry*, Praha, 1965.
10. T. Shono, *Koge Kagaku Zasshi*, **61**, 1347, 1958.
11. P. H. Plesh, *Symposium on Makromolecular Chemistry*, Praha, 1965.
12. D. B. Pattison, *Пат. США 2870097; Chem. Abstrs*, **53**, 8709, 1959.
13. H. Meerwein, D. De Ifs, H. Morshel, *Angew. Chem.*, **72**, 927, 1960.
14. А. А. Берлин, Н. Г. Матвеева, Э. С. Мамедова, Э. С. Ианкова, Л. М. Волкова, *Авт. свид. 191798, 1967; Бюлл. изобретений*, 1967, № 4; А. А. Берлин, Н. Г. Матвеева, Э. С. Панкова, *Высокомолек. соед.*, **A9**, 1325, 1967.
15. M. Astle, A. Joel, J. A. Laslowsky, *Industr. and Engng Chem.*, **46**, 787, 1954.

---

#### SYNTHESIS OF DIMETHACRYLATEOLIGODIETHYLENEGLYCOLEFORMALS

*A. A. Berlin, N. G. Matveeva, E. S. Mamedova*

#### Summary

It has been obtained new class of polymerizable oligomers dimethacrylateoligo-diethyleneglycoleformals by means of ring opening polymerization of corresponding formal caused by  $H_2SO_4$  in presence methacrylic anhydride as chain transfer agent. Molecular weight increases with increase of monomer: chain transfer agent ratio and decreases with catalyst concentration. The oligomers have molecular weight of 600—7000 soluble in most of organic solvents and are readily polymerized to insoluble network polymers.