

УДК 66.095.26:678.55:678.01:53

**О ПОЛИМЕРИЗАЦИИ 1,3-ДИОКСОЛАНА
И НЕКОТОРЫХ СВОЙСТВАХ
ДИМЕТАКРИЛАТОЛИГОЭТИЛЕНГЛИКОЛЬФОРМАЛЕЙ ***

*А. А. Берлин, Н. Г. Матвеева, Э. С. Мамедова,
О. Г. Сельская*

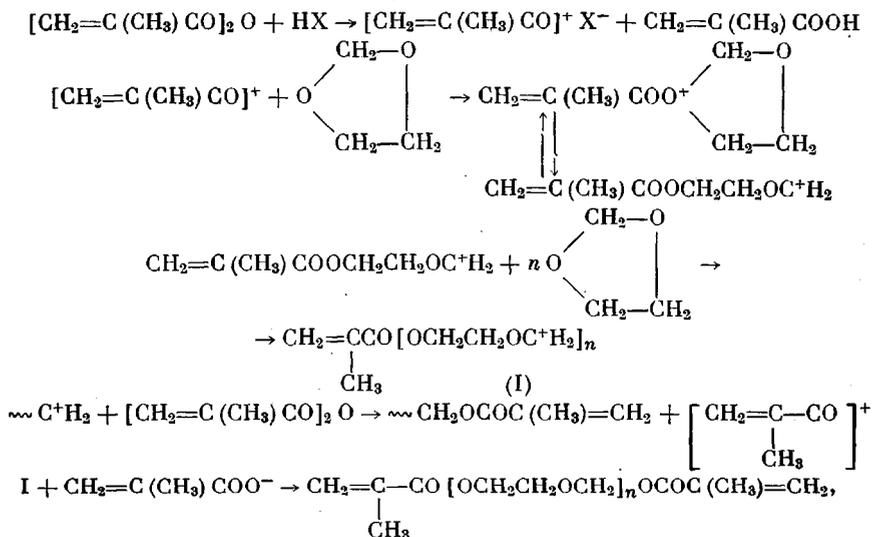
Ранее нами сообщалось о возможности получения полимеризационно-способных олигомеров (ПСО) различного молекулярного веса полимеризацией циклических окисей (тетрагидрофурана) [1] или ацеталей (1,3,6-триоксокана) [2] в присутствии ангидрида метакриловой кислоты в качестве передатчика цепи и об особенностях пространственно-сетчатых полимеров, полученных на их основе [3].

С целью изучения влияния природы и величины олигомерного блока ПСО на свойства пространственно-сетчатых полимеров на их основе нам представлялось интересным синтезировать диметакрилатолигоэтиленгликольформали различного молекулярного веса и сравнить свойства полученных из них полимеров с сетчатыми полимерами на основе диметакриловых производных других олигомеров.

Настоящая работа посвящена полимеризации 1,3-диоксолана (ДО) и изучению влияния условий реакции на выход и молекулярный вес образующихся продуктов и свойств последних.

Для введения полимеризационно-способных концевых групп в олигоэтиленгликольформали в качестве передатчиков цепи были опробованы аллилметакрилат, диаллиловый эфир, диаллилсульфид, диметакрилат этиленгликоля и метакриловый ангидрид.

Реакцию полимеризации этиленгликольформала в присутствии передатчика цепи в общем виде можно представить следующей схемой:



где HX — катализатор.

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

Однако при полимеризации аллиловых производных олигоэтиленгликольформалей образуются пространственно-сетчатые полимеры с дефектными сетками. Применение же метакриловых эфиров сопряжено с большими трудностями, связанными с разделением олигомеров и эфира, не вошедшего в реакцию. В наших условиях наиболее удобным передатчиком цепи оказался метакриловый ангидрид (МАО). В качестве катализаторов полимеризации ДО были опробованы эфират фтористого бора, пятихлористая сурьма, *n*-толуолсульфокислота, серная кислота. Однако первые два катализатора оказались очень активными, и регулирование реакции представляло значительные трудности. Использование *n*-толуолсульфокислоты было нецелесообразным, так как выходы олигомеров были незначительны. Серная кислота по своей активности оказалась наиболее удобной.

Полимеризацию ДО проводили при комнатной температуре (21—21,5°) в атмосфере аргона. К мономеру при перемешивании добавляли соответствующие количества МАО и катализатор. После окончания полимеризации реакционную смесь растворяли в бензоле, раствор охлаждали и при охлаждении пропускали сухой аммиак для связывания катализатора и не вошедшего в реакцию МАО; образующийся осадок отфильтровывали, растворитель и мономер удаляли в вакууме. Выход олигомера составлял в зависимости от условий реакции 60—88%.

Полученные олигомеры охарактеризованы по элементарному составу, молекулярному весу, вязкости и температуре плавления. В ИК-спектрах олигомеров обнаружены полосы поглощения, характерные для двойной связи С=C (1620—1640 см⁻¹), карбонильной (1720—1730 см⁻¹) и ацетальной (1200—1000 см⁻¹) группировок.

В процессе изучения полимеризации ДО выяснилось влияние продолжительности реакции, а также соотношение компонентов на выход и молекулярный вес образующихся олигомеров.

С увеличением продолжительности реакции при постоянных концентрациях катализаторов $7,7 \cdot 10^{-2}$ моль/л, передатчика цепи 0,22 моль/л и температуре выход олигомера возрастает, достигая максимума (82—83%) через 24 часа, после чего остается практически постоянным.

Молекулярный вес олигомера также возрастает с увеличением продолжительности полимеризации, достигая через 24 часа максимальных значений, близких к величинам, рассчитанным по мольному соотношению мономер : передатчик цепи (рис. 1). Так как выход олигомеров достигает максимальных значений через 24 часа, то дальнейшие исследования реакции полимеризации проводили при этой продолжительности процесса.

В отличие от полимеризации триоксокана в присутствии H₂SO₄ и МАО [2], а также полимеризации ДО под действием хлорной кислоты в присутствии уксусного ангидрида [5], для которых отмечалась экстремальная зависимость выхода продукта от концентрации катализатора, при полимеризации ДО под действием серной кислоты в присутствии МАО при постоянных соотношениях мономер : МАО, температуре и продолжительности реакции с увеличением концентрации катализатора от $2,76 \cdot 10^{-2}$ до $27,2 \cdot 10^{-2}$ моль/л выход олигомера сначала возрастает, достигая 80—88% при

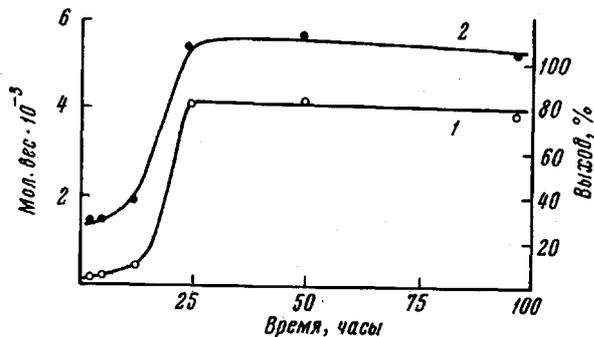


Рис. 1. Зависимость выхода (1) и молекулярного веса (2) олигомера от продолжительности реакции

Таблица 1

Соотношение компонентов при полимеризации ДО и некоторые характеристики олигомеров
(Условия полимеризации: ДО — 0,25 моля; температура 21,0 — 21,5°, продолжительность 24 часа)

Концентрация, ДО, моль/л	ММА			Мольное соотно- шение ДО : ММА	H ₂ SO ₄		Мольное соотно- шение ММА : : H ₂ SO ₄	Выход		Бромное число	Число омыле- ния	Мол. вес по бромным числам	Кoeffи- циент полиме- ризации, n	$\frac{1}{n} \cdot 10^3$
	г	моли	моль/л · 10 ³		моли	моль/л · 10 ²		г	%					
9,95	7,7	0,05	1,908	5 : 1	0,0007	2,78	71,4 : 1	16,3	62,2	31,3	109,8	1020	11,6	8,62
12,7	2,3	0,015	0,7640	16,6 : 1	0,0007	3,54	21,4 : 1	19,2	63,4	16,8	62,2	1900	23,6	4,24
13,3	1,2	0,008	0,4270	31 : 1	0,0007	3,73	11,4 : 1	11,2	56,5	12,8	52,3	2500	31,7	3,15
13,8	0,6	0,004	0,2205	62 : 1	0,0007	3,89	5,7 : 1	8,3	43,4	7,0	24,5	4570	59,6	1,68
14,1	0,3	0,002	0,1120	125 : 1	0,0007	3,94	2,8 : 1	8,5	45,2	4,5	11,7	7100	93,8	1,07
9,9	7,7	0,05	1,9864	5 : 1	0,0014	5,56	35,7 : 1	20,1	76,7	34,2	160,5	870	9,7	10,43
12,7	2,3	0,015	1,7587	16,6 : 1	0,0014	7,08	10,7 : 1	17,9	86,2	17,7	62,3	1800	22,2	4,50
13,3	1,2	0,008	0,4262	31 : 1	0,0014	7,45	5,7 : 1	16,0	81,0	12,8	52,3	2500	37,1	2,69
13,8	0,6	0,004	0,2201	62 : 1	0,0014	7,70	2,8 : 1	15,7	82,3	6,7	24,3	4800	62,8	1,59
14,1	0,3	0,002	0,1100	125 : 1	0,0014	7,80	1,4 : 1	16,1	85,0	4,3	20,3	7440	98,2	1,02
9,8	7,7	0,05	1,96	5 : 1	0,003	11,88	16,6 : 1	20,7	79,0	42,7	215,5	750	8,5	11,78
12,5	2,3	0,015	1,755	16,6 : 1	0,003	15,10	5 : 1	18,3	88,0	19,4	75,0	1650	20,9	4,78
13,25	1,2	0,008	0,425	31 : 1	0,003	15,90	2,6 : 1	17,0	86,2	12,8	44,6	2500	37,1	2,70
13,7	0,6	0,004	0,219	62 : 1	0,003	16,43	1,3 : 1	16,2	84,8	7,8	30,9	4100	53,3	1,87
9,75	7,7	0,05	1,95	5 : 1	0,005	19,50	10 : 1	20,1	76,7	49,2	207,3	650	6,7	14,95
12,5	2,3	0,015	0,754	16,6 : 1	0,005	25,06	3 : 1	16,8	82,6	20,9	92,1	1530	18,5	5,41
13,25	1,2	0,008	0,424	31 : 1	0,005	26,20	1,6 : 1	16,5	83,7	15,0	53,7	2100	26,9	3,72
13,7	0,6	0,004	0,219	62 : 1	0,005	27,20	0,8 : 1	16,3	85,3	8,2	40,2	3900	50,6	1,95

Примечание. Элементарный состав соответствует формуле $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{CH}_3)\text{CO}[\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2]_n\text{OCOC}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$: для $n = 6$ найдено, %: С 51,58; 52,03; Н 7,80; 7,87; вычислено, %: С 52,14; Н 7,74; для $n = 98$ найдено, %: С 48,92; 48,48; Н 8,45; 8,24; вычислено, %: С 48,91; Н 8,13.

концентрации H_2SO_4 $7,0 \cdot 10^{-2}$ моль/л, а затем практически остается постоянным, т. е. в широком интервале концентраций наблюдается независимость выхода от концентрации катализатора.

Далее выяснялось влияние концентрации катализатора и передатчика цепи на молекулярный вес образующихся олигомеров.

Соотношение компонентов (мономер : передатчик цепи : катализатор), выход и некоторые характеристики олигомеров представлены в табл. 1.

Увеличение концентрации катализатора при прочих постоянных условиях вызывает уменьшение молекулярного веса олигомера. На рис. 3 представлена зависимость обратной величины коэффициента полимеризации олигомеров от концентрации катализатора. Кривые на рисунке соответствуют различным соотношениям ДО : МАА. Как видно из рисунка, с уменьшением этого соотношения зависимость молекулярного веса олигомера от концентрации катализатора становится более ярко выраженной и для соотношения мономер : передатчик цепи, равного 5 : 1; изменение концентрации катализатора в указанных выше пределах вызывает уменьшение молекулярного веса почти вдвое.

Молекулярные веса образующихся олигомеров, хотя и зависят от концентрации катализатора, определяются, в основном, мольным соотношением мономер : передатчик цепи, которое изменялось от 5 : 1 до 125 : 1, что соответствует концентрации МАА от 1,98 до 0,11 моль/л.

С увеличением концентрации МАА при постоянной концентрации катализатора молекулярный вес олигомеров падает. Так, при изменении соотношения ДО : МАА от 5 : 1 до 125 : 1

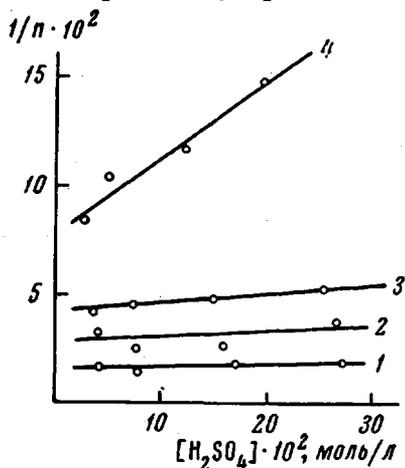


Рис. 3. Изменение обратной величины степени полимеризации от концентрации H_2SO_4 при постоянном соотношении ДО : МАА

Мольное соотношение ДО : МАА:
1 — 62 : 1, 2 — 31 : 1, 3 — 16,6 : 1, 4 — 5 : 1

большему расхождению значений найденных и рассчитанных молекулярных весов. При определенных соотношениях мономер : передатчик цепи : катализатор возможно получение олигомеров заданного молекулярного веса.

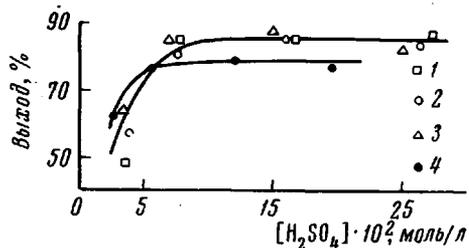


Рис. 2. Зависимость выхода олигомеров от концентрации H_2SO_4 при постоянном мольном соотношении ДО : МАА.

Мольное соотношение ДО : МАА:
1 — 62 : 1, 2 — 31 : 1, 3 — 16,6 : 1, 4 — 5 : 1

при одинаковом количестве H_2SO_4 , равном 0,0007 моля, молекулярный вес олигомеров увеличивается с 1050 до 7100. Зависимость молекулярного веса олигомеров от концентрации передатчика цепи показана на рис. 4 и 5.

Зависимость обратной величины коэффициента полимеризации олигомеров $1/n$ от концентрации передатчика цепи при постоянных концентрациях катализатора выражается серией прямых с различным углом наклона (рис. 5), причем, чем выше концентрация серной кислоты, тем больше угол наклона прямой.

Следует отметить, что удовлетворительное совпадение экспериментальных значений молекулярных весов олигомеров с рассчитанными наблюдается при мольных соотношениях передатчик цепи : катализатор, лежащих в интервале 3—5. Как уменьшение, так и увеличение этого соотношения приводит к

Полученные диметакрилатолигоэтиленгликольформали представляют собой бесцветные жидкие или легкоплавкие кристаллические вещества в зависимости от молекулярного веса, растворимые во многих органических растворителях и полностью или частично растворимые в воде.

Для полученных олигомеров была изучена зависимость вязкости и температур плавления и кристаллизации от молекулярного веса. Некоторые свойства полученных олигомеров приведены в табл. 2.

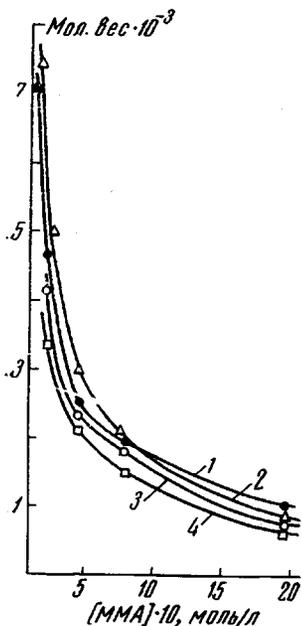


Рис. 4

Рис. 4. Зависимость молекулярного веса от концентрации МАА при постоянной концентрации катализатора

Количество H_2SO_4 (моли): 1 — 0,0007, 2 — 0,0014, 3 — 0,003, 4 — 0,005

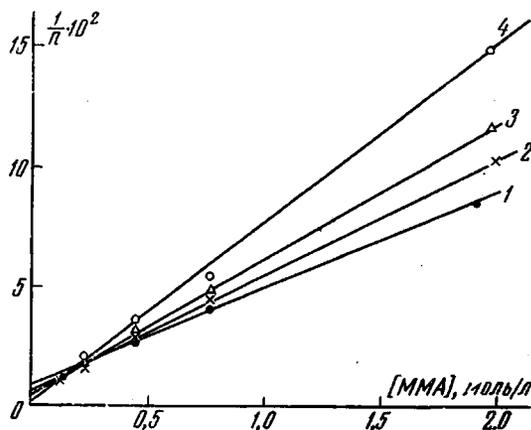


Рис. 5

Рис. 5. Изменение обратной величины коэффициента полимеризации от концентрации МАА

Количество H_2SO_4 (моли): 1 — 0,0007, 2 — 0,0014, 3 — 0,003, 4 — 0,005

Молекулярные веса олигомеров были определены двумя методами: химическим по концевым группам и методом обратной эбуллиоскопии [6]. Как видно из таблицы, значения молекулярных весов, определенных разными методами, вполне удовлетворительно совпадают.

Таблица 2

Некоторые свойства диметакрилатолигоэтиленгликольформалей

\bar{M}_n по бромным числам	\bar{M}_n^{**}	$\eta_{уд}'с, \frac{dl}{g}$	$[\eta]$	$T_{пл}, ^\circ C$	$T_{МК}, ^\circ C$
600	—	0,0388	0,037	12 *	—
930	1000	0,0543	0,051	15 *	-24
1400	—	0,0624	0,059	47	-2
1930	2005	0,0789	0,074	48	-1
2880	2650	0,0998	0,090	50	+7
4800	4900	0,1200	0,112	52	+15
6400	—	—	—	52	+10
10 000	—	—	—	52	+10
12 800	—	0,148	0,131	51	—

* $T_{пл}$ определены для образцов, закристаллизованных во время опыта при охлаждении до -50° .

** Молекулярный вес определен методом обратной эбуллиоскопии.

Измерение вязкости олигомеров производили в растворе в диоксане при 20° с использованием вискозиметра Уббелоде. На рис. 6 представлена зависимость приведенной вязкости $\eta_{уд} / c$ от концентрации для олигомеров различного молекулярного веса, которая выражается серией прямых с различным углом наклона.

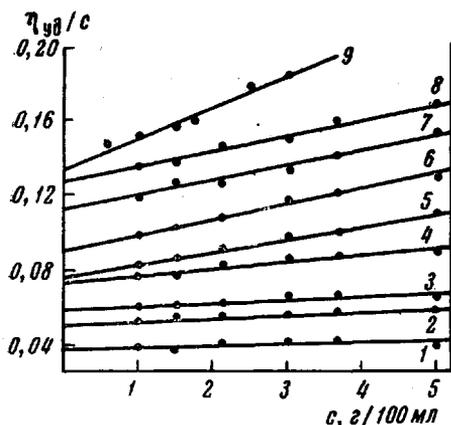


Рис. 6

Рис. 6. Зависимость приведенной вязкости от концентрации (c) растворов олигомеров

Молекулярный вес: 1 — 600, 2 — 990, 3 — 1500, 4 — 2100, 5 — 2500, 6 — 3000, 7 — 4900, 8 — 7600, 9 — 12 800

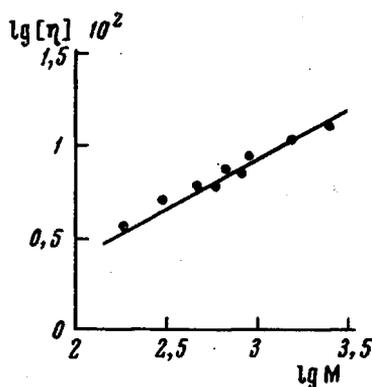


Рис. 7

Рис. 7. Логарифмическая зависимость характеристической вязкости от молекулярного веса

Логарифмическая зависимость характеристической вязкости от молекулярного веса представляет прямую с тангенсом угла наклона, равным 0,6, отсекающую на оси ординат отрезок, равный $\sim 0,98$ (рис. 7).

Исходя из этого, соотношение между молекулярным весом диметакрилатолиготиленгликольформалей и характеристической вязкостью в диоксане при 20° в пределах молекулярных весов от 600 до 12 000 можно выразить уравнением:

$$[\eta] = 10,5 \cdot 10^{-4} \cdot M^{0,6}$$

Хорошо выполняемая прямолинейная зависимость $\lg [\eta]$ от $\lg M$ позволяет допустить, что полученные нами олигомеры характеризуются относительно узким молекулярновесовым распределением.

Температуры плавления и кристаллизации полученных олигомеров определены методом дифференциально-термического анализа. Исследования производили на пирометре Курнакова ФПК-59. Скорость изменения температуры составляла 2°/мин, навеска 250 мг, эталон — Al_2O_3 . Кристаллизацию олигомеров осуществляли выдерживанием образцов при комнатной температуре. Кривые ДТА приведены на рис. 8. С увеличением молекулярного веса температура плавления олигомеров возрастает и достигает 50—52° для олигомеров с молекулярным весом 3000 и выше. Найденная температура плавления совпадает с температурой плавления полидиоксолана, полученного на других катализаторах [5]. Обращает на себя внимание то,

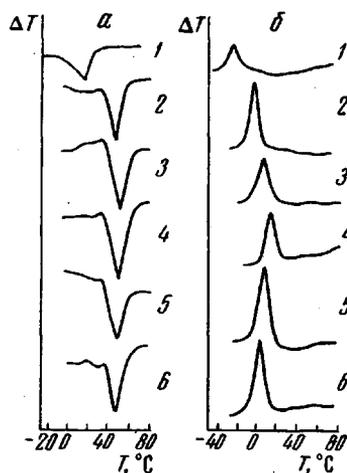


Рис. 8. Термограммы, полученные при нагревании (а) и охлаждении (б) олигомеров молекулярного веса:

1 — 930, 2 — 1400, 3 — 3000, 4 — 4800, 5 — 6400, 6 — 12 800

что температура плавления, равная 50—52°, достигается уже для олигомеров с относительно низким коэффициентом полимеризации ($n = 40-60$).

Термограммы, полученные при охлаждении олигомеров от 80°, показывают, что температура максимальной скорости кристаллизации $T_{\text{МК}}$ повышается с увеличением молекулярного веса олигомеров, достигая в принятых условиях максимума, равного 10—15° для олигомеров молекулярного веса 5000 и более. Для олигомера с молекулярным весом 600, который при комнатной температуре представляет собой жидкость, в принятых условиях эксперимента $T_{\text{МК}}$ не обнаруживается.

Диметакрилатолигоэтиленгликольформали при полимеризации в присутствии динитрила азоизомасляной кислоты (0,2%) при постепенном повышении температуры от 40 до 90° превращаются в пространственно-сетчатые полимеры с различными свойствами в зависимости от молекулярного веса исходного олигомера. Сетчатые полимеры, полученные из олигомеров с молекулярным весом выше 3000, способны к кристаллизации в сетке. Рентгенограммы образцов показывают, что олигомеры и полимеры на их основе имеют одинаковые кристаллические решетки (рис. 9).

Экспериментальная часть

1,3-Диоксолан (ДО) получен из этиленгликоля и параформальдегида в присутствии FeCl_3 [8].

Для полимеризации использовался ДО, высушенный и перегнанный на колонке над Na-бензофеноном в атмосфере аргона; т. кип. 75,5°, n_D^{20} 1,4005, что соответствует литературным данным [9, 10].

Ангидрид метакриловой кислоты (МАО) синтезирован из метакрилата калия взаимодействием с POCl_3 и дважды перегнан в вакууме в токе аргона; т. кип. 84°/11 мм, n_D^{20} 1,4530. Серная кислота — квалификации «х.ч.», 98%-ная, d_4^{20} 1,84.

Выводы

1. Исследована полимеризация 1,3-диоксолана в присутствии ангидрида метакриловой кислоты в качестве передатчика цепи с целью получения полимеризационно-способных олигомеров.

2. Показано, что молекулярный вес олигомеров зависит от концентрации катализатора и передатчика цепи. При определенных концентрациях последних можно получать олигомеры заданного молекулярного веса.

3. Установлена зависимость молекулярного веса и характеристической вязкости олигомеров.

4. Изучена зависимость температуры плавления и температуры максимальной скорости кристаллизации от молекулярного веса олигомеров.

5. Полученные олигомеры полимеризуются с образованием пространственно-сетчатых полимеров, способных к кристаллизации в сетке.

Институт химической физики
АН СССР

Поступила в редакцию
26 XI 1966

ЛИТЕРАТУРА

1. А. А. Берлин, Н. Г. Матвеева, Э. С. Панкова, Высокомолек. соед., А9, 1325, 1967.
2. А. А. Берлин, Н. Г. Матвеева, Э. С. Мамедова, Высокомолек. соед., А9, 1330, 1967.
3. Н. Г. Матвеева, Э. С. Панкова, О. Г. Сельская, Докл. АН СССР, 173, 364, 1967.
4. А. А. Берлин, Н. Г. Матвеева, Э. С. Панкова, Э. С. Мамедова, Л. М. Волкова, Авт. свид. СССР, 191798; Бюлл. изобретений, 1967, № 4.
5. M. Okada, G. Yamashita, G. Ishii, Makromolek. Chem., 80, 196, 1964.
6. Y. van Dam, Recueil trav. chim., 83, 129, 1964.
7. J. M. Hill, W. H. Carothers, J. Amer. Chem. Soc., 57, 925, 1935.
8. M. J. Astle, J. A. Laslowsky, Industr. and Engng Chem., 46, 787, 1954.
9. M. Okada, J. Chem. Soc. Japan, Industr. Chem. Sec., 65, 691, 1962.

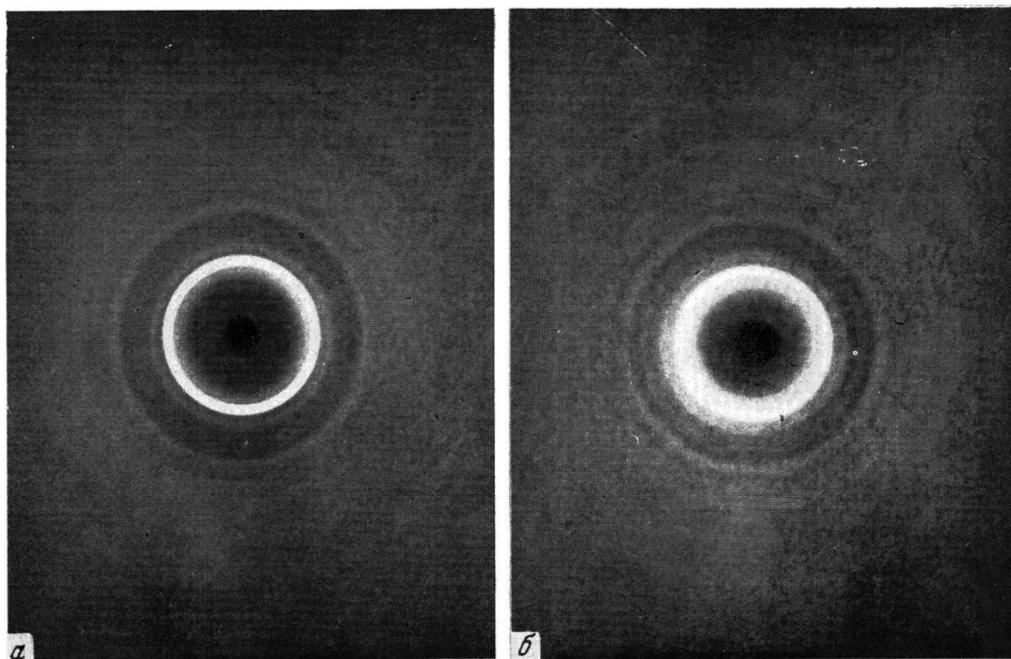


Рис. 9. Рентгенограмма олигомера (а) и полимера (б) на его основе

**ABOUT POLYMERIZATION OF 1,3-DIOXOLANE AND SOME
PROPERTIES OF DIMETHACRYLATEOLIGOETHYLENEFORMALS**

A. A. Berlin, N. G. Matveeva, E. S. Mamedova, O. G. Sel'skaya

S u m m a r y

Dimethacrylateoligoethyleneglycoleformals of different molecular weight have been obtained by polymerization of 1,3-dioxolane in presence of chain transfer agent — methacrylic anhydride. Molecular weight of the oligomers can be regulated by choice of ratio monomer — chain transfer agent — catalyst. Dependence of intrinsic viscosity on molecular weight in dioxane has been established. Dependence of melting temperature and temperature of maximum crystallization rate on the molecular weight of the oligomers has been studied. The oligomers polymerize to crosslinked polymers which can crystallize in network.
