

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том (4) X

СОЕДИНЕНИЯ

№ 5

1968

УДК 541.64:678.745:678.01:54

ПОЛУЧЕНИЕ И НЕКОТОРЫЕ СВОЙСТВА СЕРУСОДЕРЖАЩИХ ПОЛИМЕРИЗАЦИОННОСПОСОБНЫХ ОЛИГОМЕРОВ И ПОЛИМЕРОВ НА ИХ ОСНОВЕ *

А. А. Берлин, Н. Г. Матвеева, Э. С. Панкова,
О. Г. Сельская, Г. И. Корельская

Ранее [1, 2] нами была показана возможность синтеза ω,ω' -диметакрилатолиготетраметиленгликолов и олигоформалей различного молекулярного веса катионной полимеризацией тетрагидрофурана (ТГФ) или циклических формалей в присутствии метакрилового ангидрида в качестве передатчика цепи, на основе которых затем были получены пространственно-сетчатые полимеры [3].

Полученные олигомеры при хранении в отсутствие ингибиторов самоизвестно полимеризуются. Для увеличения жизнеспособности подобных олигомеров и повышения термостойкости пространственно-сетчатых полимеров на их основе представлялось интересным ввести в их молекулы атомы серы в виде сульфидных групп, которые обусловливают нерадикальный распад перекисей.

С этой целью была исследована возможность получения α -хлор- ω -метакрилатолиготетраметиленгликолов различного молекулярного веса, дальнейшее взаимодействие которых с сульфидом натрия должно привести к образованию серусодержащих ω,ω' -диметакрилатолиготетраметиленгликолов.

α -Хлор- ω -метакрилатолиготетраметиленгликоли были синтезированы полимеризацией ТГФ под действием $SbCl_5$ в присутствии хлорангидрида метакриловой кислоты (ХА).

Соотношения компонентов, условия реакции и некоторые характеристики полученных олигомеров приведены в табл. 1 и 2.

α -Хлор- ω -метакрилатолиготетраметиленгликоли представляют собой, в зависимости от молекулярного веса, вязкие жидкости или твердые кристаллические вещества, хорошо растворимые во многих органических растворителях.

Состав полученных олигомеров соответствует усредненной формуле $CH_2=C(CH_3)CO-[—O(CH_2)_4—]_n—Cl;$

так, для $n=5$ найдено, %: C 61,55; H 10,02; Cl 8,02; вычислено, %: C 62,05; H 9,68; Cl 7,64;

для $n=27$ найдено, %: C 65,65; H 11,27; Cl 1,76; вычислено, %: C 65,50; H 10,86; Cl 1,73.

С целью получения α -хлор- ω -метакрилатолиготетраметиленгликолов различного молекулярного веса исследовали влияние условий полимеризации (температуры, продолжительности и соотношения ТГФ : ХА : $SbCl_5$) на молекулярный вес образующихся олигомеров.

* В статье А. А. Берлина, Н. Г. Матвеевой, Э. С. Мамедовой, Высокомолек. соед., A10, 270, 1968, на рис. 1 по оси ординат вместо 2, 4, 6 следует читать 1, 3, 5.

Зависимость молекулярного веса α -хлор- ω -метакрилатолиготетраметиленгликолей от продолжительности реакции полимеризации при постоянном мольном соотношении ТГФ : ХА : $SbCl_5$, аналогична зависимости, наблюдавшейся при полимеризации ТГФ в присутствии ангидрида метакриловой кислоты (АМАК) в качестве передатчика цепи [1]. При проведении полимеризации при 20° и мольном соотношении ТГФ : ХА : $SbCl_5$,

Таблица 1
Влияние соотношения компонентов и концентрации катализатора на молекулярный вес олигомеров
(18 г ТГФ; 19—21°; продолжительность 24 часа)

Мольное соотношение ТГФ : : ХА	Мольное соотношение ХА : : $SbCl_5$	Выход олигомера, %	Бромное число	Мол. вес *	Мольное соотношение ТГФ : : ХА	Мольное соотношение ХА : : $SbCl_5$	Выход олигомера, %	Бромное число	Мол. вес *
154:1	0,16:1	55,4	3,6	4400	77:1	1,3:1	59,3	3,93	4070
77:1	0,32:1	51,2	5,62	2850	38,5:1	2,6:1	61,7	5,76	2780
38,5:1	0,64:1	46,7	8,1	1970	19,2:1	5,2:1	55,8	8,32	1920
19,2:1	1,3:1	50,1	14,35	1110	9,6:1	10,4:1	50,2	14,5	1100
9,6:1	2,6:1	45,7	24,68	650	5:1	20,8:1	45,6	22,2	720
5:1	5,2:1	44,2	30,92	520	154:1	1,3:1	65,1	1,97	8040
154:1	0,32:1	62,9	2,94	5440	77:1	2,6:1	64,9	2,75	5820
77:1	0,64:1	62,2	5,06	3160	38,5:1	10,4:1	67,5	7,62	2100
38,5:1	1,3:1	64,3	6,91	2310	19,2:1	20,8:1	60,8	8,3	1930
19,2:1	2,6:1	56,5	11,2	1420	154:1	2,6:1	69,8	1,15	13900
154:1	0,65:1	62,2	2,3	6950	77:1	5,2:1	70,8	1,88	8500

* Молекулярный вес рассчитан по бромным числам.

равном 100 : 1,3 : 1, в начале реакции наблюдается образование олигомеров большого молекулярного веса (~ 9000 через 0,5 часа), который резко уменьшается с увеличением продолжительности реакции до четырех часов, достигая к 24 часам практически равновесного значения (рис. 1).

Таблица 2
Свойства ω -метакрилат- α -хлоролиготетраметиленгликолей

Мол. вес	Т. пл., °C *	[η] **, $\frac{dL}{g}$	Мол. вес	Т. пл., °C *	[η] **, $\frac{dL}{g}$
520	—9	—	3100	—	0,190
700	+9	0,046	5440	+33	0,287
1050	+19	0,082	6950	—	0,450
1420	+25	0,092	9030	+35	0,485
2310	+28	0,152			

* Определена по термомеханическим данным. Удельная нагрузка 0,4 кГ/см².

** В бензole при 30°.

Как и в случае использования АМАК повышение температуры реакции вызывает уменьшение выхода и молекулярного веса α -хлор- ω -метакрилатолиготетраметиленгликолей (рис. 2).

Изучение влияния соотношения компонентов на молекулярный вес образующихся олигомеров проводили при 20° и продолжительности 24 часа; при изменении концентрации передатчика цепи соблюдали постоянство соотношения мономер : катализатор, а при изменении концентрации катализатора — постоянство соотношения мономер : передатчик цепи. Мольное соотношение ТГФ : ХА изменялось от 5 : 1 до 154 : 1, что соответствовало изменению концентрации ХА от 1,99 до 0,0755 моль/л.

Как показано на рис. 3, а увеличение концентрации ХА приводит к уменьшению молекулярного веса олигомеров. Кривые на рисунке соответствуют различным соотношениям ТГФ : $SbCl_5$.

Подобным же образом молекулярный вес зависит и от концентрации катализатора, которая изменялась в пределах от 0,055 до 0,465 моль/л.

Молекулярный вес α -хлор- ω -метакрилатолиготетраметиленгликолей с возрастанием концентрации катализатора уменьшается (рис. 3, б). Изменение молекулярного веса проявляется тем значительнее, чем больше соотношение ТГФ : ХА.

Из сказанного видно, что молекулярный вес олигомеров контролируется как передатчиком цепи, так и катализатором. Следует отметить, что олигомеры с молекулярными весами, близкими к рассчитанным по соотношению мономер : передатчик цепи, обра-

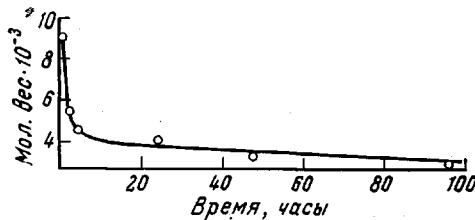


Рис. 1

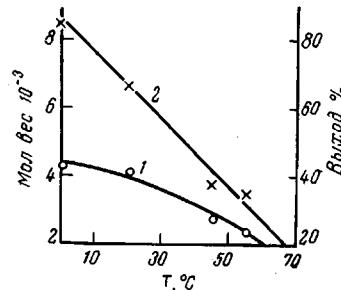


Рис. 2

Рис. 1. Зависимость молекулярного веса от продолжительности полимеризации
Рис. 2. Зависимость молекулярного веса (1) и выхода (2) олигомера от температуры.
Соотношение ТГФ:ХА:SbCl₅ = 100 : 1,3 : 1

зуются при определенных отношениях передатчик цепи : катализатор, лежащих в пределах 1,3—3,0.

Таким образом, при использовании хлорангидрида в качестве передатчика цепи наблюдаются те же закономерности полимеризации ТГФ, как и в случае АМАК [1], уксусного ангидрида и др. [4].

В отличие от полимеризации циклических эфиров в присутствии АМАК, при которой образуются только диметакрилатные производные,

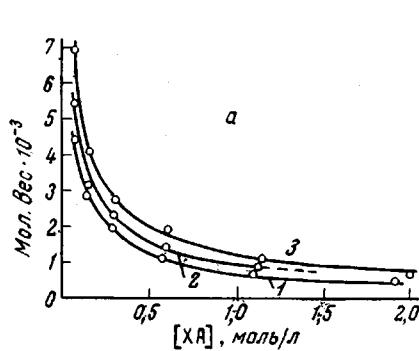
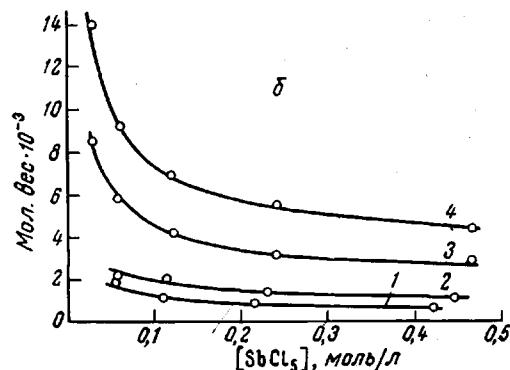
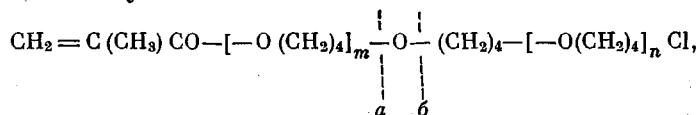


Рис. 3. Зависимость молекулярного веса олигомеров от концентрации:

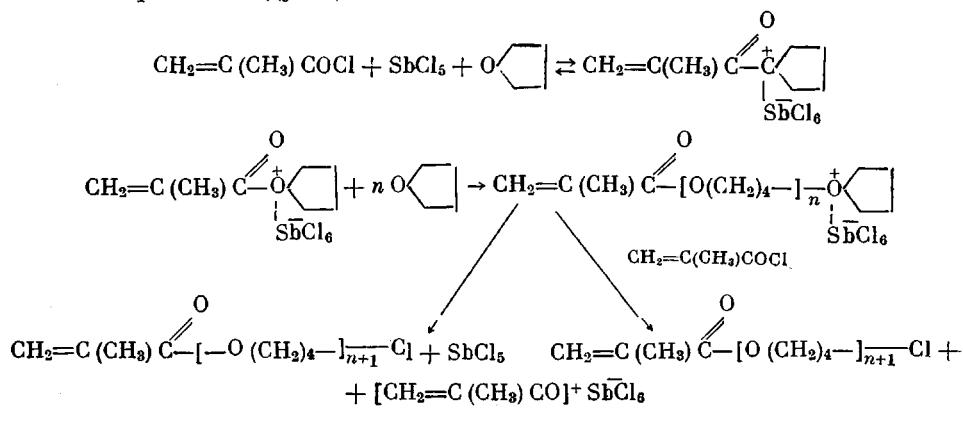
а — ХА. Соотношение ТГФ : SbCl₅: 1 — 25 : 1, 2 — 50 : 1, 3 — 100:1;
б — SbCl₅. Соотношение ТГФ : ХА: 1 — 9,6 : 1, 2 — 19,2:1, 3 — 77 : 1, 4 — 154:1



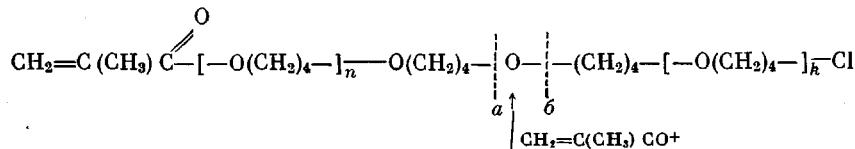
в случае использования хлорангидрида в качестве передатчика цепи, согласно современным представлениям о механизме полимеризации циклических окисей [5, 6], наряду с α -хлор- ω -метакрилатолиготетраметиленгликолем за счет реакции передачи цепи с разрывом, который может осуществляться по типу а или б



должны образоваться α,ω -диметакрилат- и α,ω -дихлорпроизводные, что можно выразить следующей схемой:



Передача цепи с разрывом:



Разрыв по типу a : $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CO}-[-\text{O}(\text{CH}_2)_4-]_k-\text{O}(\text{CH}_2)_4\text{Cl}$
 по типу b : $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CO}-[-\text{O}(\text{CH}_2)_4]_n-\text{O}(\text{CH}_2)_4\text{OCOC}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2 +$
 $+ \text{Cl}(\text{CH}_2)_4-\text{O}(\text{CH}_2)_4]_k\text{Cl}$

Если это так, то полученные в процессе олигомеризации ТГФ с ХА продукты должны содержать неполимеризационноспособные дихлорпроизводные, которые можно выделить из пространственно-сетчатых полимеров, образующихся при полимеризации метакриловых производных.

И действительно, нам удалось показать, что образующиеся олигомеры представляют собой смесь, состоящую из α -хлор- ω -метакрилатпроизводного ($\sim 50\%$), α,ω -диметакрилатпроизводного ($\sim 25\%$) и α,ω -дихлорпроизводного ($\sim 25\%$) олиготетраметиленгликолов. Полимеризацией олигомеров с молекулярным весом 790 ($n = 9$) и 1420 ($n = 18$) под действием перекиси бензоила были получены сетчатые полимеры I и II соответственно, из которых экстракцией были выделены растворимые части, составляющие в каждом случае около 25%.

Элементарный состав нерастворимой части полимеров отвечает смеси приблизительно двух частей α -хлор- ω -метакрилатного производного и одной части α,ω -диметакрилатного производного с коэффициентами полимеризации, равными 9 и 18 для полимеров I и II соответственно.

Растворимые части, выделенные из пространственно-сетчатых полимеров, представляют собой вязкие или воскоподобные вещества в зависимости от молекулярного веса исходного олигомера. Эти вещества содержат некоторое количество метакрильных групп и значительно обогащены хлором. Содержание хлора в них почти вдвое больше, чем в исходных смесях. На основании данных элементарного анализа и по бромным числам можно считать, что продукты, выделенные из сетчатых полимеров, представляют собой смеси α,ω -дихлоролиготетраметиленоксида и не вошедших в реакцию полимеризации α -хлор- ω -метакрилат- и α,ω -диметакрилатпроизводных, причем количество последних двух продуктов составляет всего $\sim 4\%$ от исходного.

Принимая, что доля непрореагировавшего α,ω -диметакрилового эфира не велика по сравнению с долей незаполимеризованного α -хлор- ω -метакрилового производного, расчет состава смеси производили без учета содержания α,ω -диметакрилового производного. В этом случае состав выде-

ленной фракции приблизительно соответствует 85 и 81% α,ω -дихлорпроизводных с $n = 9$ и 18, и 15 и 19% α -хлор- ω -метакрилатпроизводных с коэффициентами полимеризации, равными 9 и 18 для полимеров I и II соответственно.

Некоторое расхождение между данными элементарного анализа и рассчитанными величинами для указанных смесей объясняется, по-видимому, сделанным допущением.

Данные об элементарном составе исходных продуктов, сетчатых полимеров и выделенных растворимых фракций приведены в табл. 3.

Таблица 3

Элементарный состав структурированных полимеров и отдельных фракций, полученных из них

Полимер или фракция	Мол. вес исходного полимера			
	I 790 ($n = 9$)		II 1420 ($n = 18$)	
	найдено, %	вычислено, %	найдено, %	вычислено, %
Структурированный полимер усредненной формулы: $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CO}[\text{O}(\text{CH}_2)_4-\dots-\text{Cl}$	C 63,42 H 10,59 Cl 4,23	для $n = 9$ C 63,76 H 10,30 Cl 4,76	C 65,35 H 10,82 Cl 2,12 Cl 2,52	для $n = 18$ C 65,09 H 10,79 Cl 2,52
Нерастворимая часть, состоящая из $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)_3\text{CO}[\text{O}(\text{CH}_2)_4-\dots-\text{OC}(\text{CH}_3)=$ = CH_2 (1 моль) $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CO}[\text{O}(\text{CH}_2)_4-\dots-\text{Cl}$ (2 моля)	C 64,71 H 10,29 Cl 3,17	для $n = 9$ и $m = 9$ C 64,92 H 10,37 Cl 3,09	C 65,69 H 10,75 Cl 1,22 H 10,74 Cl 1,67	для $n = 18$ и $m = 18$ C 65,70 H 10,74 Cl 1,67
Растворимая часть, состоящая из $\text{Cl}[(\text{CH}_2)_4\text{O}-]_n-(\text{CH}_2)_4-\text{Cl}$ $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CO}[\text{O}(\text{CH}_2)_4-\dots-\text{Cl}$	C 62,84 H 9,96 Cl 7,67	для $n = 9$ (85%), $m = 9$ (15%) C 62,25 H 10,38 Cl 8,49	C 64,85 H 10,63 Cl 3,55 (19%) C 65,31 H 10,59 Cl 3,50	для $n = 18$ (81%) $m = 18$ (19%) C 65,31 H 10,59 Cl 3,50

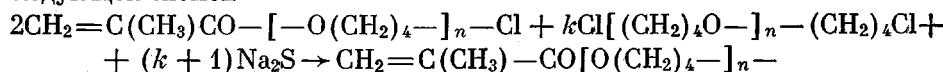
В ИК-спектрах этих продуктов обнаружены полосы поглощения 720 и 650 cm^{-1} , соответствующие связи C—Cl, а также полосы в области 1100 cm^{-1} , характерные для простой эфирной связи, 2900 – 3000 cm^{-1} для $-\text{CH}_2-$ группы, 1740 cm^{-1} для карбонильной группы и 1640 cm^{-1} для двойной связи.

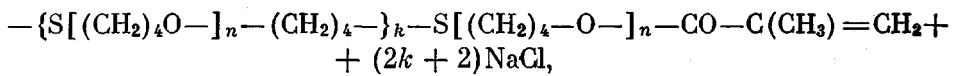
Синтезированные хлорсодержащие олигомеры были использованы для получения серусодержащих диметакрилатолиготетраметиленгликолов.

Ранее [7] из β -хлорэтилметакрилата иmono-, ди- и тетрасульфида натрия были получены бис-(метакрилатэтилен)моно-, ди- и тетрасульфиды, из которых только моносульфид удалось заполимеризовать в блоке (выход полимера $\sim 30\%$). Попытки получить серусодержащие полимеризационноспособные олигомеры на основе α -хлорэтилметакрилата, β,β' -дихлордиэтилового эфира и сульфида натрия окончились неудачно. Вследствие относительно малой реакционной способности хлора в β -хлорэтилметакрилате по сравнению с атомами хлора в β,β' -дихлордиэтиловом эфире с Na_2S реагирует только последний с образованием тиокола, в котором отсутствуют двойные связи.

В случае α -хлор- ω -метакрилат- и α,ω -дихлоролиготетраметиленгликолов активность атомов хлора при взаимодействии с Na_2S должна быть одинакова и можно было рассчитывать на успех.

Реакцию α -хлор- ω -метакрилат- и α,ω -дихлорпроизводных олиготетраметиленгликолов с сульфидом натрия в общем виде можно представить следующей схемой:





где n — коэффициент полимеризации, $k = 0; 1$ или более.

Для синтеза серусодержащих полимеризационноспособных олигомеров были использованы олигомеры, образующиеся при полимеризации ТГФ с ХА без освобождения их от дихлор- и α, ω -диметакрилатпроизводных. В результате олигомераналогичных превращений, согласно приведенной выше схеме, возможно образование серусодержащих олигомеров различного молекулярного веса. Молекулярновесовое распределение продуктов реакции,

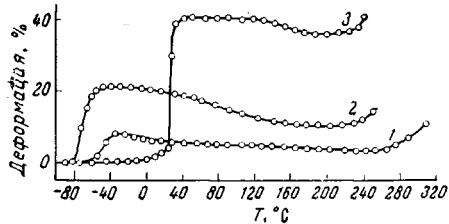


Рис. 4

Рис. 4. Термомеханические кривые серусодержащих полимеров
Полимер на основе олигомера с мол. весом: 1 — 930, 2 — 1200, 3 — 4800

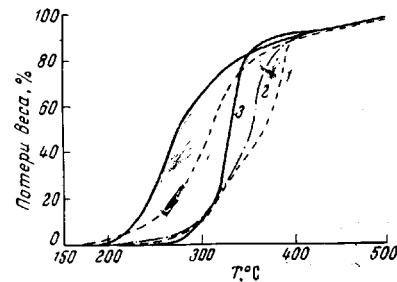


Рис. 5

Рис. 5. Кривые термораспада полимеров на основе диметакрилатолиготетраметиленгликоля (I' , $3'$) и их серусодержащих аналогов (1 , 2 , 3)
Полимер на основе олигомера с мол. весом: 1 — 930, 2 — 1200, 3 — 4800

учитывая присутствие и не участвовавшего в реакции α, ω -диметакрилатолиготетраметиленгликоля, будет значительно более широким, чем у исходных олигомеров.

Синтез осуществляли взаимодействием моно- и дихлорпроизводных олиготетраметиленгликолов с сульфидом натрия в среде диметилформамида в атмосфере аргона при $100-120^\circ$.

Соотношение исходных компонентов, некоторые характеристики ω -метакрилат- α -хлоролиготетраметиленгликолов и синтезированных из них серусодержащих диметакрилатолиготетраметиленгликолов приведены в табл. 4. Выход серусодержащих олигомеров составляет 80—90 %. Содержание серы в продукте приближается к теоретическому, а остаточный галоид составляет 0,2—0,7 %, что свидетельствует о высокой степени превращения.

Полученные продукты представляют собой вязкие, бесцветные, практически без запаха жидкости или воскоподобные вещества, хорошо растворимые во многих органических растворителях и способные полимеризоваться с образованием сетчатых полимеров.

Полимеризацию серусодержащих полимеризационноспособных олигомеров проводили в присутствии 0,10 вес. % динитрила азоизомасляной кислоты по режиму, использованному в работе [3].

Пространственно-сетчатые полимеры представляют собой упругие резиноподобные нерастворимые материалы.

Полученные полимеры были подвергнуты термомеханическому и термогравиметрическому исследованию.

Термомеханические характеристики полимеров, полученных на основе серусодержащих олигомеров с молекулярным весом 930, 1200 и 4800 существенно отличаются друг от друга. Первые два полимера переходят в высокоэластическое состояние в области низких температур (-60 , -80°), третий же — при температуре, близкой к температуре плавления исходного олигомера (30°). Таким образом, эти полимеры проявляют свойства, аналогичные свойствам полимеров на основе ω, ω' -диметакрилатолиготетраметиленгликолов, для которых было показано, что по мере увеличения

Таблица 4

Некоторые свойства хлорсодержащих и серусодержащих олигомеров

Исходный α -хлор- ω -метакрилатолиготетраметиленгликоль							Полученный серусодержащий α , ω -диметакрилатолиготетраметиленгликоль							
количество олигомера, г	количество сульфида натрия, г	бромное число	мол. вес по бромному числу	уд. вес г/см ³	[η] *, дЛ/г	элементарный состав, %**		выход серусодержащего олигомера, г	число омыления, мг КОН/г	мол. вес по числу омыления	уд. вес г/см ³	[η] *, дЛ/г	элементарный состав, %***	
						найдено	вычислено						найдено	вычислено
16,0	9,6	39,5	400	1,0209	0,020	$n = 5$		89,5	119	930	1,0357	0,065	$n = 5$	
						C 62,09	C 62,05						C 64,80	C 64,65
						H 10,02	H 9,68						H 10,79	H 10,27
						Cl 8,02	Cl 7,64						S 4,69	S 4,26
													Cl 0,40****	
15,7	10,0	21,6	750	1,0048	0,052	$n = 9$		79,0	52,3	2140	1,0089	0,125	$n = 9$	
						C 63,52	C 63,76						C 65,16	C 65,45
						H 10,65	H 10,30						H 11,03	H 10,60
						Cl 4,14	Cl 4,76						S 2,73	S 2,58
													Cl 0,69****	
16,4	9,6	7,81	2050	0,9955	0,130	$n = 27$		81,0	23,0	4800	—	0,273	$n = 27$	
						C 65,65	C 65,50						C 65,82	C 66,12
						H 11,27	H 10,86						H 11,58	H 11,01
						Cl 4,76	Cl 1,73						S 1,09	S 0,94
													Cl 0,08****	

* При 30° в бензоле.

** Элементарный состав вычислен для олигомеров общей формулы $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{CH}_3)\text{CO} - [-\text{O}(\text{CH}_2)_4 -]_n - \text{Cl}$.*** Элементарный состав вычислен для смеси олигомеров общей формулы: 25% $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{CH}_3)\text{CO}[\text{O}(\text{CH}_2)_4 -]_n - \text{OCOC(CH}_3) = \text{CH}_2 + 75\% \text{CH}_2 = \text{C}(\text{CH}_3)_4 - \text{CO}[\text{O}(\text{CH}_2)_4 -]_n - \text{S} - [\text{CH}_2 - \text{O}]_n - (\text{CH}_2)_4 - \text{S} - [\text{(CH}_2)_4 - \text{O}]_n - \text{CO} - \text{C} - (\text{CH}_3) = \text{CH}_2$.

**** Содержание хлора определяли по методу Фольгадра после омыления олигомера.

молекулярного веса исходного олигомера наблюдается увеличение способности к кристаллизации межузловых цепей пространственно-сетчатых полимеров [3] (рис. 4).

Серусодержащие сетчатые полимеры под действием нагрузки проявляют значительную деформируемость, которая может достигать весьма больших величин (до 40% для полимера, полученного на основе олигомера с $M = 4800$), что, по-видимому, связано с повышенной гибкостью межузловых цепей.

Анализ термогравиметрических кривых (рис. 5) показывает, что введение атомов серы в молекулу олигомера значительно повышает устойчивость полимеров к термоокислительной деструкции и что скорость термоокислительной деструкции уменьшается с увеличением густоты сетки.

Экспериментальная часть

Исходные вещества. Тетрагидроуран очищали по методике, описанной в предыдущей работе [1].

Хлорангидрид метакриловой кислоты получен взаимодействием метакриловой кислоты с бензоилхлоридом [8]. Для полимеризации применяли фракцию с т. кип. 95–96°, n_D^{20} 1,4435.

Пятихлористая сульфатная квалификации «чистая», дополнительной очистке не подвергалась.

Диметилформамид реагентный сушили твердым едким калием и перегоняли, отбирая фракцию с т. кип. 151–152°.

Сульфид натрия $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ квалификации «чистый».

Полимеризация тетрагидроурана. Методика полимеризации описана в предыдущей работе [1]. Полимеризацию прекращали прибавлением смеси, состоящей из 10 мл концентрированной соляной кислоты и 30 мл метанола; после перемешивания в течение 10–15 мин. олигомер экстрагировали эфиrom. Эфирный экстракт нейтрализовали газообразным аммиаком и промывали водой для удаления аммонийных солей. Эфирный раствор отделяли и высушивали прокаленным сернокислым натрием, после чего эфир удаляли в вакууме.

Разделение α -хлор- ω -метакрилат олиготетраметиленгликолов и их диметилакрилатных производных от дихлорпроизводных. Радикальную полимеризацию олигомеров, полученных катионной полимеризацией ТГФ в присутствии ХА, осуществляли в присутствии 1% перекиси бензоила в течение 1,5 час. при постепенном повышении температуры от 60 до 120°. Полученные полимеры тщательно измельчали и экстрагировали бензолом в аппарате Сокслета. Нерастворимый остаток и растворимую часть после удаления бензола высушивали до постоянного веса.

Молекулярный вес исходного олигомера	750	1420
Вес исходного полимера, г	4,51	3,04
Нерастворимая часть, г	3,35	2,24
%	74,30	73,70
Растворимая часть, г	1,12	0,76
%	24,70	25,60

Синтез серусодержащих ω,ω' -диметакрилат олиготетраметиленгликолов. В колбу, снабженную мешалкой, обратным холодильником и газовводной трубкой, помещали сульфид натрия, хлорсодержащий олигомер и 80 мл диметилформамида. Реакционную массу кипятили в течение 4 час. в токе аргона. После охлаждения хлористый натрий и избыток сульфида натрия отфильтровывали и большую часть диметилформамида отгоняли в вакууме. Оставшуюся массу растворяли в эфире, эфирный раствор промывали водой для удаления остатков диметилформамида и солей, после чего высушивали сернокислым натрием и эфир удаляли в вакууме.

Полимеризация серусодержащих ω,ω' -диметакрилат олиготетраметиленгликолов. Полимеризацию олигомеров проводили в присутствии 0,10 вес.% динитрила азоизомасляной кислоты при постепенном повышении температуры от 60 до 120° (через каждые 30 мин. на 10°). После окончания полимеризации образец медленно охлаждали до комнатной температуры.

Термомеханическое исследование пространственно-сетчатых полимеров. проводили на приборе Цетлина в условиях одноосного сжатия образца при постоянно действующей нагрузке [9]. Толщина образцов составляла 4 мм, удельная нагрузка 4 кГ/см², скорость повышения температуры 100° в час [9].

Термогравиметрическое исследование было проведено на автоматических самопишущих весах АТВ-2 в условиях термоокислительной деструкции на воздухе. Скорость повышения температуры 200° в час, толщина образцов 0,7 мм.

Выводы

1. Исследована полимеризация тетрагидрофурана под действием $SbCl_5$ в присутствии хлорангидрида метакриловой кислоты: изучено влияние продолжительности реакции, температуры и соотношения компонентов на молекулярный вес и выход α -хлор- ω -метакрилатолиготетраметиленгликолов.

2. Закономерность полимеризации тетрагидрофурана с хлорангидридом метакриловой кислоты аналогична полимеризации в присутствии метакрилового ангидрида, как передатчика цепи.

3. Показано, что благодаря реакции передачи цепи с разрывом наряду с α -хлор- ω -метакрилатолиготетраметиленгликолем образуются α,ω -дихлор- и α,ω -диметакрилатпроизводные в соотношении приблизительно 2 : 1 : 1.

4. На основе α -хлор- ω -метакрилатолиготетраметиленгликолов получены и охарактеризованы серусодержащие олигомеры, способные к полимеризации с образованием сеток.

5. Исследованы термомеханические свойства и термостабильность пространственно-сетчатых серусодержащих полимеров. Полученные серусодержащие сетчатые полимеры проявляют при сжатии значительную деформируемость, достигающую весьма больших значений (до 40%), что по-видимому, связано с большой гибкостью межузловых цепей. Термостабильность серусодержащих пространственно-сетчатых полимеров выше, чем их аналогов, не содержащих серу. Скорость термоокислительной деструкции уменьшается с увеличением густоты сетки.

Институт химической физики
АН СССР

Поступила в редакцию
14 XII 1966

ЛИТЕРАТУРА

1. А. А. Берлин, Н. Г. Матвеева, Э. С. Панкова, Высокомолек. соед., A9, 1325, 1967.
2. А. А. Берлин, Н. Г. Матвеева, Э. С. Мамедова, Высокомолек. соед., A9, 1330, 1967.
3. А. А. Берлин, Н. Г. Матвеева, Э. С. Панкова, О. Г. Сельская, Докл. АН СССР, 173, 364, 1967.
4. T. Shono, T. Tsujino, Y. Hachihama, J. Chem. Soc. Japan, Industr. Chem. Sec., 61, 1347, 1958.
5. H. Meerwein, D. Delfs, H. Morschel, Angew. Chem., 72, 927, 1960.
6. Н. С. Ениколопян, Сб. Химическая кинетика и цепные реакции, изд-во «Наука», 1966.
7. А. М. Рабиа, Диссертация, 1966.
8. Н. С. Бровин, J. Amer. Chem. Soc., 60, 1326, 1938.
9. Б. Л. Цетлин, В. И. Гаврилов, Н. А. Великовская, В. В. Кочкин, Заводск. лаб., 22, 332, 1956.

PREPARATION AND SOME PROPERTIES OF SULPHURCONTAINING POLYMERIZEABLE OLIGOMERS AND THEIR POLYMERS

A. A. Berlin, N. G. Matveeva, E. S. Pankova, O. G. Sel'skaya,
G. I. Korel'skaya

Summary

At polymerization of tetrahydrofuran caused by $SbCl_5$, in presence of methacrylic acid chloride as chain transfer agent effects of polymerization conditions and the components ratio on yield and molecular weight of the products have been studied. Due to chain transfer with scission α,ω -dichloro- and α,ω -dimethacrylatederivatives together with α -chlor- ω -methacrylateoligotetramethyleneglycole, in ratio 2 : 1 : 1 are formed. By reaction of chlorocontaining oligomers with sodium sulphide in dimethylformamide sulphurcontaining ω,ω' -dimethacrylateoligotetramethyleneglycols of practically double molecular weight are formed. They can be polymerized in presence of azobisisolutyronitrile to network polymers. Glass transition for polymers based on oligomers with molecular weight 4800 is close to melting temperature of the oligomer. Rate of thermooxidation degradation of the polymer is lowered with network density and at introduction of sulphur atoms into oligomer molecules.