

В заключение отметим, что описанная «гидрогенизационная полимеризация» ацетиленов позволяет из одного и того же мономера получать целый ряд существенно различающихся по свойствам полимеров.

Полимеризацию ацетиlena и фенилацетиlena, а также реакции NiCl_2 и $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{TiCl}_2$ с натрийборгидридом изучали в среде безводных κ -пропанола, аллилового спирта или бутандиола-1,4 на вакуумной манометрической установке в стеклянном термостатированном сосуде при перемешивании реакционной массы с помощью магнитной мешалки. Безводный NiCl_2 получали из кристаллогидрата $\text{NaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ при $175-500^\circ$ в вакууме [5]. Натрийборгидрид перед употреблением перекристаллизовывали из щелочного водного раствора. Для этого сырой NaBH_4 растворяли при 36° в однородном растворе NaOH , фильтровали и охлаждали до 4° . Выпавший $\text{NaBH}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ отделяли от маточника и обезвоживали в вакууме при температурах $25-80^\circ$ [6]. Дициклоцентадиенилтитандихлорид получали и выделяли по методу Уилкинсона [7]. Применяемые растворители, фенилацетилен и стирол чистили и сушили двукратной перегонкой над магнием, активированным иодом или над гидридом кальция [8]. Ацетилен очищали методом вакуумной возгонки. Количество газообразных продуктов реакции и кинетику их выделения регистрировали манометрическим методом. Состав газовой фазы после полимеризации ацетиlena определяли хроматографическим методом (колонка 4×1000 мм, 5% апиэозона L на Al_2O_3). ИК-спектры полимеров записывали на ИК-спектрометре UR-20. ЭПР-спектры снимали на приборе RX1302. Ненасыщенность полимеров методом озонолиза на приборе АДС определяла Н. Д. Карпова, за что мы выражаем ей искреннюю признательность.

Отделение Института химической
физики АН СССР

Поступила в редакцию
9 III 1978

ЛИТЕРАТУРА

1. Пат. США 3131155, 1959; РЖХим, 1965, 19C186II; Пат. США 3174956, 1959; РЖХим, 1966, 15C212.
2. L. B. Luttinger, J. Organ. Chem., 27, 1591, 3752, 1962.
3. М. Г. Чусер, Ю. М. Родионов, В. М. Мисин, М. И. Черкашин, Успехи химии, 45, 695, 1976.
4. W. H. Watson, Jr., W. C. McMordie, Jr., L. G. Lands, J. Polymer Sci., 55, 137, 161, 1961.
5. Ю. В. Каракин, И. И. Ангелов, Чистые химические вещества, «Химия», 1974, стр. 292.
6. К. Маккей, Водородные соединения металлов, «Мир», 1968, стр. 217.
7. G. Wilkinson, J. M. Birmingham, J. Amer. Chem. Soc., 76, 4281, 1954.
8. A. Вайсбергер, Э. Проскауэр, Дж. Ридик, Э. Турс, Органические растворители, Изд-во иностр. лит., 1958.

УДК 541.64:542.952

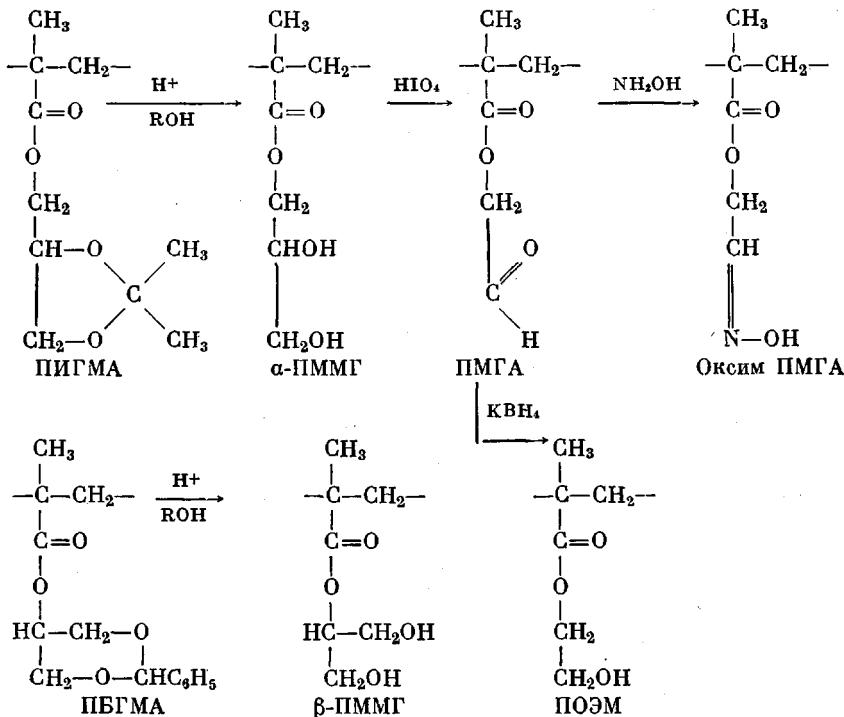
СИНТЕЗ И ПОЛИМЕРАНОЛОГИЧНЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ ПОЛИГЛИЦЕРИЛМЕТАКРИЛАТА

Езриев Р. И., Арбузова И. А.

Получение линейного полимера монометакрилата глицерина (ПММГ) путем полимеризации соответствующего мономера не приводит к успеху, так как монометакрилат глицерина склонен к диспропорционированию с образованием диэфира [1]. Это препятствие может быть преодолено использованием для полимеризации мономеров с блокированными группами и устранением защитных групп после полимеризации. ПММГ обладает существенно более высокой стабильностью к диспропорционированию, чем мономер, что согласуется с большей устойчивостью к гидролизу эфиров, содержащих третичный углерод при карбоксильной группе [2].

Целью настоящей работы было изучение возможностей синтеза линейного ПММГ, а также его производных. В качестве исходных нами были использованы полизиопропиленглицерилметакрилат (ПИГМА) и полибензилиденглицерилметакрилат (ПБГМА).

Применение кетальной защиты для получения ПММГ было нами продемонстрировано на примере ПИГМА [3]. Этот полимер был получен путем радикальной полимеризации соответствующего мономера. При кислом гидролизе кетальных групп наблюдалось образование трехмерного полимера, и поэтому было отдано предпочтение снятию кетальной защиты с помощью алкоголиза. Образовавшийся полимер представляет собой α -изомер ПММГ



Полимеризацией 1,3-бензилиденглицерилметакрилата был получен ПБГМА. Алкоголиз последнего, так же как и для ПИГМА, привел к снятию ацетальной защиты, но в отличие от ПИГМА здесь образовался β -изомер ПММГ.

Использование периодатного окисления дало возможность препаративно получить из α -изомера ПММГ полимер метакрилата гликолевого альдегида ПМГА [4]. При восстановлении ПМГА боргидридом калия был синтезирован полимер оксиэтилметакрилата (ПОЭМ), соответствующий по аналитическим и спектральным характеристикам полимеру, полученному полимеризацией оксиэтилметакрилата. Взаимодействием с гидроксилами ПМГА был количественно превращен в полимер оксима метакрилата гликолевого альдегида.

С целью изучения возможности получения гидрогелей на основе ПММГ была проведена сополимеризация изопропилиденглицерилметакрилата с диметакрилатом диэтиленгликоля с последующим гидролизом сополимера. В результате были получены гидрогели ПММГ сплошного различными количествами диметакрилата диэтиленгликоля и установлена зависимость между концентрацией сгивающего агента и содержанием воды в гидрогеле (рисунок).

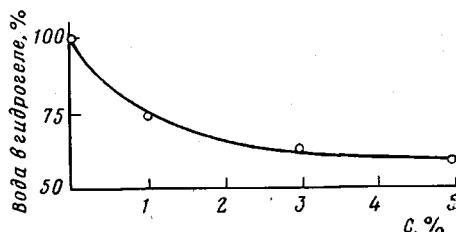
Таким образом, в настоящей работе показаны пути синтеза полиглицерилметакрилата, в том числе в линейной форме, а также возможность полимераналогичных превращений этого полимера.

Изопропилиден- и бензилиденглицерилметакрилаты синтезировали по методам, описанным в работе [5]. Полимеризацию проводили при инициировании ДАК (0,25%) до конверсии 80–90%.

Изопропилиденглицерилметакрилат полимеризовали в 50%-ном растворе в диксане в течение суток при 50°. Полимер выделяли осаждением водой из ацетонового раствора $[\eta]=0,75 \text{ дL/g}$ (ДМСО, 20°).

Бензидиленглицерилметакрилат полимеризовали в 25%-ном растворе в толуоле при 60° в течение 40 час. Полимер выделяли осаждением эфиром из раствора в смеси толуола с ацетоном (1:1), $[\eta]=0,23 \text{ дL/g}$ (ДМСО, 20°). α -ПММГ получали нагреванием в течение 2 час при 60° смеси 4 г ПИГМА и 50 мл метанола, содержащего 80 мг *n*-толуолсульфокислоты. Из образовавшегося раствора полимер осаждали эфиром; $[\eta]=2,9 \text{ дL/g}$ (ДМСО, 20°), содержание α -гликольных групп [6] 37,3% (вычислено 37,5%).

Содержание воды в гидрогеле ПММГ в зависимости от концентрации С ди-метакрилата дистиленгликоля



β -ПММГ получали нагреванием в течение 3,5 час при 60° смеси 1 г ПБГМА и раствора, состоящего из 13,5 мл метанола, 1,5 мл 1,3-пропиленгликоля и 50 мг *n*-толуолсульфокислоты. Из раствора полимер осаждали эфиром: $[\eta]=0,57 \text{ дL/g}$ (ДМСО, 20°). Найдено, %: С 52,02, Н 7,76. Вычислено, %: С 52,50, Н 7,50.

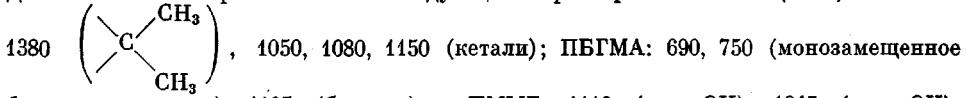
ПМГА получали взаимодействием эквивалентных количеств ПММГ и иодной кислоты в воде или ДМСО. Из воды полимер может быть выделен непосредственно в ходе реакции. В ДМСО полимер растворим; $[\eta]=1,85 \text{ дL/g}$ (ДМСО, 20°), найдено 21,57% СО-групп (вычислено 21,86%).

ПОЭМ получали из ПИГМА. Для этого 1,5 г ПИГМА растворяли при нагревании в 30 мл спирта, содержащего 1% HCl. Затем добавляли 2,5 г $\text{HIO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ в 15 мл воды. Через 2 часа добавляли порциями раствор 3 г КВН₄ в 20 мл воды. Из нейтрализованного раствора ПОЭМ выделяли осаждением насыщенным раствором Na_2SO_4 с последующим переосаждением из метанольного раствора в эфир, $[\eta]=0,81 \text{ дL/g}$ (ДМФ, 20°), найдено OH-групп [7] 12,87% (вычислено 13,08%).

Оксим ПМГА получали из ПМГА. Для этого 1 г ПММГ (из ПИГМА) растворяли в 20 мл воды и добавляли 2 г $\text{HIO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ в 20 мл воды. Раствор насыщали сульфатом натрия, осадок отфильтровывали и промывали водой. Полученный ПМГА растворяли при комнатной температуре в смеси 2 г $\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}$ и 0,5 г KOH в 20 мл спирта. Спиртовый раствор осаждали в воду и получали оксим ПМГА, $[\eta]=0,40 \text{ дL/g}$ (этанол, 20°). Найдено, %: С 50,44, Н 9,52, Н 6,44. Вычислено, %: С 50,35, Н 9,79, Н 6,29.

Гидрогели ПММГ получали путем фотополимеризации 50%-ного раствора изопропилиденглицерилметакрилата в диксане, содержащего различные количества диметакрилата дистиленгликоля в полиэтиленовом пакете в течение 7 час. при облучении лампой ПРК-2 на расстоянии 50 см. Полученные гели гидролизовали 20%-ной соляной кислотой в течение суток. Затем гидрогели промывали водой и доводили до равновесного набухания, периодически меняя воду. Содержание воды в гелях определяли путем сушки их до постоянного веса.

Структуру полученных полимеров подтверждали также с помощью ИК-спектров, которые снимали в таблетках с КВГ на спектрофотометре фирмы Ниппон Бунко DS-22. В ИК-спектрах отмечены следующие характерные полосы (cm^{-1}): ПИГМА:



Институт высокомолекулярных соединений АН СССР

Поступила в редакцию
14 III 1978

ЛИТЕРАТУРА

1. M. F. Refojo, J. Appl. Polymer Sci., 9, 3161, 1965.
2. Таблицы констант скорости и равновесия гетеролитических органических реакций, под ред. В. А. Пальма, т. 1/2, ВИНТИ, 1977, стр. 93.
3. Р. И. Езриев, И. А. Арбузова, Авт. свид. 568656; Бюлл. изобретений, 1977, № 30.
4. Р. И. Езриев, С. И. Патлина, Тезисы докладов XVIII конференции по высокомолекулярным соединениям, Казань, 1973, стр. 108.
5. Р. И. Езриев, И. А. Арбузова, Ж. органич. химии, 13, 709, 1977.
6. S. Siggia, Quantitative Organic Analysis via Functional Groups, London, Wiley & Sons, 1949, p. 8.
7. K. Pommereing, J. Stamberg, P. Sedlacek, Collect. Czechosl. Chem. Commun., 33, 3191, 1968.