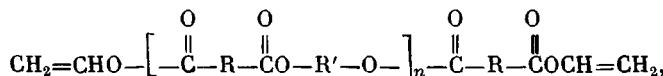


УДК 541.64:542.952

СИНТЕЗ ВИНИЛОВЫХ ОЛИГОЭФИРОВ

*Нерозник В. Г., Задонцев Б. Г., Сивергин Ю. М.,
Западинский Б. И.*

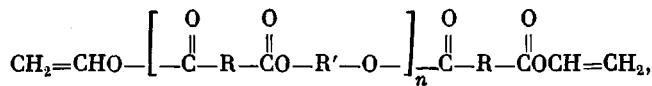
Синтезированы и охарактеризованы первые представители нового типа полимеризационноспособных олигомеров — виниловые олигоэфиры общей формулы



где R — остаток дикарбоновой кислоты, R' — остаток гликоля, n — степень олигомеризации. На первой стадии синтеза виниловых олигоэфиров получают олигоэфирокислоту по реакции этерификации гликолов и дикарбоновых кислот, на второй стадии олигоэфирокислоту подвергают реакции перевинилирования винилацетатом. Показано влияние условий синтеза на кинетические закономерности процесса; полученные результаты позволяют синтезировать виниловые олигоэфиры с выходом 80—95%. Изучено ММР виниловых олигоэфиров, которое оказалось близким к наиболее вероятному.

В настоящее время задача создания легкоперерабатываемых полимерных материалов с заданным комплексом эксплуатационных характеристик решается путем развития олигомерной технологии [1]. Важное место среди реакционноспособных олигомеров занимают ненасыщенные олигоэфиры, обеспечивающие возможность широкого варьирования свойств трехмерных полимеров на их основе как за счет природы олигомерного блока, так и за счет строения ненасыщенных функциональных групп. Важное практическое значение в настоящее время имеют олигоэфирмалеинаты [2], олигоэфиракрилаты [3], аллиловые олигомеры [4] и некоторые другие. Тем не менее постоянно возрастающие запросы техники стимулируют разработку новых типов полимеризационноспособных олигомеров как с целью расширения сырьевой базы для их синтеза, так и с целью создания полимерных материалов с новыми или более высокими показателями.

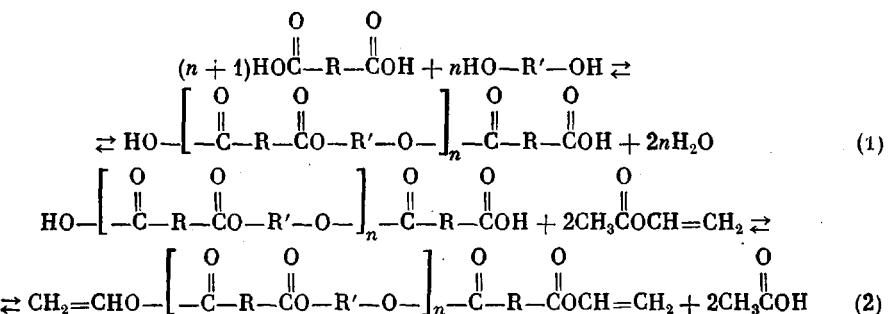
В настоящей работе описаны закономерности синтеза ненасыщенных олигомеров общей формулы



где R — остаток дикарбоновой кислоты, R' — остаток гликоля, n — степень олигомеризации.

Такие соединения — производные винилового спирта, и этим отличаются от олигомеров других классов. Олигомерный блок, т. е. часть молекулы, заключенная между функциональными группами, может иметь различное строение и размеры. Ниже рассмотрены соединения с олигоэфирным блоком — виниловые олигоэфиры.

Используя современную классификацию методов получения реакционноспособных олигомеров [1], описываемый способ синтеза виниловых олигоэфиров можно отнести к методу олигомераналогичных превращений. Способ заключается в синтезе олигоэфирокислоты с последующим ее перевинилированием винилацетатом, чем достигается введение в молекулу полимеризационноспособных концевых групп. Схему синтеза виниловых олигоэфиров можно представить следующими уравнениями:



Первая стадия синтеза (1) представляет собой олигоконденсацию в блоке дикарбоновых кислот и гликоляй, соотношение которых определяет среднюю степень олигомеризации образующейся олигоэфирокислоты. Синтез осуществляли при 463–473 К и пониженном давлении для более полного удаления реакционной воды. В указанных условиях реакция завершается за 1,5–2,0 ч и не требует применения катализаторов. Выход олигоэфирокислот близок к количественному. В зависимости от исходной кислоты и гликоля, а также средней степени олигомеризации они представляют собой вязкие жидкости или воскообразные вещества желтого цвета.

Вторая стадия (2) представляет собой олигомераналогичное превращение (без изменения средней степени олигомеризации) олигоэфирокислоты в виниловый олигоЭФИР. При этом использована реакция взаимодействия олигоэфирокислоты с винилацетатом в присутствии комплексного катализатора, состоящего из окиси или соли ртути и сильной неорганической кислоты. На 1 г-экв олигоэфирокислоты необходимо брать 3–10 г-моль винилацетата, $(1,0-1,5) \cdot 10^{-2}$ г-моль окиси или соли ртути и $(6,0-8,0) \cdot 10^{-3}$ г-экв сильной кислоты. Лучшие результаты получены при использовании окиси или ацетата ртути и концентрированной серной кислоты.

Как и другие реакции карбоновых кислот и сложных виниловых эфиров [5], взаимодействие олигоэфирокислот с винилацетатом не является обычным перенасыщением. Реакция протекает по особому механизму, и, чтобы подчеркнуть это, ее называют реакцией перевинилирования или винилазифирного обмена.

Взаимодействие олигоэфирокислоты с винилацетатом можно рассматривать как олигомераналогичное превращение лишь в том случае, если в реакции участвуют только концевые карбоксильные группы и не затрагиваются эфирные связи олигомерного блока по типу эфиро-эфирного обмена. При наличии такого взаимодействия происходит быстрая деградация олигоэфирокислоты до более низкомолекулярных эфиров и получить целевые продукты с заданной на стадии синтеза олигоэфирокислоты средней степенью олигомеризации не представлялось бы возможным.

С целью решения вопроса о том, в какой степени возможно протекание реакций в этом направлении, нами изучено ММР исходных олигоэфирокислот и виниловых олигоэфиров на их основе. В качестве примера на рис. 1, а приведена гель-хроматограмма олигодиэтиленгликольадипината (ОДЭГА), полученного путем конденсации 2 моля адипиновой кислоты и 1 моля диэтиленгликоля. Олигоэфирокислота представляет собой макромолекулярно-дисперсное вещество. Каждый пик на хроматограмме соответствует олигомеромологу с определенной степенью олигомеризации. Было предположено, что пик с наибольшим объемом элюирования V_R соответствует олигоэфирокислоте с $n=0$, т. е. исходной дикарбоновой кислоте, а последующие пики – олигомерам с $n=1, 2, 3$ и т. д. Правильность такого отнесения подтверждается линейным характером зависимости между V_R отдельных пиков и логарифмом ММ предполагаемых компонентов. Для рассматриваемого случая указанная зависимость описывается уравнением $\lg M = (5,608 \pm 0,042) - (0,245 \pm 3,45 \cdot 10^{-3}) \cdot V_R$ и графически изображена на рис. 2.

Гель-хроматограмма винилового олигоЭФИРА бис-(винилоксиадипоил-оксиэтилен)оксида ВДА (рис. 1, б), полученного на основе ОДЭГА, мало отличается от хроматограммы исходной олигоэфирокислоты, однако все пики смешены в сторону более низких значений V_R , что обусловлено увеличением ММ олигомеромолов за счет концевых винильных групп. При этом зависимость $V_R - \lg M$ также имеет линейный характер (рис. 2) и описывается уравнением $\lg M = (5,554 \pm 0,059) - (0,248 \pm 5,17 \cdot 10^{-3}) \cdot V_R$.

На рис. 3 приведены данные по макромолекулярно-массовому распределению ОДЭГА и ВДА, полученные путем количественного расчета гель-хроматограмм. Как следует из рисунка, распределения молекул по массе исходной

олигоэфирокислоты и винилового олигоэфира на ее основе практически одинаковы и достаточно хорошо описываются теоретическими функциями, соответствующими наиболее вероятному ММР. Отклонения от расчетного значения наиболее низкомолекулярной фракции, соответствующей в случае ОДЭГА исходной дикарбоновой кислоте, а в случае ВДА ее дивиниловому эфиру, можно объяснить потерями на стадии синтеза ОДЭГА.

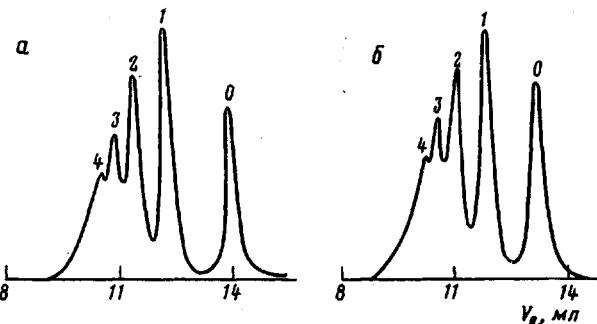


Рис. 1. Гель-хроматограммы ОДЭГА (a) и (б) (цифры у пиков — значения n)

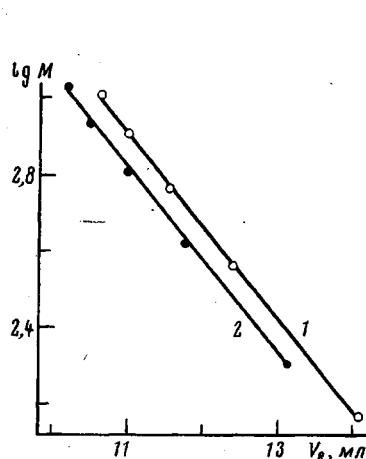


Рис. 2

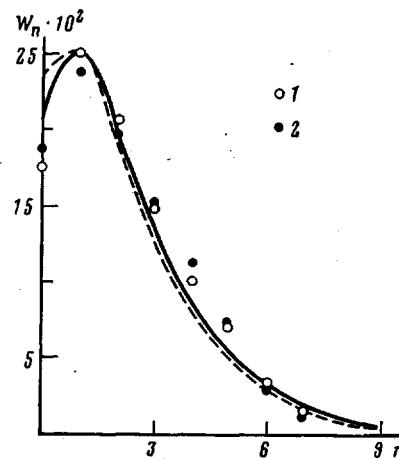


Рис. 3

Рис. 2. Зависимость V_R от $\lg M$ для ОДЭГА (1) и ВДА (2)
Рис. 3. Распределение молекул ОДЭГА (1) и ВДА (2) по массе. Сплошная и штриховая линии — теоретические наиболее вероятные распределения для ОДЭГА и ВДА соответственно

вследствие применения вакуума и при промывках на стадии выделения ВДА. Найденные из хроматографических данных значения M_n , M_w , M_w/M_n и сравнение этих величин с расчетными молекуляро-массовыми характеристиками исследованных олигомеров (табл. 1) также свидетельствуют о том, что ММР виниловых олигоефиров близко к наиболее вероятному и задается на стадии синтеза исходной олигоефирокислоты.

Реакция перевинилирования олигоефирокислот винилацетатом обратима. Для получения высокого выхода олигоефира с функциональностью, близкой к 2, необходимо смещать равновесие реакции путем удаления из реакционной смеси выделяющейся уксусной кислоты. Поскольку температура кипения уксусной кислоты (391 К) выше температуры кипения винилацетата (345,5 К), сделать это простой отгонкой нельзя. Нами использован способ, заключающийся в отгонке из реакционной смеси винилацетата и уксусной кислоты, нейтрализации дистиллата и возврате винилацетата в реакционную смесь. При этом дистиллат пропускали через колонку, заполненную щелочным реагентом, в качестве которого можно

использовать карбонаты и бикарбонаты щелочных металлов, окиси, гидроокиси и карбиды щелочноземельных металлов и т. п.

Температура реакции соответствовала температуре кипения реакционной смеси (348–353 К). Для предотвращения полимеризации винилацетата и синтезируемых олигоефиров в реакционную смесь необходимо добавлять ингибиторы радикальной полимеризации, например гидрохинон.

Таблица 1

Сравнение теоретических и экспериментально найденных молекулярно-массовых характеристик ОДЭГА и ВДА

Олиго- мер	\bar{M}_n^*	\bar{M}_n		\bar{M}_w		\bar{M}_w/\bar{M}_n	
		вычислено **	найдено ***	вычислено **	найдено ***	вычислено **	найдено
ОДЭГА	370	362	379	617	616	1,70	1,62
ВДА	430	414	459	637	665	1,54	1,45

* \bar{M}_n исходных образцов определяли методом измерения тепловых эффектов конденсации.

** $\bar{M}_n = \sum M_n \cdot N_n$, где M_n – молекулярная масса n -мера; N_n – мольная доля n -мера, определяемая по формуле $N_n = r^{n-1}(1-r)$; r – стехиометрический разбаланс. $\bar{M}_w = \sum M_n^2 \cdot N_n / \sum M_n \cdot N_n$.

*** По данным ГПХ.

Кинетика процесса перевинилирования зависит от многих факторов, среди которых наибольшее значение имеют следующие: природа дикарбоновой кислоты, на основе которой получена олигоефирикислота, концентрация винилацетата и катализатора, соотношение компонентов катализатора $[Hg^{2+}] : [H^+]$, количество и природа нейтрализатора и интенсивность циркуляции винилацетата. Влияние последних двух факторов на кинетику уменьшения кислотного числа реакционной смеси синтеза олигоефира бис-(винилоксиадипоилокси)этилена (ВЭА) показано на рис. 4 и 5 (остальные условия реакции приведены ниже). Как видно из рис. 4, наиболее эффективным нейтрализатором является окись кальция, которая к тому же может быть регенерирована путем обжига и много-кратно использована.

Из рис. 5 отчетливо видно, что скорость процесса определяется интенсивностью циркуляции винилацетата, приводящей к смещению равновесия путем удаления уксусной кислоты.

Выход и физико-химические характеристики синтезированных олигоефиров приведены в табл. 2. ИК-спектры указанных соединений отличаются интенсивностью полос поглощения, как это видно из рис. 6. В спектрах присутствуют полосы поглощения, соответствующие валентным колебаниям двойной связи (1650 см^{-1}) и связей С–Н винильной группы (3096, 3040 см^{-1}), валентным колебаниям карбонильной группы сложных эфиров (1745 см^{-1}) и сложных виниловых эфиров (1760 см^{-1}), валентным ($2940, 2860 \text{ см}^{-1}$) и деформационным (1465 см^{-1}) колебаниям связей С–Н метиленовых групп.

Виниловые олигоефиры могут найти разнообразное практическое применение в составе жидких композиционных материалов. На примере олигоефирэпоксидных компаундов показана перспективность их использования при разработке эластифицированных полимерных материалов электротехнического и конструкционного назначения [6].

Исходные вещества. Винилацетат технический очищали перегонкой, отбирали фракцию с т. кип. 345,5 К. Этиленгликоль (т. кип. 359–360 К/1,47 кПа, n_D^{20} 1,4319), диэтиленгликоль (т. кип. 392–393 К/0,93 кПа, n_D^{20} 1,4372), триэтиленгликоль (т. кип. 407 К/0,27 кПа, n_D^{20} 1,4355) квалификации ч. перегоняли под вакуумом.

Адипиновая кислота, ацетат ртути, окись кальция и серная кислота – реактивные квалификации ч.д.а., себациновая кислота квалификации ч.

Таблица 2

Строение и физико-химические характеристики виниловых олигоэфиров

Олиго- мер	R	R'	n	Выход, %	Бромное число г Br/100 г		d_4^{20}	n_D^{20}	Средняя ММ		Вязкость при 293 К, Па·с
					найдено	вычислено			найдено	вычислено	
ВЭА	$-(CH_2)_4-$	$-CH_2CH_2-$	1	80	82	86	1,1274	1,4777	393	370	0,040
ВДА	$-(CH_2)_4-$	$-CH_2CH_2OCH_2CH_2-$	1	94	76	77	1,1301	1,4686	430	414	0,055
ВТА	$-(CH_2)_4-$	$-(CH_2CH_2O)_2CH_2CH_2-$	1	95	65	70	1,1320	1,4694	465	459	0,090
ВЭС *	$-(CH_2)_8-$	$-CH_2CH_2-$	1	82	68	66	—	—	467	483	—
ВДС	$-(CH_2)_8-$	$-CH_2CH_2OCH_2CH_2-$	1	93	59	61	1,0565	1,4675	540	527	0,090
ВТС	$-(CH_2)_8-$	$-(CH_2CH_2O)_2CH_2CH_2-$	1	91	56	56	1,0616	1,4685	558	571	0,100
ВДА-2	$-(CH_2)_4-$	$-CH_2CH_2OCH_2CH_2-$	2	94	51	45	1,1566	1,4727	690	630	0,230
ВДА-5	$-(CH_2)_4-$	$-CH_2CH_2OCH_2CH_2-$	5	80	24	25	1,1735	1,4740	1350	1278	1,750
ВДА-10	$-(CH_2)_4-$	$-CH_2CH_2OCH_2CH_2-$	10	78	12	14	1,1835	1,4754	2451	2358	5,900

* Кристаллизующийся олигоэфир с т. пл. 315–318 К.

Примечание. ВТА — бис-(винилоксиадипоилоксигидиенокси)этilen; ВЭС — бис-(винилоксисебациноилоксигидиенокси)этilen; ВДС — бис-(винилоксисебациноилоксигидиенокси)оксид; ВТС — бис-(винилоксисебациноилоксигидиенокси)этilenоксид.

Реактор для синтеза олигоэфирокислот представлял собой четырехгоршную колбу, снабженную мешалкой, насадкой Дина – Старка, термометром и трубкой для ввода инертного газа.

Установка для перевинилирования состояла из круглодонной колбы с мешалкой и колонки нейтрализации, снабженной обратным холодильником.

Синтез ВЭА. В реактор загружали 62,07 г (1 г-моль) этиленгликоля и 292,30 г (2 г-моля) адипиновой кислоты. Реакцию проводили при 463–473 К в атмосфере инертного газа при интенсивном перемешивании. Контроль осуществляли по коли-

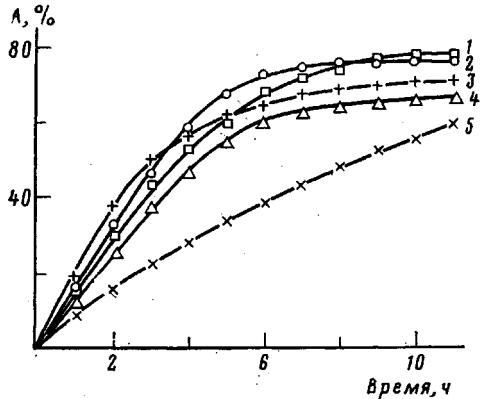


Рис. 4

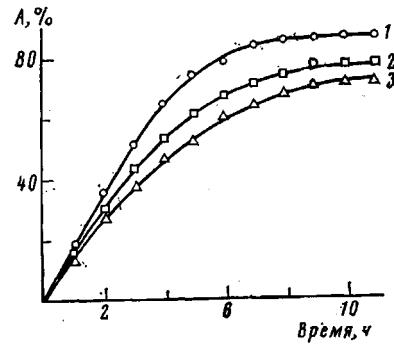


Рис. 5

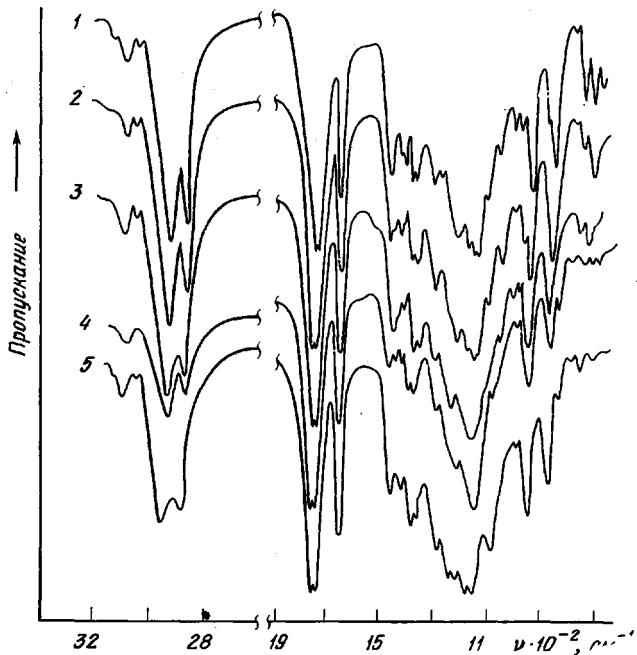


Рис. 6

Рис. 4. Влияние типа нейтрализатора на скорость и глубину реакции образования олигоэфира БЭА: 1 – CaO; 2 – смесь Na₂CO₃+CaC₂ в равномольном соотношении; 3 – K₂CO₃; 4 – CaC₂; 5 – Na₂CO₃. Здесь и на рис. 5 А – уменьшение кислотного числа

Рис. 5. Влияние интенсивности циркуляции винилацетата на скорость и глубину реакции образования олигоэфира ВЭА. Скорость циркуляции винилацетата 60 (1), 50 (2), 40 мл/мин (3)

Рис. 6. ИК-спектры олигоэфиров ВЭС (1), ВДС (2), ВТС (3), ВДА (4), ВТА (5)

честву воды, отогнанной в насадку Дина – Старка. Через 1 ч отгонялось ~80% от теоретического количества воды, после чего установку подсоединяли к водоструйному насосу и под вакуумом в течение 1 ч отгоняли оставшееся количество воды. Полученную олигоэфирокислоту с кислотным числом 356 (вычислено 353) переносили в реактор перевинилирования. Туда же загружали 1107 мл (12 г-молей) винилацетата, 7,66 г (0,024 г-моля) ацетата ртути, 0,7 г (0,0035 г-моля) концентрированной серной кислоты и 0,5 г гидрохинона. В колонку нейтрализации загружали 224 г (4 г-моля) окиси кальция (2 г-моля нейтрализатора на 1 г-экв олигоэфиро-

кислоты). Реакционную смесь нагревали при перемешивании до кипения, пары винилацетата и выделявшейся уксусной кислоты конденсировались в обратном ходильнике, конденсат попадал в насадку нейтрализации, где, проходя через слой окиси кальция, освобождался от уксусной кислоты и возвращался в реакционную смесь. Продолжительность процесса 10 ч. По окончании синтеза реакционную смесь охлаждали до комнатной температуры и перемешивали в течение 30 мин с 1500 мл 10%-ного водного раствора хлористого натрия, содержащего 2 вес.% углекислого натрия. Винилацетат отгоняли в вакууме до остаточного давления 0,67–1,33 кПа при 333–343 К. Получали 298 г (80% от теоретического) олигоэфира в виде низковязкой слабоокрашенной жидкости. Физико-химические характеристики приведены в табл. 2. Остальные виниловые олигоэфиры получены аналогично.

ММР олигоэфиров исследовали на приборе «Уотерс» со стандартными колонками с μ -стиролем 100 и 500 Å. Растворитель – ТГФ, скорость подачи элюента 1 мл/мин, детектор – дифференциальный рефрактометр.

ЛИТЕРАТУРА

1. Берлин А. А. В кн.: Докл. I Всес. конф. по химии и физико-химии полимеризационноспособных олигомеров. Черноголовка, 1977, с. 8.
2. Седов Л. Н., Михайлова З. В. Ненасыщенные полиэфиры. М.: Химия, 1977, 232 с.
3. Берлин А. А., Кефели Т. Я., Королев В. Г. Полиэфиролакрилаты. М.: Наука, 1967, 372 с.
4. Schildknecht C. E. Allyl – compounds and their polymers. N. Y.: Wiley-Intersc., 1973, 790 р.
5. Рекашева А. Ф. Успехи химии, 1968, т. 37, № 12, с. 2272.
6. Нерозник В. Г., Задонцев Б. Г., Котляр Н. А. Пласт. массы, 1981, № 12, с. 15.

Украинский научно-исследовательский
институт пластических масс
Институт химической физики АН СССР

Поступила в редакцию
7.V.1982

SYNTHESIS OF VINYL OLIGOESTERS

Neroznik V. G., Zadontsev B. G., Sivergin Yu. M.,
Zapadinskii B. I.

Summary

The first representatives of the new type of polymerizable oligomers – vinyl oligoesters have been synthesized and characterized – $\text{CH}_2=\text{CHO}-[-\text{C}(=\text{O})-\text{R}-\text{C}(=\text{O})-\text{R}'\text{O}]_n-\text{C}(=\text{O})-\text{R}-\text{C}(=\text{O})\text{OCH}=\text{CH}_2$, where R is a residue of dicarboxylic acid; R' is a residue of glycol, n is a degree of oligomerization. On the first stage of synthesis of vinyl oligoesters oligoester acid is formed following the reaction of esterification of glycols and dicarboxyl acids, on the second stage oligoester acid is subjected to the reaction of revinylation with vinyl acetate. The influence of conditions of synthesis on kinetic regularities of the process is shown. The results obtained permit to synthesize vinyl oligoesters with the 80–95% yield. The MMD of vinyl oligoesters has been studied and was found to be close to the most probable one.