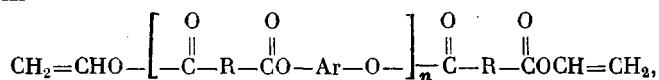


УДК 541.64:547.565

## СИНТЕЗ И НЕКОТОРЫЕ СВОЙСТВА ВИНИЛОВЫХ ОЛИГОЭФИРОВ НА ОСНОВЕ БИСФЕНОЛОВ

*Нероэнник В. Г., Задонцев Б. Г., Сивергин Ю. М.,  
Западинский Б. И., Грачев А. В.*

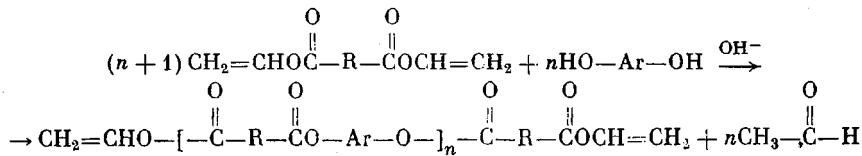
Синтезированы и охарактеризованы виниловые олигоэфиры общей формулы



где R — остаток дикарбоновой кислоты, Ar — бисфенола, n — степень олигомеризации. Способ синтеза олигоэфиров основан на ацилировании бисфенолов дивиниловыми эфирами дикарбоновых кислот в присутствии основных катализаторов, при этом соотношение реагентов определяет среднюю степень олигомеризации. Методом ГПХ изучено ММР синтезированных олигоэфиров и показано, что оно уже, чем наиболее вероятное. Определены основные физико-механические свойства пространственно-спиральных виниловых олигоэфиров, которые были получены радикальной полимеризацией.

В работе [1] описан новый тип полимеризационноспособных олигомеров — виниловые олигоэфиры (ВОЭ) — и показана перспективность их практического использования при разработке компаундов электротехнического и конструкционного назначения. ВОЭ получали конденсацией гликоля и избытка дикарбоновой кислоты с последующим перевинилированием олигоэфирокислот винилацетатом и, таким образом, вводили в олигомерную молекулу ненасыщенные концевые группы, имеющие строение сложных виниловых эфиров.

В настоящей работе описан новый способ синтеза ВОЭ, позволяющий использовать для их получения не только гликоли, но и бисфенолы, а также приведены некоторые свойства полимеров на их основе. Синтез основан на ацилировании бисфенолов избытком дивинилового эфира дикарбоновой кислоты в соответствии со следующей схемой:



По этому способу в отличие от разработанного ранее формирование олигомерного блока и введение ненасыщенных двойных связей в молекулу олигоэфира осуществляется в одну стадию. При этом часть сложно-эфирных групп дивинилового эфира образует олигоэфирный блок, а непрореагировавшая часть — полимеризационноспособные концевые группы. Вследствие статистического характера этого процесса образуются полидисперсные продукты с определенным фракционным составом. Для получения заданной средней степени олигомеризации исходные реагенты берут в соотношении дивиниловый эфир : бисфенол = (n+1) : n.

В качестве катализатора могут быть использованы различные щелочные соединения, способные поддерживать pH реакционной смеси выше семи, например карбонат калия. Реакция при этом протекает достаточно

селективно и не осложняется какими-либо побочными процессами. Применение кислотных катализаторов менее эффективно, поскольку приводит к смеси веществ, включающей кроме целевых олигоэфиров продукты присоединения бисфенолов по двойной связи и ряд других соединений. В ходе реакции выделяется виниловый спирт, который неустойчив в свободном состоянии и изомеризуется в ацетальдегид, вследствие чего реакция является необратимой.

Для синтеза ВОЭ были использованы дивиниловые эфиры адициновой и себациновой кислот и такие бисфенолы, как резорцин, дифенилолпропан, 4,4'-диоксидифенилсульфон и тетрабромдифенилолпропан. По реакционной способности дивиниловые эфиры адициновой и себациновой кислот отличаются мало. В указанном ряду бисфенолов активность уменьшается при переходе от резорцина к тетрабромдифенилолпропану, что, по-видимому, связано с наличием электроноакцепторных заместителей, повышающих кислотность фенольного гидроксила. Так, реакция одного моля резорцина с двумя молями дивиниладипината в присутствии 2% карбоната калия при 358 К заканчивается в течение 1 ч. Реакция дифенилолпропана в аналогичных условиях для своего завершения требует 1,5–2 ч. 4,4'-Диоксидифенилсульфон в указанных условиях в реакцию не вступает. Синтез может быть осуществлен при 403–423 К. Тетрабромдифенилолпропан вступает в реакцию лишь при 423 К и выше. При этом если резорцин и дифенилолпропан реагируют с высокой степенью конверсии, то в случае 4,4'-диоксидифенилсульфона и тетрабромдифенилолпропана реакцию не удается довести до глубоких стадий. Последнее очень существенно, так как присутствие в конечном продукте непрореагированного бисфенола или монофункциональных олигомеров, содержащих в молекуле фенольный гидроксил, затрудняет или даже делает невозможной полимеризацию такого олигоэфира, поскольку бисфенолы выступают в роли ингибиторов. По-видимому, в силу указанных причин не удалось получить ВОЭ на основе 4,4'-диоксидифенилсульфона и тетрабромдифенилолпропана, обладающих достаточной для практического использования полимеризационной активностью.

Выделяющийся в ходе реакции ацетальдегид может вступать в реакцию присоединения к бисфенолу с образованием фенилоспиртов аналогично тому, как при получении резольных феноло-альдегидных смол. В условиях синтеза ВОЭ эта реакция протекает с заметной скоростью при использовании резорцина, содержащего два гидроксила в одном ароматическом кольце и потому обладающего повышенной чувствительностью к электрофильной атаке ацетальдегида. В реакционной смеси появляются полифункциональные гидроксилсодержащие соединения (фенолоспирты), которые, взаимодействуя с дивиниловыми эфирами дикарбоновых кислот, могут приводить к образованию спиртых продуктов, что проявляется в гелеобразовании на определенной стадии реакции. Гелеобразования можно избежать, если выделяющийся ацетальдегид удалять из зоны реакции. Для этого синтез целесообразно проводить при пониженном давлении, а резорцин загружать постепенно (небольшими порциями). Реакция может быть успешно осуществлена также в 30–50%-ном бензольном растворе при температуре кипения реакционной смеси и постепенной загрузке резорцина. Реакционный сосуд снабжают дефлегматором, через который отбирают фракцию с температурой кипения не выше 313 К. Таким образом удается отогнать большую часть выделяющегося ацетальдегида и предотвратить гелеобразование. Дифенилолпропан менее активен в реакции с ацетальдегидом, поэтому при его использовании синтез можно осуществлять без отгонки последнего.

ВОЭ образуются с выходом 75–90% от теоретического и с физико-химическими константами, удовлетворительно совпадающими с расчетными (табл. 1). В ИК-спектрах синтезированных олигомеров (рис. 1) присутствуют полосы поглощения, соответствующие валентным колебаниям двойной связи ( $1650 \text{ см}^{-1}$ ) и деформационным колебаниям C–H-связей винильной группы (952 и  $875 \text{ см}^{-1}$ ), валентным колебаниям карбонильной группы сложных виниловых и фениловых эфиров ( $1760 \text{ см}^{-1}$ ), валентным

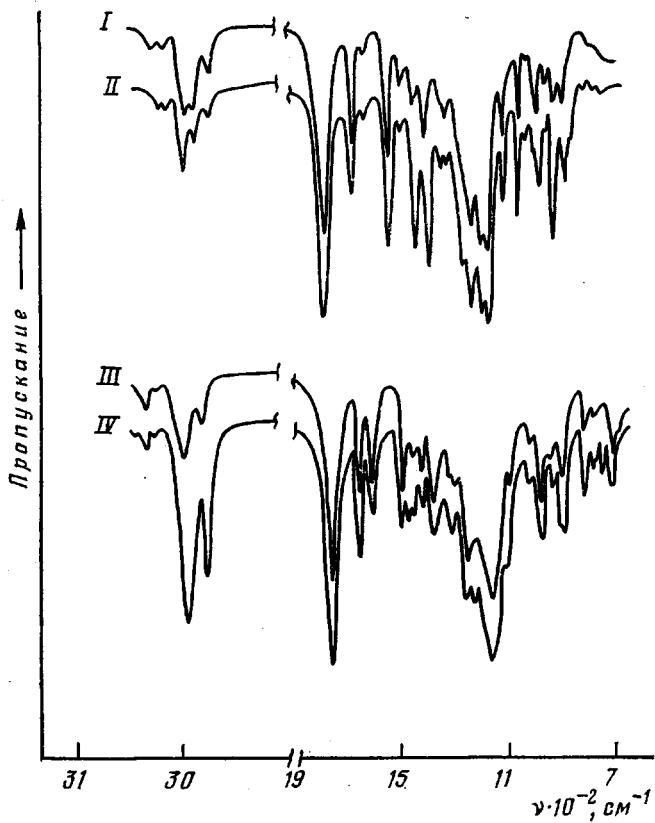


Рис. 1. ИК-спектры олигоэфиров I–IV

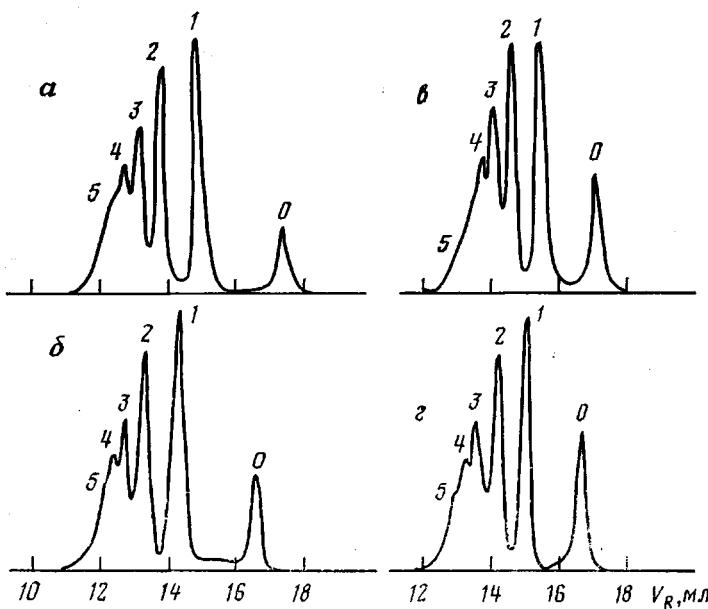


Рис. 2. Гель-хроматограммы олигоэфиров I (a), II (b), III (c) и IV (d). Цифры у пиков – значения коэффициента полимеризации  $n$

(2940 и  $2860 \text{ см}^{-1}$ ) и деформационным колебаниям С–Н-связей метиленовых групп ( $1465 \text{ см}^{-1}$ ), скелетным колебаниям ароматических циклов (1610 и  $1490\text{--}1510 \text{ см}^{-1}$ ).

На рис. 2 приведены гель-хроматограммы синтезированных ВОЭ, из которых следует, что они являются набором индивидуальных олигомерго-

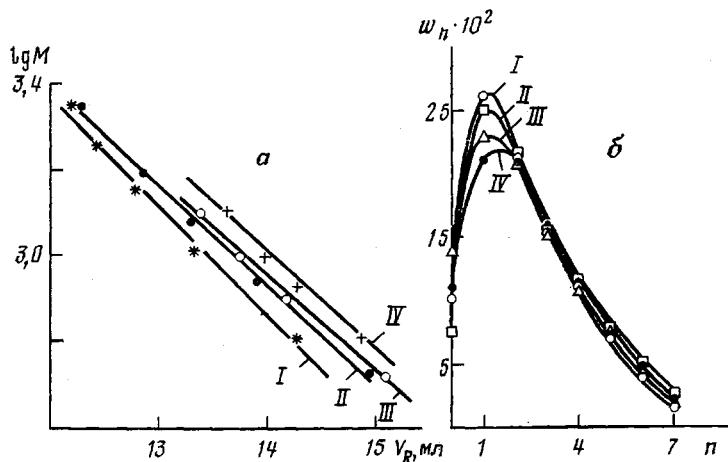


Рис. 3. Зависимость  $V_R$  от  $\lg M$  (а) и распределение молекул по массе ( $n$  – коэффициент полимеризации) (б) для олигоэфиров I–IV

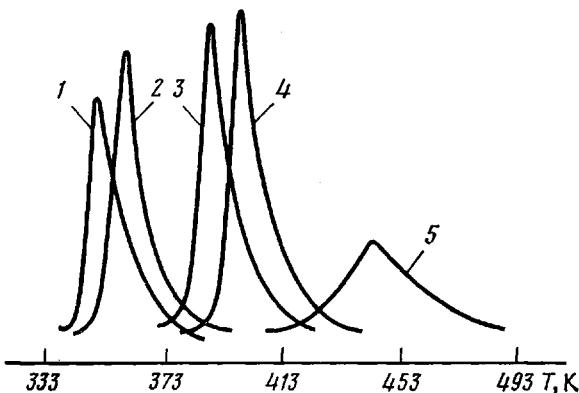
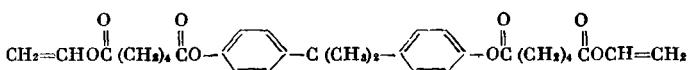
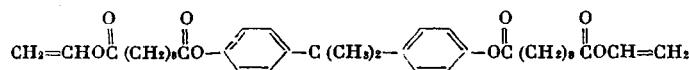
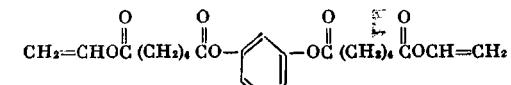
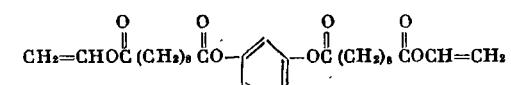


Рис. 4. Кривые ДТА полимеризации олигоэфира I в присутствии 0,5% инициатора: 1 – азо-бис-изобутиронитрил, 2 – перекись бензоила, 3 – трет-бутилпербензоат, 4 – перекись дикумила, 5 – гидроперекись кумола

мологов различной ММ. Все хроматограммы содержат по пять–шесть четко выраженных пиков и неразделенную наиболее высокомолекулярную фракцию. Пики с наибольшими объемами удерживания относятся к дивиниладипинату и дивинилсебацинату. Следующий пик в хроматограмме является наиболее интенсивным и, вероятно, обусловлен присутствием олигомергомологов с  $n=1$ , а последующие пики – олигомергомологов с  $n=2,3$  и т. д. Это предположение подтверждается тем, что  $V_R$  каждого образца с достаточно высокой точностью линейно коррелирует с логарифмом ММ соответствующих олигомергомологов (рис. 3, а). Из экстраполяции полученных зависимостей следует, что синтезированные олигоэфиры содержат гомологи со степенью олигомеризации, достигающей семи. Результаты количественного обсчета гель-хроматограмм с учетом различия в значениях показателей преломления олигомергомологов, вычисленных по инкрементам атомных групп [2], приведены на рис. 3, б в виде распределения молекул олигоэфиров по массе. Видно, что во всех олигомерах содержание гомологов с  $n=1$  составляет 21–25%, непрореагировавших дивиниловых эфиров – 7–14% и высших олигомергомологов – ~60%, т. е. ММР полученных олигоэфиров мало зависит от строения исходных продуктов, а определяется закономерностями реакции их образования. В табл. 2 представлены основные параметры молекулярно-массового распределения ВОЭ в сравнении с соответствующими теоретическими значениями, вычисленными для наиболее вероятного распределения. Из сопо-

Таблица 1

## Некоторые физико-химические константы ВОЭ

ВОЭ	Формула	Выход, %	Бромное число *, г Br/100 г	$d_4^{20}$	$n_D^{20}$	$M^*$	Вязкость при 293 К, Па·с
I		92	$\frac{58,40}{59,56}$	1,1415	1,5295	$\frac{510}{537}$	1,80
II		89	$\frac{49,30}{49,26}$	1,0696	1,5142	$\frac{602}{649}$	1,10
III		88	$\frac{74,59}{76,39}$	1,1539	1,5023	$\frac{401}{418}$	0,24
IV		90	$\frac{60,97}{60,23}$	1,0670	1,4924	$\frac{495}{531}$	0,20

\* В числителе — найдено, в знаменателе — вычислено.

Таблица 2

Параметры молекулярно-массового распределения ВОЭ в сравнении с теоретически вычисленными для наиболее вероятного распределения

ВОЭ	$\bar{M}_n^*$	$\bar{M}_n^{**}$	$\bar{M}_w^{**}$	$(\bar{M}_w/\bar{M}_n)^{**}$	ВОЭ	$\bar{M}_n^*$	$\bar{M}_n^{**}$	$\bar{M}_w^{**}$	$(\bar{M}_w/\bar{M}_n)^{**}$
I	510	723	1110	1,54	III	401	548	783	1,43
		536	940	1,75			418	637	1,53
II	602	799	1206	1,51	IV	495	619	901	1,46
		648	1108	1,71			530	806	1,52

\*  $\bar{M}_n$  — молекулярная масса исходных образцов, определенная методом измерения тепловых эффектов конденсации.

\*\* В числителе — найдено (по данным ГПХ), в знаменателе — вычислено по формулам  $\bar{M}_n = \Sigma M_n \cdot N_n$  и  $\bar{M}_w = \Sigma M_n^2 N_n / \Sigma M_n N_n$ , где  $\bar{M}_n$  — молекулярная масса  $n$ -мера;  $N_n = r^{n-1} \times (1-r)$  — мольная доля  $n$ -мера,  $r$  — стехиометрический разбаланс.

Таблица 3

### Физико-механические свойства полимеров ВОЭ

Полимер на основе ВОЭ	Разрушающее напряжение при растяжении, МПа	Относительное удлинение при растяжении, %	Модуль упругости при растяжении $E \cdot 10^{-2}$ , МПа	Разрушающее напряжение при изгибе, МПа	Разрушающее напряжение при сжатии, МПа	Удельная ударная вязкость, кДж/м <sup>2</sup>
I	61	3,7	20,0	74	235	20,7
II	38	9,8	13,0	52	312	16,1
III	44	3,5	19,5	64	228	8,9
IV	21	9,0	6,0	22	164	7,2

ставления коэффициентов полидисперсности  $\bar{M}_w/\bar{M}_n$  следует, что молекулярно-массовое распределение ВОЭ значительно уже, чем наиболее вероятное. Этот факт является несколько неожиданным, поскольку известно [3], что полимерам, полученным в условиях неравновесной поликонденсации, бывает свойственна большая полидисперсность, чем аналогичным полимерам, синтезированным методом равновесной поликонденсации и имеющим, как правило, наиболее вероятное распределение. Наблюдаемое отклонение, по-видимому, может быть связано с условиями синтеза, при которых бисфенол постепенно загружали в реакционную смесь, вследствие чего дивиниловый эфир в ходе реакции (вплоть до завершающих стадий) присутствовал в избытке. Другой возможной причиной отклонения коэффициента полидисперсности от наиболее вероятного значения может быть потеря низкомолекулярной фракции, соответствующей дивиниловому эфиру, при промывании реакционной смеси на стадии выделения конечных продуктов.

Виниловые олигоэфиры легко полимеризуются под действием инициаторов радикальной полимеризации с образованием пространственно-сплитых полимеров. В качестве примера на рис. 4 приведены кривые ДТА полимеризации олигоэфира I в присутствии наиболее распространенных инициаторов. Из этих данных могут быть сделаны выводы о наиболее целесообразных температурных интервалах полимеризации ВОЭ при использовании того или иного инициатора.

В табл. 3 представлены некоторые физико-механические свойства полимеров ВОЭ. Полимеры, полученные с использованием адипиновой кислоты, обладают более жесткой полимерной матрицей по сравнению с полимерами на основе себациновой кислоты, что выражается в более высоком значении модуля упругости. Полимеры на основе дифенилолпропана характеризуются более высокими деформационно-прочностными показателями, чем полимеры на основе резорцина.

В составе олигоэфир-эпоксидных композиций олигомеры рассматриваемого типа позволяют получать низковязкие быстроотверждаемые компаун-

ды, пригодные для изготовления деталей электротехнического и конструкционного назначения высокопроизводительными машинными методами жидкофазного формования: литьем под низким давлением, ротационным формированием, центробежным литьем.

**Исходные вещества.** Дивиниловые эфиры адициновой и себациновой кислот получали по методике [4]. Дивиниладипинат имел следующие характеристики: т. кип. 378–379 К/0,53 кПа,  $n_D^{20}$  1,4530, дивинилсебацинат – т. кип. 407–408 К/0,27 кПа,  $n_D^{20}$  1,4595. Дифенилолпропан (Япония) имел т. пл. 429 К. Резорцин очищали пепекристализацией из бензола (т. пл. 383 К), бензол – перегонкой. Калий углекислый имел квалификацию ос. ч. II-2.

**Синтез олигоэфира III.** В трехгорлую колбу, снабженную мешалкой и прямым холодильником, загружали 198 г (1 г-моль) дивиниладипината и 7,9 г (4% от веса дивиниладипината) мелкоизмельченного углекислого калия. Смесь нагревали на водяной бане до 353 К и в течение 2 ч небольшими порциями загружали 55 г (0,5 г-моля) резорцина. В ходе реакции из колбы отгоняли ацетальдегид, который конденсировался в прямом холодильнике и собирался в приемнике. Для более полного удаления ацетальдегида прибор подсоединяли к водоструйному насосу и реакцию проводили при пониженном давлении. После окончания загрузки перемешивание продолжали еще 1 ч при заданной температуре. Затем реакционную смесь охлаждали, разбавляли 1 л бензола и перемешивали в течение 15 мин с 1 л 0,2%-ной соляной кислоты, содержащей 5% хлористого натрия, для предотвращения образования устойчивых эмульсий. После этого промывали 5%-ным водным раствором хлористого натрия (2 раза по 1 л), органическую фазу отфильтровывали, растворитель отгоняли под вакуумом, таким образом было получено 184 г (88% от теоретического) низковязкой слабоокрашенной жидкости. Физико-химические свойства приведены в табл. 1. Остальные олигоэфиры получали аналогично.

ИК-спектры ВОЭ снимали на спектрометре UR-20. Молекулярную массу определяли методом измерения тепловых эффектов конденсации [5], бромное число – по методике с ацетатом ртути [6] и по Кауфману (оба метода дали близкие результаты). Гель-хроматограммы получали на приборе «Уотерс» со стандартными колонками, заполненными  $\mu$ -стиролом 100 и 500 Å (растворитель ТГФ, скорость подачи элюента 1 мл/мин, детектор дифференциальный рефрактометр). ДТА полимеризации олигоэфира I с различными инициаторами проводили на дериватографе при скорости нагревания 3 град/мин. Образцы полимеров для физико-механических испытаний получали в металлических разъемных формах, внутренняя формующая часть которых выполнена из фторопласта. В качестве инициатора полимеризации использовали перекись бензоила в количестве 1%. Полимеризацию проводили в атмосфере азота по ступенчатому режиму: 343 К – 2 ч + 353 К – 2 ч + 363 К – 2 ч + 373 – 2 ч. Физико-механические показатели определяли по методикам соответствующих ГОСТов.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Нерозник В. Г., Задонцев Б. Г., Котляр Н. А. Пласт. массы, 1981, № 12, с. 15.
2. Ван Кревелен Д. В. Свойства и химическое строение полимеров. М.: Химия, 1976, с. 203.
3. Коршак В. В., Виноградова С. В. Неравновесная поликонденсация. М.: Наука, с. 89.
4. Шостаковский М. Ф., Шур А. М., Филимонов Б. Ф. Ж. прикл. химии, 1957, т. 30, № 5, с. 816.
5. Бехли Е. Ю., Новиков Д. Д., Энгелис С. Г. Новое в методах исследования полимеров. М.: Мир, 1968, с. 60.
6. Кричевский Ф. Анализ основных функциональных групп в органических соединениях. М.: Мир, 1965, с. 145.

Украинский научно-исследовательский  
институт пластических масс

Поступила в редакцию  
27.IX.1982

Институт химической физики АН СССР

#### SYNTHESIS AND SOME PROPERTIES OF VINYL OLIGOESTERS OBTAINED FROM BISPHENOLS

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

#### Summary

Vinyl oligoesters of general formula  $\text{CH}_2=\text{CHO}-[-\text{C}(=\text{O})-\text{R}-\text{C}(=\text{O})\text{O}-\text{Ar}-\text{O}-]_n-\text{C}(=\text{O})-\text{R}-\text{C}(=\text{O})\text{OCH}=\text{CH}_2$ , where R is a residue of dicarboxylic acid, Ar is a residue of bisphenol, n is a degree of oligomerization, have been synthesized and characterized. The method of synthesis of oligoesters is based on acylation of bisphenols by divinyl esters of dicarboxylic acids in the presence of base catalysts. The average degree of oligomerization depends on the ratio of reagents. MMD of synthesized oligoesters was studied by GPC method and was shown to be more narrow, than the most probable one. The main physico-mechanical properties of crosslinked vinyl oligoesters synthesized by radical polymerization were determined.