

**СИНТЕЗ И ОСНОВНЫЕ СВОЙСТВА ПОЛИЭФИРАКРИЛАТОВ  
РАЗЛИЧНОЙ СТЕПЕНИ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ**

**A. A. Берлин, Т. Я. Кефели, Ю. М. Филипповская, Ю. М. Сивергин**

В предыдущих сообщениях был описан принцип синтеза, полимеризация и основные свойства полимеров нового класса олигомерных веществ — полиэфиракрилатов [1—3]. Описанные в этих работах полиэфиракрилаты различались природой взятых в реакцию двусосновных кислот и гликолов при общей для всех синтезированных соединений степени полимеризации, равной единице.

Однако принцип реакции конденсационной теломеризации [1, 2] обуславливает возможность получения (при данных исходных кислотах и гликоле) практически неограниченного количества различных полиэфиракрилатов с широким интервалом степени полимеризации, в первом приближении определяемой уравнением

$$\bar{n} = \frac{2[DK]}{[OK]} \cdot \frac{k_p}{k_o},$$

где  $[DK]$  — число молей двусосновной кислоты;  $[OK]$  — число молей одноосновной кислоты;  $k_p$  — константа скорости роста цепи;  $k_o$  — константа скорости обрыва цепи (в исследуемых условиях  $k_p/k_o \approx 1$ ).

Указанная выше зависимость между количеством одно- и двусосновной кислот позволила предполагать, что уменьшение дозировки метакриловой кислоты должно привести к образованию теломергомологов более высокой степени полимеризации.

В настоящем сообщении изложены результаты исследования влияния соотношения исходных компонентов при конденсационной теломеризации на степень полимеризации, свойства и скорость полимеризации полученных эфиров с различным расстоянием между функциональными группами, а также результаты синтеза новых типов полиэфиракрилатов на основе тиодивалерьяновой кислоты. Исследования проводили на примере реакции фталевого ангидрида, диэтиленгликоля и метакриловой кислоты, дозировки которой варьировались. Для синтеза указанных продуктов реакцию конденсационной теломеризации осуществляли в среде инертных растворителей с азеотропной отгонкой реакционной воды.

Синтез полиэфиров с  $\bar{n} \leq 2$  проводили в толуоле. Более высокомолекулярные продукты ( $\bar{n} = 4, 8$  и  $20$ ), вследствие их плохой растворимости в толуоле, синтезировали в среде хлорбензола. Количество исходных компонентов для получения полиэфиракрилатов со степенью полимеризации  $> 1$  в каждом отдельном случае устанавливали в зависимости от взятого для синтеза количества метакриловой кислоты. В качестве катализаторов были применены серная кислота и *n*-толуолсульфокислота; присутствие последней обеспечивало получение значительно менее окрашенных продуктов. Продолжительность процесса колебалась, в зависимости от температуры реакции, в пределах 8—12 час.

По окончании отгонки реакционной воды и отмычки реакционной массы до нейтральной реакции раствор полиэфира очищали от смолоподобных примесей активированной окисью алюминия, после чего растворитель удаляли в вакууме. Выходы полиэфиракрилатов обычно составляли 80—87% от теоретического.

Исследование полученных продуктов показало, что при уменьшении дозировок метакриловой кислоты с 2,2 моля на 1 моль двусосновной кислоты до 0,1 моля, в согласии с теорией получаются полиэфиракрилаты, основная масса которых состоит из полиэфиров со степенью полимеризации ( $\bar{n}$ ) от 1 до 20 общей формулы:



что подтверждается физико-химическими показателями, полученными для этих продуктов (см. табл. 1)<sup>1</sup>.

Исследование скоростей трехмерной полимеризации полученных полиэфиракрилатов разной степени полимеризации показало, что до  $\bar{n} = 8$  скорость полимеризации в конденсированной фазе при 80—100° в присутствии 1% перекиси бензоила уменьшается незначительно (см. табл. 2). Как и предполагалось [4], такое снижение скоростей полимеризации может быть объяснено пространственными затруднениями, обусловлен-

<sup>1</sup> Физико-химические анализы полиэфиракрилатов выполнены В. Т. Добровольской.

ными величиной и структурой сложно-эфирного блока полиэфиракрилата. Полиэфиры с  $\bar{n} = 8$  и 20 не способны полимеризоваться до стеклообразного продукта даже в течение 24—30 час., однако указанные продукты, так же как и полиэфиры с более низкой степенью полимеризации, хорошо совмещаются со стиролом или метилметакрилатом с образованием неплавких и нерастворимых сополимеров.

Способность полиэфиракрилатов с  $\bar{n} > 1$  к реакции полимеризации и сополимеризации за счет концевых метакрильных групп позволяет рассматривать реакцию как трехмерную блок-полимеризацию.

Предварительные исследования свойств трехмерных блок-сополимеров полиэфиракрилатов с  $\bar{n} = 2, 4$  и 8 показали, что с увеличением сложно-эфирного блока повышается эластичность и адгезия полимера к стеклу

Таблица 1  
Физико-химические свойства полиэфиракрилатов

Отношение двух-основной кислоты к метакриловой кислоте, моли	Условное название полиэфиракрилатов	Элементарный состав, %				Молекулярный вес		
		С		Н		криоскопическим методом	изопиисти-ческим методом	вычис-лено
		найдено	вычислено	найдено	вычислено			
1 : 2	МДФ-1	60,0	60,2	6,1	6,3	492	—	478
1 : 1	МДФ-2	—	60,4	—	5,9	654	728	714
1 : 0,5	МДФ-4	60,2	60,6	5,8	5,5	—	1137	1187
1 : 0,25	МДФ-8	59,7	60,7	5,5	5,3	—	2275	2132
1 : 0,1	МДФ-20	59,8	60,9	5,3	5,1	—	4282	4966

Условное название полиэфиракрилатов	Эфирное число, мг КОН		Бромное число, г Br/100 г		$n_D^{20}$	$d_{20}^{20}$	$MR_D$	
	найдено	вычислено	найдено	вычислено			найдено	вычислено
МДФ-1	461,5	469	69,4	66,8	1,4930	1,1475	121,1	118,6
МДФ-2	459,1	473	39,8	44,8	1,5150	1,2130	177,5	175,2
МДФ-4	462,2	473	25,4	26,9	1,5291	1,2450	290,0	287,5
МДФ-8	457,4	474	17,4	14,9	1,5340	1,248	530	518
МДФ-20	453,0	474	5,75	6,4	1,5479	1,308	1205	1192

Таблица 2  
Скорости отверждения диметакрилатполи-[(диэтиленгликоль)фталатов]  
различной степени полимеризации  
(Температура 100°, концентрация перекиси бензола 1%)

Степень полимеризации	Время отверждения, сек.		Объемная усадка при переходе в стекло, %	Примечания
	потеря текучести	стеклообразное состояние ( $w=90\%$ )		
1	25	45	5,2	
2	75	120	3,7	
4	155	210	1,81	
8	84	—	1,02	Нагревание 30 мин., при 100° образуется упругий полимер
20	200	—	0,76	После нагревания в течение 30 мин. в резиноподобном полимере 20% растворимой фракции

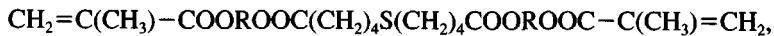
и металлам. Обращает на себя также внимание резкое уменьшение объемных усадок и внутренних напряжений при полимеризации полиэфиракрилатов с большим размером полиэфирного блока (табл. 2). Все это подтверждает ранее высказанное предположение о влиянии величины и гибкости поперечных групп на контракцию при полимеризации и свойства трехмерных блок-сополимеров [1—3].

В целях получения трехмерных полимеров с большой гибкостью полиэфирного блока нами был осуществлен синтез полиэфиракрилатов на основе тиодивалериановой кислоты и сульфондивалериановой кислоты<sup>2</sup>. Такие способные к трехмерной полимеризации олигомерные вещества могли бы представлять значительный

<sup>2</sup> Авторы весьма признательны Р.Х. Фрейдлиной и Р.Г. Петровой, любезно предоставившим для нашей работы тиодивалериановую и сульфондивалериановую кислоты.

технический интерес, так как в настоящее время тиодивалериановая кислота может быть получена в значительных количествах из тетрахлорпентана, являющегося попутным продуктом синтеза аминоэнантовой кислоты по методу Несмиянова и Фрейдлиной [5].

На основе тиодивалериановой кислоты, моно-, ди- или триэтиленгликоля и метакриловой кислоты, при молярном соотношении компонентов соответственно 1 : 2 : 2,2, были синтезированы три новых типа полиэфиракрилатов: диметакрилат-(бис-этиленгликоль)тиодивалерианат [МГТВ-1], диметакрилат-(бис-диэтиленгликоль)тиодивалерианат (МДГТВ-1), диметакрилат-(бис-триэтиленгликоль)тиодивалерианат (МТГТВ-1) общей формулы:



где R =  $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ ,  $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2-$ ,  $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2-$

В аналогичных условиях на основе сульфондивалериановой кислоты, диэтиленгликоля и метакриловой кислоты синтезирован диметакрилат-(бис-диэтиленгликоль)сульфондивалерианат (МДГСВ-1):



Исследование основных физико-химических характеристик синтезированных веществ позволяет утверждать, что они в соответствии с теорией представляют собой полиэфиракрилаты со средней степенью полимеризации = 1 (см. табл. 3).

Таблица 3  
Физико-химические свойства полиэфиракрилатов\*

Наименование соединения (по средней формуле)	Условное название полиэфиракрилатов	Молекулярный вес		Эфирное число, мг КОН		Бромное число, г Br/100 г		$n_D^{20}$	$d_{20}^{20}$	MR <sub>D</sub>	
		найдено (криоскопический)	вычислено	найдено	вычислено	найдено	вычислено			найдено	вычислено
Диметакрилат-(бис-этиленгликоль)тиодивалерианат	МГТВ-1	—	458,6	484	490	72,3	69,8	1,4841	1,121	118	117,55
Диметакрилат-(бис-диэтиленгликоль)тиодивалерианат**	МДГТВ-1	509	546,7	406,4	410,5	56,5	58,5	1,4850	1,125	139,4	139,3
Диметакрилат-(бис-триэтиленгликоль)тиодивалерианат	МТГТВ-1	646	634,8	350,4	353,5	51,8	50,4	1,4848	1,127	161,1	161,06
Диметакрилат-(бис-диэтиленгликоль)сульфондивалерианат	МДГСВ-1	—	578,7	387,7	388	56,5	55,3	1,4762	1,126	144,9	144,8

\* Исследуемые продукты не содержат свободных гидроксильных групп. Кислотные числа колеблются от 0,0 до 1,4 мг КОН.

\*\* Найдено, %: С 58,1; Н 8,13; S 5,42. Вычислено %: С 57,3; Н 7,73; S 5,87.

Установлено, что полученные полиэфиры способны к гомополимеризации и сополимеризации со стиролом, метилметакрилатом, акрилонитрилом и другими мономерами в присутствии инициаторов, а также к фотополимеризации, с образованием упругих, неплавких и нерастворимых полимеров трехмерной структуры.

### Экспериментальная часть

Диметакрилаты поли-[(диэтиленгликоль(фталаты)] различной степени полимеризации получали методом конденсационной теломеризации в результате взаимодействия фталевого ангидрида, диэтиленгликоля и метакриловой кислоты, дозировки которой варировали. Синтез обычно осуществляли в трехгорлой колбе, снабженной механической мешалкой термометром и ловушкой для воды типа Дина и Старка с обратным ходильником.

В случае применения для азеотропной отгонки реакционной воды растворителей с удельным весом  $>1$  использовали ловушку, конструкция которой обеспечивала удаление накапливающейся над растворителем воды и возврат отогнанного растворителя в реакционную массу.

**Диметакрилатполи-[диэтиленгликоль(фталат] с  $\bar{n} = 2$  (МДФ-2).** Реакционную смесь, состоящую из 148 г (1 моль) фталевого ангидрида, 159 г (1,5 моля) диэтиленгликоля, 86 г (1 моль) метакриловой кислоты, 0,9 г (1% от веса метакриловой кислоты) гидрохинона, 15,8 г (4% от веса реагирующих компонентов) серной кислоты и 600 мл толуола, нагревали при 110—115° и энергичном перемешивании в течение 9—11 час. до полного прекращения выделения реакционной воды. По окончании синтеза реакционную массу, охлажденную до комнатной температуры, промывали 10%-ным водным раствором хлористого натрия (во избежание образования стойких эмульсий), нейтрализовали 10%-ным водным раствором хлористого натрия, содержащим 5% углекислого натрия, и окончательно промывали 5%-ным раствором хлористого натрия. Нейтральный толуольный раствор полизэфира сушили безводным сульфатом натрия, после чего растворитель отгоняли в вакууме (остаточное давление 5—10 мм) при температуре водяной бани 50—60°.

Выход эфира составлял 80—83% от теоретически рассчитанного. Полученный полизэфир очищали от смолообразных продуктов и кислых эфиров окисью алюминия, активированной нагреванием до 400—450°. Выход очищенного продукта составлял ~60% от теоретического. Средний молекулярный вес полизэфира, определенный криоскопическим методом, равен 654, изопиристическим методом — 728; вычисленный для  $C_{36}H_{42}O_{15}$  — 714. Эфирное число: найдено 459,1, вычислено 473. Бромное число: найдено 39,8, вычислено 44,8.  $n_D^{20}$  1,5150;  $d_{20}^{20}$  1,2130,  $MR_D$  найд 177,50;  $MR_D$  выч 175,2.

Аналогичным методом были синтезированы диметакрилат-поли-[диэтиленгликоль)фталаты] со степенью полимеризации  $\bar{n} = 4, 8$  и  $20$ . В этом случае реакцию конденсационной теломеризации для полного растворения образующихся полизэфиров проводили в среде хлорбензола. Молярные соотношения фталевого ангидрида, диэтиленгликоля и метакриловой кислоты составляли для  $\bar{n} = 4$  — соответственно 1 : 1,25 : 0,5; для  $\bar{n} = 8$  — 1 : 1,125 : 0,25; для  $\bar{n} = 20$  — 1 : 1,05 : 0,1.

Элементарный анализ и свойства полученных эфиров приведены в табл. 1. Во всех исследуемых образцах полизэфиратом свободных OH-групп не обнаружено.

**Диметакрилат(бис-диэтиленгликоль)тиодивалерианат.** 1 моль тиодивалериановой кислоты, 2 моля диэтиленгликоля, 2,2 моля метакриловой кислоты, 4% (от веса реагирующих компонентов) катализатора — *n*-толуолсульфокислоты, 0,2—0,5% (от веса метакриловой кислоты) ингибитора (гидрохинона или фенотиазина) и 150—200% (от веса компонентов) толуола или ксиола, нагревали в трехгорлой колбе, снабженной мешалкой, термометром и ловушкой для воды, в течение 10—12 час. при температуре кипения применяемого растворителя.

Реакцию этерификации контролировали по количеству выделяющейся воды. По прекращении выделения воды реакционную массу при комнатной температуре промывали 10—20%-ным водным раствором поваренной соли, нейтрализовали 5%-ным водным раствором углекислого натрия и окончательно промывали 10%-ным раствором поваренной соли до нейтральной реакции. Раствор эфира сушили безводным сульфатом натрия, после чего растворитель отгоняли при 10—15 мм остаточного давления при температуре водяной бани 50—70°. Выход эфира составлял 65—75% от теоретического; после очистки активированной окисью алюминия — 50—60% от теоретического.

Найдено %:	C 58,1;	H 8,13;	S 5,42.
Вычислено %:	C 57,3;	H 7,73;	S 5,87.

В аналогичных условиях были синтезированы диметакрилат(бис-этиленгликоль)тиодивалерианат, диметакрилат(бис-триэтиленгликоль)-тиодивалерианат, а также, на основе сульфондивалериановой кислоты — диметакрилат(бис-диэтиленгликоль)сульфондивалерианат. Физико-химические свойства полученных полизэфиратов приведены в табл. 3.

### Выводы

- Исследована зависимость степени полимеризации полизэфиратов от соотношения исходных дву- и одноосновной кислот в процессе конденсационной теломеризации.
- Установлено, что уменьшение количества метакриловой кислоты в процессе поликонденсации, по сравнению с необходимым для получения мономеров с предельной степенью обрыва цепи, приводит к образованию различных, способных к трехмерной полимеризации, олигомеров со степенью полимеризации  $>1$ .
- На основе фталевого ангидрида, диэтиленгликоля и метакриловой кислоты получены новые типы полизэфиратов со степенью полимеризации  $\bar{n} = 2, 4, 8$  и  $20$ .
- Экспериментально подтверждено теоретическое положение об уменьшении контракции, повышении адгезионных свойств и эластичности продуктов трехмерной полимеризации полизэфиратов с увеличением размеров полизэфирного блока.

5. Показано, что даже при уменьшении расходного коэффициента по метакриловой кислоте в 10—20 раз, полиэфиракрилаты обладают высокой активностью и способны к сополимеризации со стиролом и рядом других мономеров с образованием неплавких и нерастворимых продуктов.

6. На основе тиодивалериановой кислоты, моно-ди- и триэтиленгликоля и метакриловой кислоты, а также на основе сульфондивалериановой кислоты, диэтиленгликоля и метакриловой кислоты, получены и охарактеризованы новые типы полиэфиракрилатов: диметакрилат(бис-этиленгликоль)тиодивалерианат, диметакрилат(бис-диэтиленгликоль)тиодивалерианат, диметакрилат(бис-триэтиленгликоль)тиодивалерианат и диметакрилат(бис-диэтиленгликоль)сульфондивалерианат.

Институт химической физики  
АН СССР

Поступила в редакцию  
14 XII 1959

## ЛИТЕРАТУРА

1. А. А. Берлин, Г. Л. Попова, Е. Ф. Исаева, Докл. АН СССР, **123**, 282, 1958.
2. А. А. Берлин, Г. Л. Попова, Е. Ф. Исаева, Высокомолек. соед., **1**, 951, 1959.
3. А. А. Берлин, Г. Л. Попова, Е. Ф. Исаева, Докл. АН СССР, **126**, 83, 1959.
4. А. А. Берлин, Е. Ф. Родионова, А. К. Добагова, Сборник общей химии, **2**, 1554, 1953.
5. А. Н. Несмиянов, А. И. Захаркин, Р. Г. Петрова, Изв. АН СССР. Отд. хим. наук, 1954, 253.

## Т. Я. Кефели

Комментарий к статье “Синтез и основные свойства полиэфиракрилатов различной степени полимеризации”. А.А. Берлин, Т.Я. Кефели, Ю.М. Филипповская, Ю.М. Сивергин // Высокомолек. соед. 1960. Т. 2. № 3. С. 411.

Данная статья является одним из первых сообщений, посвященных разработке научных основ метода “конденсационной теломеризации”, предусматривающего синтез полимеризационноспособных олигомеров (ПСО) взаимодействием двух бифункциональных соединений и одного монофункционального (тегогена), несущего полимеризационноспособную группу, в данном случае дикарбоновой кислоты, гликоля и метакриловой кислоты. Именно в этой работе впервые особое внимание было удалено ММР образующихся продуктов и связи гомологического состава олигомеров с комплексом эксплуатационных свойств сетчатого полимера, что позволило А.А. Берлину впоследствии сформулировать представление об олигомерах как об особом классе полимеров, принципиально отличном от мономеров и высокополимеров. Следует отметить, что работы А.А. Берлина с сотрудниками в области ПСО являлись пионерскими и долгое время не имели аналогов за рубежом.

В результате дальнейших исследований было создано несколько классов ПСО, различающихся природой олигомерного блока, типом и количеством функциональных групп и обладающих широким спектром эксплуатационных свойств, — олигоефиракрилаты, олигокарбонатметакрилаты, N-замещенные олигурутанметакрилаты, олигоимиды, олигомеры с концевыми тройными связями и многие другие. Некоторые из них получены впервые и защищены многочисленными патентами.

Результаты многолетних исследований механизмов реакций образования олигомеров, их трехмер-

ной полимеризации и связи строения олигомера с комплексом свойств в последующие годы были обобщены в многочисленных обзора и монографиях [1, 2].

Научные разработки коллективов под руководством А.А. Берлина по синтезу новых олигомеров явились основой создания целого ряда реализованных на практике опытных, опытно-промышленных и промышленных технологий получения олигоефиракрилатов (ТГМ-3, МГФ-9, МДФ-2, ТМГФ-11 и многих других), олигокарбонатметакрилатов (ОКМ-2), олигурутанметакрилатов (ОУМ-2Ф), олигоимидов и ряда других.

Созданный за последние 20–30 лет ассортимент ПСО широко используется в современной промышленности. Сейчас трудно представить некоторые области техники без использования ПСО. Применение олигомеров расширяется как в традиционных областях (анаэробные герметики, клеи, защитные покрытия, связующие для армированных пластиков), так и в наиболее высокотехнологичных отраслях (системы хранения и передачи информации, фотохимические, в том числе лазерные, технологии, производство оптических изделий и многие другие).

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Берлин А.А., Кефели Т.Я., Королев Г.В. Полиэфиракрилаты. М.: Наука, 1967.
2. Берлин А.А., Кефели Т.Я., Королев Г.В., Сивергин Ю.М. Акриловые мономеры. М.: Химия, 1983.