

УДК 541.64:547.422

СИНТЕЗ ПОЛИМЕРИЗАЦИОННОСПОСОБНЫХ ОЛИГОМЕРОВ МЕТОДОМ КАТИОННОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ α -ОКИСЕЙ

© 2008 г. В. Д. Джадаров, Н. А. Алыев, Э. Т. Гусейнов, А. А. Эфендиев

Институт полимерных материалов
Национальной академии наук Азербайджана
5004 Сумгайт, ул. С. Вургана, 124

Поступила в редакцию 14.05.2007 г.

Принята в печать 20.09.2007 г.

Путем кационной полимеризации пропиленоксида и эпихлоргидрина в присутствии четыреххлористого олова и метакриловой кислоты или ее ангидрида в качестве регуляторов ММ синтезирован ряд новых полимеризационноспособных олигомеров общей формулы $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COO}-\left[\text{CH}(\text{R})\text{CH}_2\text{O}\right]_n\text{H}$, где $\text{R} = \text{CH}_3, \text{CH}_2\text{Cl}; n = 5-40$. Показано, что длина цепи олигомеров определяется исходным соотношением мономер–регулятор, благодаря чему удается получать олигомеры заданной ММ. Синтезированные олигомеры легко растворяются в органических растворителях, полимеризуются и сополимеризуются с непредельными мономерами в сетчатые или разветвленные полимеры.

Известны олигомерные простые эфиры с непредельными концевыми группами, способные превращаться в трехмерные сетчатые полимеры, которые обладают различными свойствами в зависимости от природы и длины олигомерного блока. Такие олигомеры могут быть получены кационной полимеризацией циклических окисей [1–3].

Настоящая работа посвящена исследованию реакций кационной полимеризации α -окисей в присутствии метакриловой кислоты (МАК) или ее ангидрида (АМАК) как регуляторов ММ полимера.

В качестве циклического эфира были выбраны пропиленоксид (ПО) и эпихлоргидрин (ЭХГ), передатчика цепи (телогена) – АМАК и МАК, катализатора – четыреххлористое олово.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Пропиленоксид Сумгайтского завода “Оргсинтез” предварительно выдерживали над едким кали, затем несколько раз кипятили и перегоняли над металлическим натрием, после чего окончательно освобождали от следов влаги разгонкой

E-mail: ipoma@science.az (Джадаров Валех Джаббар оглы).

на колонке над Na-бензофеноном в токе азота; для полимеризации использовали фракцию с $T_{\text{кип}} = 34.5^\circ\text{C}$.

Эпихлоргидрин Сумгайтского завода “Оргсинтез” перегоняли, отбирая фракции при $117.5-118^\circ\text{C}$.

АМАК перегоняли в вакууме, отбирая фракцию с $T_{\text{кип}} = 84^\circ\text{C}/11 \text{ мм рт. ст.}, n_D^{20} = 1.4530$.

МАК, стабилизированную гидрохиноном квалификации ч., очищали двукратной перегонкой в вакууме. Для работы использовали фракцию, кипящую в пределах $60-61^\circ\text{C}/12 \text{ мм рт. ст.}$

Четыреххлористое олово (х.ч.) дополнительной обработке не подвергали.

Толуол (ч.д.а.) высушивали и перегоняли над натрием.

Полимеризацию проводили следующим образом. В трехгорлую колбу вводили 0.25 моля ПО и рассчитанное количество АМАК. После охлаждения до 5°C к смеси при перемешивании сразу прибавляли SnCl_4 . Температуру реакционной массы быстро поднимали до 20°C и выдерживали в пределах $20 \pm 1^\circ\text{C}$ в течение 24 ч. Образовавшуюся густую массу растворяли в толуоле, содержащем небольшое количество МАК. Для удаления

Таблица 1. Влияние соотношения компонентов на выход и ММ олигомеров ПО ([ПО] = 0.25 моля, температура $20 \pm 1^\circ\text{C}$, продолжительность 24 ч)

[AMAK] $\times 10^3$, моли	[ПО] : [AMAK]	[SnCl ₄] $\times 10^3$, моли	Выход, %	Бромное число	$M_n \times 10^{-3}$	n^{**}
1.62	100 : 1	5.0	68.1	1.7	8.9/8.6	90
3.25			70.1	2.4	6.5/6.2	70
6.5			68.1	3.0	5.4/5.4	58
12.0			76.6	3.2	5.0/4.8	52
1.62	50 : 1	2.5	70.8	2.0	8.0/7.8	84
3.25			70.3	2.6	6.1/6.0	65
4.00			75.0	3.2	4.3/4.8	52
6.5			75.4	4.0	4.0/3.8	41
12.0	25 : 1	1.25	80.1	4.2	3.8/3.6	39
1.62			75.8	3.0	5.2/5.0	54
3.25			76.3	4.0	4.1/3.9	44
4.0			78.2	5.0	3.2/3.0	35
6.5	10 : 1	0.625	83.4	5.3	3.0/2.8	30
12.0			81.2	5.7	2.8/2.8	30
1.62			78.1	6.1	2.6/2.5	27
3.25			77.2	8.0	2.0/2.0	21
4.0			78.1	8.8	1.8/1.8	19
6.5			80.2	9.4	1.7/1.7	18
12.0			78.4	10.0	1.5/1.5	16

* Здесь и в табл. 2 числитель – расчет по бромному числу, знаменатель – данные криоскопии.

** Коэффициент полимеризации.

катализатора и частично не прореагировавшего АМАК раствор охлаждали и пропускали газообразный аммиак, поддерживая температуру в пределах 5–7°C. Образовавшуюся суспензию выливали в воду, органический слой отделяли и промывали несколько раз водой до нейтральной реакции. Органический слой сушили над прокаленным Na₂SO₄, после чего в вакууме удаляли растворитель. Аналогично проводили олигомеризацию ПО и ЭХГ в присутствии МАК. Соотношение компонентов, выход, бромные числа и другие характеристики олигомеров представлены в табл. 1–3.

ММ полученных олигомеров рассчитывали по содержанию концевых метакрильных групп, которые определяли методами бромирования и омыления.

Синтезированные олигомеры представляют собой (в зависимости от ММ) жидкие, воскопо-

добные или твердые вещества, растворимые в большинстве органических растворителей и превращающиеся при дальнейшей полимеризации в нерастворимые полимеры сетчатой или разветвленной структуры.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Исходя из современных представлений о механизме, полимеризацию алкиленоксидов в присутствии названных реагентов можно представить следующей схемой [4, 5].

Инициирование и рост цепи:

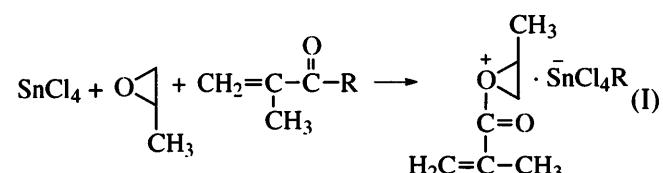
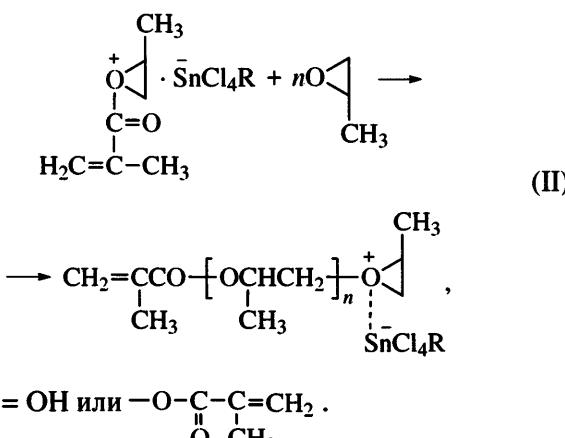


Таблица 2. Влияние мольного соотношения ПО : МАК на молекулярные характеристики олигомеров ([ПО] = 0.25 моля, 20 ± 1°C, 24 ч)

[ПО] : [МАК]	[SnCl ₄] × 10 ³ , моли	Выход, %	Бромное число	Число омыления	M _n	n _D ²⁰	d ₄ ²⁰	n
10 : 1	5.0	76.2	27.3	62.0	585/503	1.4510	0.9652	31
25 : 1	5.0	67.5	14.8	33.5	1080/980		0.9650	16
50 : 1	5.0	60.3	8.5	20.4	2100/2000		0.9650	8
100 : 1	5.0	61.5	4.4	18.4	3600/3500		0.9610	4.5
10 : 1	2.5	65.3	30.0	64.2	520/540	1.4530	0.9620	29
25 : 1	2.5	58.5	15.0	30.5	1200/1050		0.9630	15
50 : 1	2.5	57.8	6.5	15.5	2500/2450		0.9635	6
100 : 1	2.5	56.5	4.0	12.2	4100/4000		0.9630	4
10 : 1	1.25	58.3	30.8	56.1	540/520	1.4515	0.9636	30
25 : 1	1.25	60.5	11.0	28.5	1500/1450		0.9645	11
50 : 1	1.25	55.4	6.0	13.5	300/2800		0.9648	5
100 : 1	1.25	56.1	3.2	10.2	5000/4900		0.9640	3

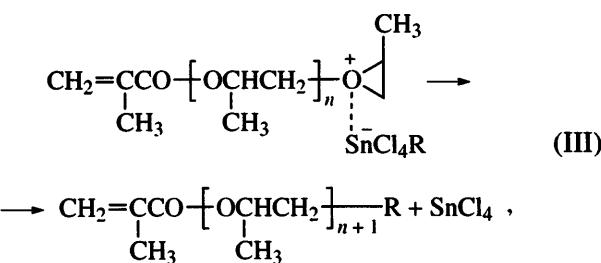
Таблица 3. Влияние мольного соотношения ЭХГ : МАК на молекулярные характеристики олигомеров ([ЭХГ] = 0.5 моля, 20 ± 1°C, 24 ч)

[ЭХГ] : [МАК]	[SnCl ₄] × 10 ³ , моли	Выход олигомера, %	Бромное число	M _n	n _{эксп}	n _D ²⁰	d ₄ ²⁰
5 : 1	2.0	76.5	22.2	720	5	1.5060	1.3505
15 : 1	2.0	80.0	14.7	1200	12	1.5064	1.3503
30 : 1	2.0	84.0	5.6	2850	30	1.5003	1.3563
45 : 1	2.0	86.0	3.9	1100	43	1.5012	1.3503
5 : 1	1.0	37.0	22.6	706	5	1.5012	1.3503
5 : 1	3.0	56.0	22.5	70.5	5	1.5010	1.3501
5 : 1	5.6	70.5	22.7	703	5	1.5010	1.3501
15 : 1	1.0	35.0	15.5	1032	10	1.5010	1.3501
15 : 1	3.0	68.0	15.8	1010	10	1.5012	1.3508
15 : 1	5.0	80.0	15.8	1010	10	1.5012	1.3508
30 : 1	1.0	11.0	5.8	2740	28	1.5012	1.3508
30 : 1	3.0	70.0	5.8	2740	28	1.5012	1.3508
30 : 1	5.0	84.0	5.8	2730	28	1.5012	1.3508
45 : 1	1.0	42.0	3.9	4300	43	1.5012	1.3508
45 : 1	3.0	71.0	3.8	4200	43	1.5012	1.3508
45 : 1	5.0	86.0	3.8	4400	43	1.5012	1.3508

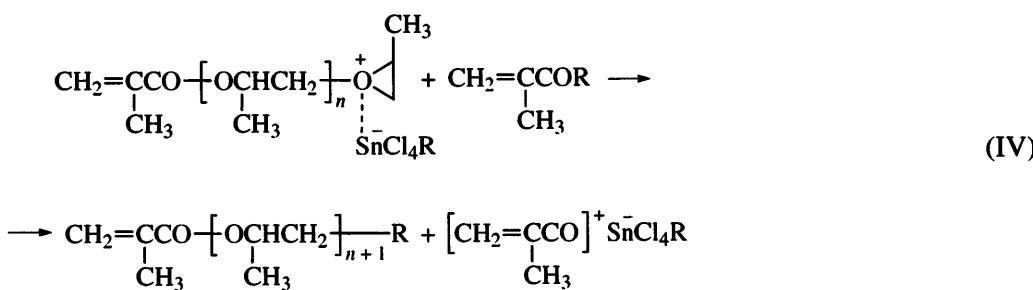


где $R = \text{OH}$ или $-\text{O}-\overset{\text{O}}{\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}}=\text{CH}_2$.

Обрыв молекулярной цепи происходит или вследствие самопроизвольного разложения аниона с высвобождением катализатора



или в результате передачи растущей цепи через регулятор ММ



При этом, как видно из схемы, образуются либо ди-, либо монометакрилатные производные олигооксипропиленгликолов.

В результате полимеризации в присутствии передатчика цепи должны получиться полимеры с концевыми метакрильными группами в случае АМАК или одной метакрильной и гидроксильной группами (в случае МАК), что и было подтверждено ИК-спектроскопическими данными и химическим методом анализа олигомеров. Экспериментальные данные представлены в табл. 1.

При изучении влияния продолжительности полимеризации на ММ олигомера обнаружено, что через 2 ч после начала реакции она достигает величины 9.8×10^3 . Увеличение продолжительности реакции до 4 ч приводит к резкому падению ММ, которая через 24 ч практически перестает меняться (рис. 1а).

Такое изменение ММ олигомера со временем связано с тем, что при достижении определенной глубины полимеризации наступает равновесие между мономером, низшими и высшими оксоньевыми гомологами, происходит усреднение ММ олигомеров [6–8].

Зависимость ММ олигомеров от концентрации передатчика цепи исследована в области мольных соотношений ПО : АМАК = (100 : 1)–(10 : 1), что соответствует концентрации АМАК 0.07–1.1 моль/л при постоянном соотношении мономер : катализатор. Как видно из рис. 1б, ММ образующихся олигомеров увеличивается с уменьшением концентрации передатчика цепи. Кривые на графике соответствуют различным соотношениям мономер : катализатор. ММ олигомеров зависит также от концентрации катализатора при постоянном соотношении мономер : передатчик цепи. Концентрация SnCl_4 в проведенной серии опытов изменялась от 0.46 до 0.0305 моль/л. С повышением концентрации катализатора ММ олигомеров уменьшается, причем чем больше отношение ПО : АМАК, тем более резко выражена эта зависимость.

Диметакрилатолигооксипропиленгликоли с ММ, близкой к рассчитанным, образуются при соотношении катализатор : передатчик цепи 1.3–2.6.

В процессе полимеризации ПО в качестве передатчика цепи была использована также МАК.

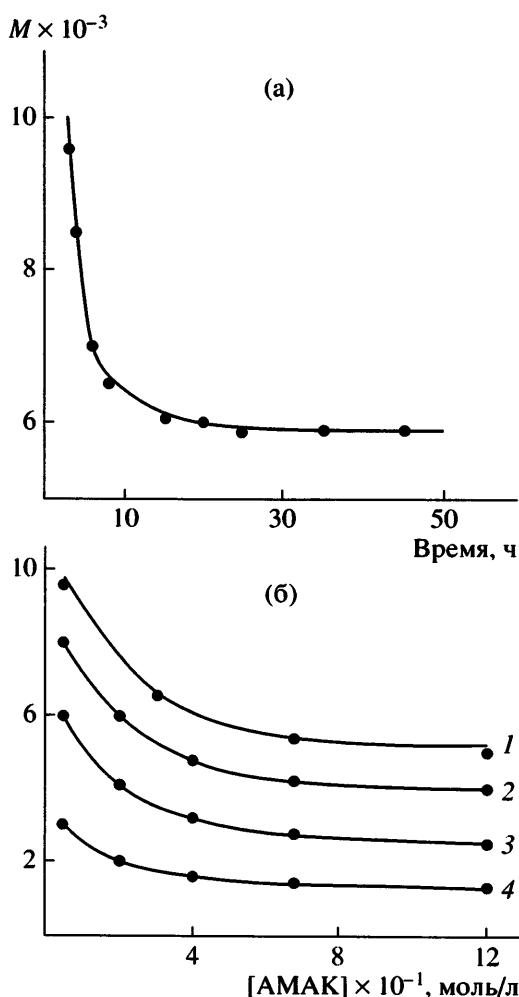


Рис. 1. Зависимость ММ олигомера от продолжительности реакции (а) и концентрации АМАК (б) при соотношении ПО : АМАК = 100 : 1 (1); 50 : 1 (2); 25 : 1 (3) и 10 : 1 (4).

Мольное соотношение ПО : МАК составляет 10 : 1, 25 : 1, 50 : 1 и 100:1 (табл. 2).

Полученные олигомеры охарактеризованы также по числу омыления, по бромным числам, по ММ (криоскопическим методом), показателю преломления и плотности.

ИК-спектры синтезированных олигомеров показывают наличие полос поглощения, характерных для валентных (2930 и 2850 см^{-1}) и деформационных (1440 см^{-1}) колебаний СН-связей в CH_3 -и CH_2 -группах, и полос поглощения, принадлежащих валентным колебаниям простой эфирной связи (1000 – 1200 см^{-1}) и гидроксильной (3500 см^{-1}) группе.

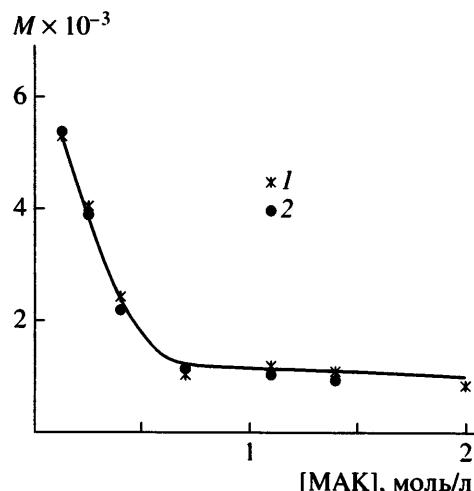
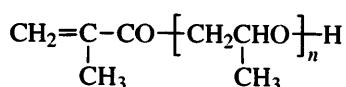


Рис. 2. Зависимость ММ монометакрилатолигооксипропиленгликоля (1) и монометакрилатолигооксихлорпропиленгликоля (2) от концентрации МАК. $[\text{SnCl}_4] = 3.0$ мас. %, $T = 20 + 1^\circ\text{C}$, продолжительность 24 ч для монометакрилатолигооксипропиленгликоля и 6 ч для монометакрилатолигооксихлорпропиленгликоля.

В ИК-спектрах олигомеров, кроме перечисленных, появляются еще полосы поглощения при 1720 и 1640 см^{-1} , относящиеся к валентным колебаниям соответственно карбонильной группы $\text{C}=\text{O}$ и двойной связи $>\text{C}=\text{C}<$.

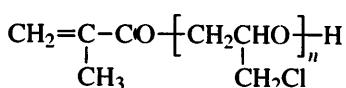
Результаты химического анализа, а также данные ИК-спектроскопии показали, что состав полученных олигомеров соответствует усредненной формуле



где $n = 3$ – 30 .

Аналогичная картина наблюдается и при полимеризации ЭХГ в присутствии МАК (табл. 3).

Получены монометакрилатолигооксихлорпропиленгликоли следующей структуры:



($n = 5$ – 43).

О наличии связи $\text{C}-\text{Cl}$ в них свидетельствует полоса поглощения в области 750 и 690 см^{-1} .

Изменение ММ олигомеров в зависимости от концентрации МАК показывает, что с увеличением концентрации МАК молекулярная масса уменьшается, что позволяет осуществить ее регулирование путем изменения соотношения алкиленоксида и МАК (рис. 2).

Таким образом, получен новый класс полимеризационноспособных олигомеров – диметакрилатолигооксипропиленгликоли с передачей цепи через АМАК, а также монометакрилатолигооксипропиленгликоли и монометакрилатолигооксихлорпропиленгликоли с передачей цепи через МАК. Показано, что при полимеризации алkenоксидов в присутствии передатчика цепи можно получать олигомеры заданной ММ. Олигомеры полимеризуются и сополимеризуются с непредельными мономерами термически и в присутствии радикальных инициаторов с образованием пространственно-сетчатых и разветвленных полимеров регулярного строения.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Берлин А.А., Королев Г.В., Рефели Т.Я., Сивергин Ю.М. // Акриловые олигомеры и материалы на их основе. М.: Химия, 1983. С. 15.
2. Везиров М.С., Ибрагимова М.Д. // Синтез и применение реакционноспособных олигомеров и полимеров. Баку: Ин-т нефтехимических процессов им. акад. Ю.Г. Мамедалиева НАН Азербайджана, 1998. С. 198.
3. Берлин А.А., Матвеева Н.Г., Мамедова Э.С., Панкова Э.С., Волкова Л.М. А.с. 191798 СССР. 1967 // Б.И. 1967. № 4.
4. Бырихин В.С., Несмелов А.И., Лузганова В.Е., Федорова Е.А., Зубов В.П. // Высокомолек. соед. А. 2005. Т. 47. № 9. С. 1613.
5. Penczek F.F., Kubisa Pr., Srmanski P. // Macromol. Chem., Makromol. Symp. 1986. № 3. Р. 2203.
6. Тагиев Р.Б. Дис. ... канд. хим. наук. Баку: ВНИИ-олефин, 1988.
7. Мамедова Э.С., Кязимова Т.Г., Бабаев М.И., Салавея З.У. // Тез. докл. III Бакинской Междунар. Мамедалиевской нефтехимической конференции. Баку, 1998. С. 295.
8. Джадаров В.Д., Альев Н.А., Гусейнов Э.Т. // Пласт. массы. 2007. № 3. С. 4.

Synthesis of Polymerizable Oligomers via Cationic Polymerization of α -Oxides

V. D. Dzhafarov, N. A. Alyev, E. T. Guseinov, and A. A. Efendiev

Institute of Polymer Materials, National Academy of Sciences of Azerbaijan,
ul. S. Vurguna 124, Sumgait, 5004 Azerbaijan

e-mail: ipoma@science.az

Abstract—A series of new polymerizable oligomers of the general formula $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COO}-\left[\text{CH}(\text{R})\text{CH}_2\text{O}\right]_n-\text{H}$, where R = CH₃, CH₂Cl, n = 5–40, was synthesized via cationic polymerization of propylene oxide and epichlorohydrin in the presence of tin tetrachloride and methacrylic acid or its anhydride as chain transfer agents. It was shown that the chain length of oligomers is determined by the initial monomer/regulator ratio, a relation that makes it possible to prepare oligomers with a desired molecular mass. The synthesized oligomers readily dissolve in organic solvents and polymerize and copolymerize with unsaturated monomers to give networks or branched polymers.