

РЕАКЦИОННОСПОСОБНЫЕ ОЛИГОМЕРЫ С ТРОЙНЫМИ СВЯЗЯМИ

1. СИНТЕЗ И ИЗУЧЕНИЕ СВОЙСТВ ОЛИГОЭФИРПРОПИОЛАТОВ

С. Г. ГРИГОРЯН, А. М. АРЗУМАНЯН, А. А. БЕРЛИН,
 Л. А. АКОПЯН и С. Г. МАЦОЯН

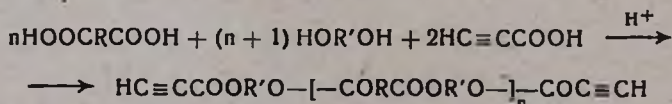
Институт органической химии АН Армянской ССР Ереван
 Институт химической физики АН СССР, Москва

Поступило 22 VI 1978

Методом конденсационной теломеризации синтезирован ряд олигоэфиров в присутствии пропиоловой кислоты в качестве телогена. Показано, что полученные олигоэфирпропиолаты способны к термической полимеризации и радикальной сополимеризации с некоторыми виниловыми мономерами.

Табл. 2, библиограф. ссылки 4.

Олигомеры с реакционноспособными функциональными группами по ряду причин являются весьма удобными исходными соединениями для синтеза высокомолекулярных продуктов путем их дальнейшей полимеризации. Из них олигоэфиракрилаты уже нашли применение для формовки изделий, а также для приготовления клеевых композиций [1]. Однако в литературе нет сведений о синтезе и полимеризационной способности олигоэфиров с концевыми ацетиленовыми группами. Ряд таких олигомеров, а именно, олигоэфирпропиолатов, нами синтезирован на основе различных двухосновных кислот (фталевая, адипиновая, малеиновая) и многоатомных спиртов (этилен-, диэтилен- и 1,4-бутиленгликоли, глицерин) путем конденсационной теломеризации с использованием пропиоловой кислоты в качестве телогена.



Синтез олигоэфирпропиолатов осуществляли в присутствии каталитических количеств серной или *n*-толуолсульфокислоты в среде кипящего бензола, толуола или хлороформа с азеотропной перегонкой выделяющейся воды. Варьируя соотношением двухосновная кислота—гликоль удается синтезировать олигоэфирпропиолаты с различной степенью олигомеризации (*n*), в том числе теломеры предельного обрыва, когда *n* = 1.

О степени олигомеризации судили по молекулярным массам олигоэфирпропиолатов, согласно которым, во многих случаях олигомеры приближаются к индивидуальным соединениям.

В ИК спектрах олигоэфирпропиолатов имеются поглощения, характерные для сложноэфирной ($1150\text{--}1200$, $1715\text{--}1750\text{ см}^{-1}$) и терминальной ацетиленовой (3280 , 2120 см^{-1}) групп, поглощения гидроксильной группы в большинстве случаев отсутствуют. Олигоэфирпропиолаты представляют собой вязкие вещества от светло- до темно-коричневого цвета, растворимые в кетонах, хлорированных углеводородах, ТГФ, ДМФ, а низшие олигомеры растворимы также в ароматических углеводородах. Для определения молекулярных масс, $\bar{M}_n^{20}$ и $\bar{M}_w^{20}$ они дополнительно очищались пропусканьем их растворов через колонку с окисью алюминия. Некоторые свойства синтезированных олигомеров приведены в табл. 1 и 2.

Исследование возможности термической полимеризации синтезированных олигоэфирпропиолатов показало, что со значительной скоростью она идет при $180\text{--}200^\circ$. Попытки осуществить полимеризацию при более низких температурах с применением пережиси трет. бутила в качестве инициатора не привели к желаемым результатам: при 150° процесс протекает очень медленно как без, так и в присутствии радикального инициатора.

Следует отметить, что олигоэфиры, полученные с использованием тетроловой кислоты в качестве телогена и не содержащие концевых ацетиленовых групп, в аналогичных условиях не полимеризуются.

Свойства продуктов термической полимеризации олигоэфирпропиолатов зависят от состава и строения диацетиленовых олигоэфиров. Так, эластичный трехмерный полимер получается полимеризацией олигоэфирпропиолата на основе адипиновой кислоты и этиленгликоля, мягкий—из олигоэфира фталевой кислоты и диэтиленгликоля, твердый—из фталевой кислоты и бутиленгликоля-1,4. Очень жесткий полимер образуется при сшивке дипропиолата этиленгликоля ($n=0$), что, естественно, объясняется короткими поперечными участками в полимере.

В ИК спектре трехмерного полимера—продукта полимеризации α,ω -дипропиолнл (бис-этиленгликоль) адипината, имеется четкое поглощение при $1620\text{--}1610\text{ см}^{-1}$, характерное для сопряженной двойной связи, и полностью отсутствуют частоты поглощений бензольного кольца. Кроме того, указанный полимер парамагнитен: дает сигнал ЭПР с интенсивностью $5,2 \cdot 10^{16}$ спин/г и шириной линии 10 Э. Следовательно, процесс сшивки олигоэфирпропиолатов протекает за счет раскрытия тройных связей по линейному механизму. В пользу такого механизма говорит также тот факт, что модельное соединение—метилпропиолат, в условиях полимеризации олигоэфирпропиолатов образует исключительно продукт линейной полимеризации (выход 25%); при этом продукты циклотримеризации отсутствуют.

По данным динамического ТГА, полимеры из олигоэфирпропиолатов начинают разлагаться выше 200° . Заметная потеря веса имеет место

при температуре выше 300°. Полимер дипропиолата этиленгликоля начинает разлагаться выше 300°, а при 500° теряет 60% веса.

На примере α,ω -дипропиолил (бис-этиленгликоль) адипinata показано, что синтезированные олигоэфирпропиолаты способны к радикальной сополимеризации с винилацетатом, метилметакрилатом, труднее со стиролом с образованием трехмерных сополимеров. Таким образом, олигоэфирпропиолаты могут служить в качестве сшивающих агентов виниловых мономеров

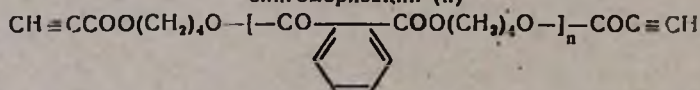
Экспериментальная часть

Исходные гликоли и двухосновные кислоты (ангидриды) использовали после соответствующей очистки. Пропиоловую [2], тетроловую [3] кислоты, метилпропионат [3], а также дипропионат этиленгликоля [4] получали по известным методикам.

Молекулярные массы олигомеров определяли при помощи эбулиографа ЭП-68; растворитель—ацетон.

Таблица 1

α,ω -Дипропиолил (бис-1,4-бутиленгликоль) фталаты различной степени олигомеризации (n)



п	Фталевый ангидрид, моли	Бутиленгликоль-1,4, моли	Пропиоловая кислота, моли	Выход, %	Молек. масса		Найдено, %		Вычислено, %	
					най-дено	вычис-лено	С	Н	С	Н
1*	0,05	0,10	0,1	74	426	414	62,92	5,48	63,76	5,35
2	0,10	0,15	0,1	76	634	634	64,05	5,76	64,35	5,42
3	0,15	0,20	0,1	56	900	854	64,78	5,07	64,51	5,42
4	0,20	0,25	0,1	80	1100	1073	64,57	5,94	64,83	5,44
5	0,25	0,30	0,1	81	1154	1295	65,35	5,40	64,92	5,44

* Т. пл. 52—54°.

ИК спектры олигомеров и сшитых полимеров снимали на спектрометре UR-10, спектры ЭПР—на спектрометре E-2 «Varian»; эталоном служил дифенилпикрилгидразил.

Данные динамического ТГА получены на дериватографе при скорости нагревания 5 град/мин.

Синтез олигоэфирпропиолатов. В колбе, снабженной механической мешалкой и водоотделителем, умеренно кипятили в течение 5—8 час. смесь 0,1 моля соответствующего гликоля, 0,05 моля адипиновой кислоты или ангидридов фталевой или малеиновой кислот, 0,1 моля пропиоловой кислоты, 0,4 мл серной кислоты (в случае олигоэфирпропиолата на основе диэтиленгликоля применяли *n*-толуолсульфокислоту в коли-

Таблица 2

Олигоэфирпропиолаты $\text{CH} \equiv \text{CCOOR}'\text{OCORCOOR}'\text{OCOC} \equiv \text{CH}$

R	R'	Наименование	Выход, %	n_D^{20}	d_4^{20}	Молек. масса		Найдено, %		Вычислено, %	
						най- дено	вычис- лено	C	H	C	H
$-(\text{CH}_2)_4-$	$-\text{CH}_2\text{CH}_2-$	α,ω -дипропиолил(бис-этиленгликоль)адипинат	73	1,4738	1,1905	476	338	54,58	6,00	56,87	5,36
	$-\text{CH}_2\text{CH}_2-$	α,ω -дипропиолил(бис-этиленгликоль)фталат	73	1,5134	1,4388	406	354	58,34	4,12	61,10	2,81
	$-(\text{CH}_2\text{CH}_2)_2\text{O}$	α,ω -дипропиолил(бис-диэтилгликоль)фталат	60	1,5063	1,2247	328	446	58,65	5,62	59,19	4,97
	$-\text{CH}_2\text{CHCH}_2-$ $\text{OCOC} \equiv \text{CH}$	α,ω -дипропиолил(1,3-бис-глицерин)фталат	29	—	—	567	522	55,59	4,18	59,80	3,48
$-\text{CH}=\text{CH}-$	$-(\text{CH}_2\text{CH}_2)_2\text{O}$	α,ω -дипропиолил(бис-диэтиленгликоль)малеат	76	1,4859	1,2408	394	396	51,90	5,00	54,52	5,06
	$-(\text{CH}_2)_4-$	α,ω -дитетролил(бис-диэтиленгликоль)фталат	87	—	—	417	442	64,38	5,18	65,02	5,90

честве 4 вес. % от реагирующих компонентов) в 30 мл растворителя. При синтезе олигомеров с $n=1$ в качестве растворителя использовали бензол, при $n>1$ —хлороформ. В случае $n>1$ количества компонентов приведены в табл. 1. Конец реакции определяли по количеству выделившейся воды. По завершении процесса содержимое колбы нейтрализовали содой, промывали водой и сушили над безводным сульфатом магния. Олигомеры выделяли отгонкой растворителя в вакууме (12 тор) при постепенном повышении температуры до 90°.

Термическую полимеризацию олигоэфирпропиолатов и их радикальную сополимеризацию с виниловыми мономерами (соотношение виниловый мономер: олигоэфирпропиолат, 95 : 5, количество перекиси бензоила 0,5 вес. %) проводили в стеклянных ампулах, предварительно осуществив дегазацию.

ԵՌԱԿԻ ԿԱՊԵՐՈՎ ՌԵԱԿՑԻՈՆՈՒՆԱԿ ՕԼԻԳՈՄԵՐՆԵՐ

I. ՕԼԻԳՈՒՅԵՐՊՐՈՊԻՈԼԱՏՆԵՐԻ ՍԻՆԹԵԶԸ ԵՎ ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆԸ

Ս. Գ. ԳՐԻԳՈՐՅԱՆ, Ա. Մ. ԱՐԶՈՒՄԱՆՅԱՆ, Ա. Ա. ԲԵՐԼԻՆ,
Լ. Ա. ՀԱԿՈՅԱՆ և Ս. Գ. ՄԱՅՈՑԱՆ

Կոնդենսացիոն տելոմերիզացիայի մեթոդով սինթեզված է օլիգոէսթերների շարքը, պրոպիոլաթթվի ներկայությամբ, որպես տելոգեն:

Ցույց է տրված, որ ստացված օլիգոէսթերպրոպիոլատները ունակ են թերմիկ պոլիմերիզացիայի և ռադիկալային սոպոլիմերիզացիայի մի քանի վիճակային մոնոմերների հետ:

REACTIVE OLIGOMERS WITH TRIPLE BONDS

I. SYNTHESIS AND INVESTIGATION OF SOME OLIGOPROPIOLATES

S. G. GRIGORIAN, A. M. ARZUMANIAN, A. A. BERLIN, L. A. HAKOPIAN
and S. G. MATSOYAN

A number of oligopropiolates have been synthesised by a method of condensing telomerisation in the presence of propiolic acid as the telogen. It has been shown that the synthesised oligopropiolates are capable of undergoing thermic polymerization and radical copolymerization with certain vinyl monomers.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. А. А. Берлин, Т. Я. Кефели, Т. В. Королев, Полиэфиракрилаты, Изд. «Наука», М., 1967.
2. W. Wolf, Ber., 86, 735 (1953).
3. И. Н. Назаров, С. Н. Ананенков, Изв. АН СССР, ОХН, 1959, 98.
4. L. Miller, J. Buttler, Пат. США, 3082242, С. А., 59, 5811 (1963).