

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА ПОЛИМЕРИЗАЦИОННОСПОСОБНЫХ ОЛИГОЭФИРОВ С КОНЦЕВЫМИ ВИНИЛАЦЕТИЛЕНОВЫМИ ГРУППАМИ

С. Г. ГРИГОРЯН, А. М. АРЗУМАНЯН, А. А. МАТНИШЯН и С. Г. МАЦОЯН

Армянский филиал ВНИИ «ИРЕА», Ереван

Поступило 29 X 1981

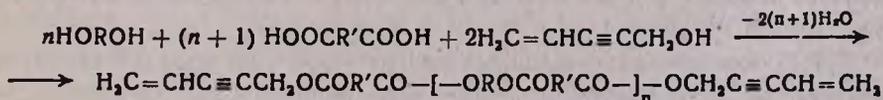
Методом конденсационной теломеризации синтезирован ряд олигоэфиров с применением в качестве телогена винилэтинилкарбинола. Показано, что полученные олигоэфиры полимеризуются с образованием трехмерных полисопряженных систем. Исследованы некоторые свойства полученных полиэфиров.

Рис. 1, табл. 1, библиографические ссылки 5.

Полимеризационноспособные олигомеры имеют ряд достоинств по сравнению с мономерными соединениями. Так, переход их в высокополимеры осуществляется в сравнительно мягких условиях и не сопровождается большими усадками и внутренним напряжением. Использование олигомеров не только упрощает технологию переработки полимеров, но и позволяет создавать принципиально новые материалы, в том числе полисопряженные прозрачные блок-полимеры, с комплексом ценных свойств [1]. Ранее нами уже сообщалось о синтезе таких материалов на основе олигоэфиров с концевыми тройными связями [2, 3]. Однако эти олигомеры отверждаются при высоких температурах (150—200°), и из-за неполной реализации тройных связей в полимерах образуется недостаточное число поперечных связей.

Целью настоящей работы является синтез и исследование свойств новых легкоотверждаемых олигомеров, способных образовывать блоки сопряжения. Исследования показали, что винилэтинилкарбинол является подходящим телогеном для синтеза таких олигомеров в условиях конденсационной теломеризации. В связи с этим был разработан доступный метод получения винилэтинилкарбинола, заключающийся в конденсации винилацетилена с параформом в присутствии порошкообразного едкого кали в среде диметилсульфоксида.

Олигоэфиры с реакционноспособными винилацетиленовыми группами были синтезированы из двухосновных кислот (ангидридов) и гликолей:



Синтез олигоэфиров проводили в присутствии каталитических количеств серной или *n*-толуолсульфокислоты в бензоле с азеотропной отгонкой реакционной воды, однако в случае фталевого ангидрида из-за сильного осмоления реакционной массы соответствующий олигоэфир был получен через хлорангидрид кислоты с применением пиридина в

качестве акцептора хлористого водорода. Синтезированы олигомеры с минимальным числом $n=1$, причем по найденным значениям молекулярных масс они приближаются к индивидуальным соединениям. Некоторые характеристики синтезированных олигомеров приведены в таблице.

Таблица

Олиговинилпропаргиловые эфиры



R	R'	Выход, %	Молек. масса		Найдено, %		Вычислено, %	
			най- дено	вычис- лено	C	H	C	H
(CH ₃) ₄	CH=CH	63	440	414	63,83	5,19	60,76	5,35
CH ₂ CH ₃ *	(CH ₃) ₃	30	530	558	67,82	8,70	68,79	8,29
(CH ₃) ₄		70	558	514	69,81	4,80	70,03	5,48
CH ₂ CH ₃	CH ₂ CH ₃	73	440	390	61,93	5,83	61,48	5,90

* Т. пл. 40—41°.

Полученные олигомеры представляют собой вязкие окрашенные жидкости, растворимые в бензоле, ацетоне, хлороформе, диоксане.

ИК спектры олигомеров, ν , см^{-1} : 1610 (C=C), 2240 (C≡C), 1720—1750 (C=O сложн. эф.), 1130—1170, 1200—1300 (COC); поглощение OH группы отсутствует.

Олигоэфиры полимеризуются при 70—80° в присутствии перекиси бензоила или термически при 120—150° с образованием трехмерных неплавких и нерастворимых полимеров. Олигомерные фталаты, малеаты, сукцинаты образуют жесткие окрашенные блок-продукты, в то время как олигомерный себацинат образует эластичные материалы благодаря наличию гибких олигомерных блоков, содержащих достаточно длинную углеводородную цепь.

Полученные полимеры по термостойкости превосходят полимеры [2] на основе олигоэфиров с концевыми тройными связями (рис.).

Полимеры парамагнитны, дают узкий сигнал ЭПР с g-фактором (2,0032), близким к значению для свободного электрона, и интенсивностью 10^{17} — 10^{18} спин/г.

В ИК спектрах отвержденных олигоэфиров наблюдается значительное снижение интенсивности полос поглощения C≡C, а также C=C связи с одновременным уширением последней, что наряду с проявлением парамагнетизма свидетельствует об образовании полисопряжения в результате полимеризации винилацетиленовых групп в положениях 1,2 и 1,4 [4].

Синтезированные олигомеры легко сополимеризуются с виниловыми (винилацетат, метилметакрилат, стирол) и аллиловыми (диаллилфталат)

лат и триаллилцианурат) мономерами, выступая в качестве сшивающих агентов. Полученные олигомеры и композиции на их основе могут найти применение также в клеях.

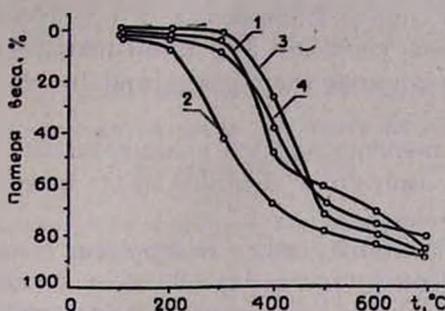


Рис. Кривые динамического ТГА полимеров на основе: 1 — α,ω -ди(винилпропаргилового)эфира—бутиленгликоль-1,4-малеата, 2 — α,ω -ди(винилпропаргилового)эфира—бутиленгликоль-1,4-фталата, 3 — α,ω -ди(винилпропаргилового)эфира—этиленгликольсебацината, 4 — α,ω -ди(винилпропаргилового)эфира—этиленгликольсукцината.

Экспериментальная часть

Гликоли и хлорангидрид фталевой кислоты очищали перегонкой, ангидриды кислот—перекристаллизацией. ИК спектры олигомеров и полимеров снимали на спектрометре UR-10 в тонком слое или в вазелиновом масле. Спектры ЭПР полимеров снимали на спектрометре E-2 «Varian»; эталон—ДФПГ. Молекулярные массы определяли криоскопическим методом; растворитель—бензол.

Синтез винилэтинилкарбинола. В колбу, снабженную мешалкой, термометром, обратным холодильником, охлаждаемым смесью ацетон-сухой лед, и капельной воронкой, помещают 200 мл диметилсульфоксида, 11,2 г (0,2 моля) КОН и прибавляют смесь 67 г (1,28 моля) винилацетилена в 100 мл диметилсульфоксида. Смесь перемешивают 1 ч при 10° и по порциям в течение 1 ч загружают 30 г (1,0 моля) параформа и перемешивают еще 1 ч при 10—20°. По окончании нейтрализуют CO_2 , фильтруют, затем прибавляют 100 мл 20% водного раствора CaCl_2 , продукт экстрагируют эфиром порциями по 100 мл, сушат над безводным сульфатом магния и после удаления эфира перегоняют продукт при 50°/10 мм, n_D^{20} 1,4936 [5]. Выход винилэтинилкарбинола 61,5 г (75%).

Синтез α,ω -олиговинилпропаргиловых эфиров. Способ 1. В колбу с мешалкой, термометром, водоотделителем и обратным холодильником помещали 0,05 моля ангидрида кислоты или себациновую кислоту, 0,025 моля гликоля, 0,05 моля винилэтинилкарбинола, 50 мл сухого бензола и добавили 0,2 мл конц. серной кислоты, а также 0,05 г ингибитора—гидрохинона. Реакцию проводили в режиме умеренного кипения в течение 5 ч. Конец реакции определяли по количеству образующейся воды. Реакционную смесь нейтрализовали 20% раствором соды, промывали водой, бензольный слой сушили над сухим MgSO_4 , а затем отгоняли бензол в вакууме 20 мм. Остаток представляет собой олигомер.

Способ 2. В колбу с мешалкой и обратным холодильником поместили 10,15 г (0,05 моля) хлорангидрида фталевой кислоты, 2,2 г (0,025 моля) бутиленгликоля-1,4, 4,1 г (0,05 моля) винилэтинилкарбинола, 30 мл сухого, свободного от спирта хлороформа и 4 г (0,05 моля) пиридина.

Реакционную смесь кипятили 5 ч, затем промыли водой и сушили над $MgSO_4$. После перегонки хлороформа при 10—20 мм получено 9 г олигомера.

Термическую и иницированную полимеризацию олигомеров проводили в запаянных ампулах в инертной среде в присутствии ПБ или ДАК (0,1 вес. %).

Сополимеризацию олигоэфиров с виниловыми мономерами (соотношение виниловый мономер: олигоэфир = 95 : 5, количество перекиси бензоила 0,5 вес. %) проводили в инертной атмосфере при 80°.

**ՄԱՅՐԱՅԻՆ ՎԻՆԻԼԱՑԵՏԻԼԵՆԱՅԻՆ ԽՈՒՄԲ ՊԱՐՈՒՆԱԿՈՂ
ՊՈԼԻՄԵՐԻԶԱՅԻԱՅԻ ԸՆԴՈՒՆԱԿ ՕԼԻԳՈԷՍԹԵՐՆԵՐԻ
ՍԻՆԹԵԶԸ ԵՎ ՀԱՏԿՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԸ**

Ս. Դ. ԳՐԻԳՈՐՅԱՆ, Ա. Մ. ԱՐԶՈՒՄԱՆՅԱՆ, Հ. Ա. ՄԱՏԻՆՇՅԱՆ և Ս. Գ. ՄԱՑՅԱՆ

Սինթեզված է կոնդենսացիոն տեղմերիդացիայի մեթոդով օլիգոէսթերների շարք, որոնք օգտագործվում են որպես վինիլէթինիլկարբինոլի տեղազեն: Ապացուցված է, որ ստացված օլիգոէսթերները պոլիմերացվում են առաջացնելով եռակի պոլիզուգորդված սիստեմներ: Ուսումնասիրված են ստացված պոլիէսթերների մի քանի հատկությունները:

SYNTHESIS AND CERTAIN PROPERTIES OF POLYMERIZABLE OLIGOESTERS WITH TERMINAL VINYLACETYLENIC GROUPS

S. G. GRIGORIAN, A. M. ARZUMANIAN, A. A. MATNISHIAN
and S. G. MATSOYAN

Oligoesters have been synthesised by a condensational telomerization method using vinyl ethynyl carbinol as the telogen. It has been shown that oligoesters readily polymerize forming three-dimensional polyconjugated systems. Some properties of these polyesters have been investigated.

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. С. Г. Григорян, А. М. Арзуманян, А. А. Берлин, Л. А. Акопян, С. Г. Мацюян, Арм. хим. ж., 32, 906 (1979).
3. С. Г. Григорян, А. М. Арзуманян, А. А. Берлин, Л. А. Акопян, С. Г. Мацюян, Арм. хим. ж., 32, 911 (1979).
4. А. А. Матнишян, С. Г. Григорян, А. М. Арзуманян, С. Г. Мацюян, ДАН СССР, 257, 1384 (1981).
5. И. Н. Назаров, С. И. Завьялов, ЖОХ, 23, 1703 (1953).