

Z. JEDLIŃSKI, J. MAŚLIŃSKA-SOLICH

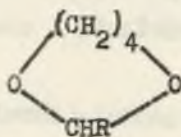
Katedra Technologii Polimerów

## POLIMERYZACJA KATIONOWA NIENASYCONYCH POCHODNYCH

## 1,3-DWUOKSACYKLOHEPTANU

Poprzednio przedstawiliśmy wyniki badań nad syntezą, budową i własnościami 5 i 6-pierścieniowych acetalu z nienasyconymi podstawnikami oraz nad polimeryzacją jonową tych związków [1]. [2].

W celu zbadania mechanizmu procesu polimeryzacji cyklicznych nienasyconych acetalu z uwzględnieniem wpływu wielkości pierścienia acetalowego i jego struktury na szybkość i mechanizm polimeryzacji otrzymaliśmy kilka modelowych acetalu o pierścieniu siedmioczłonowym. Synteza tych acetalu nie była dotychczas opisana. Nienasycone pochodne 1,3-dwuoksacykloheptanu (rys. 1) otrzymaliśmy poprzednio opisaną przez nas [3] metodą bezpośredniej syntezy z butandiolu 1,4 oraz odpowiedniego nienasyconego aldehydu wobec kwasu p-toluenosulfonowego jako katalizatora.



R

- I  $-\text{CH}=\text{CH}_2$
- II  $-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$
- III  $-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{CH}_3$

Przebieg syntezy wykazał, że acetale nienasycone o pierścieniu siedmioczłonowym są znacznie bardziej reaktywne niż odpowiednie acetale 5- i 6-członowe a kwas p-toluenosulfonowy będący katalizatorem procesu jest jednocześnie w tym przypadku katalizatorem procesu polimeryzacji.

W celu scharakteryzowania procesu polimeryzacji jonowej nowych monomerów przebadano wpływ niektórych parametrów i struktury acetalu na szybkość procesu, rodzaju katalizatora, rozpuszczalnika i temperatury. Aktywność monomerów maleje w szeregu

2-winylo-(I) > 2-izopropenylo-(II) > 2-propenylo-1,3-dwuoksacykloheptan - (III)

Z przebadanych katalizatorów kationowych najbardziej aktywnym jest chlurek cynowy oraz eterat trójfluorku boru.

Polimeryzacja pochodnych 1,3-dwuoksacykloheptanu wobec  $TiCl_4$  prowadzi do otrzymania produktów niskocząsteczkowych.

Szybkość polimeryzacji jest również zależna od polarnego charakteru rozpuszczalnika oraz od temperatury procesu.

Otrzymane polimery są substancjami stałymi barwy białej lub jasnożółtej rozpuszczalne w rozpuszczalnikach o charakterze polarnym.

Wyniki oznaczeń analitycznych oraz analizy absorpcyjnej w podczerwieni wskazują, że proces polimeryzacji kationowej pochodnych 1,3-dwuoksacykloheptanu ma charakter złożony i przebiega według kilku mechanizmów co uzależnione jest przede wszystkim od budowy monomerów jak również od warunków prowadzenia procesów.

W temperaturach wyższych  $0 - + 30^{\circ}C$  acetale akroleiny i metakroleiny polimeryzują głównie kosztem wiązań podwójnych oraz z przesunięciem jonu wodorowego, otwarciem pierścienia i utworzeniem struktur estrowych.

W zakresie temperatur niższych  $-5 + -78^{\circ}C$  acetale akroleiny i metakroleiny polimeryzują według mechanizmu podobnego jak acetal aldehydu krotonowego, przy czym główną rolę odgrywa otwarcie pierścienia w wyniku bezpośredniego ataku elektrofilowego na tlen.

## LITERATURA

- [1] Jedliński Z., Maślińska J.: J.Polym Sci P.A 6, 3182 (1968).
- [2] Jedliński Z., Łukaszczyk J.: Makromol Chem. 114, 226 (1968).
- [3] Jedliński Z., Maślińska J.: Roczn.Chem. 40 1079 (1966).

КАТИОННАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ НЕНАСЫЩЕННЫХ  
ПРОИЗВОДНЫХ 1,3-ДИОКСАЦИКЛОПЕНТАНАCATIONIC POLYMERIZATION OF UNSATURATED  
1,3-DIOXACYCLOHEPTANE DERIVATIVES