

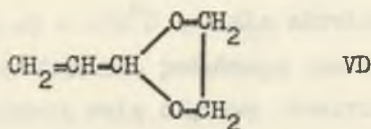
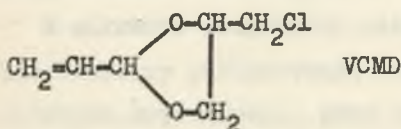
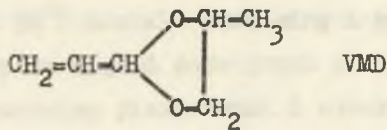
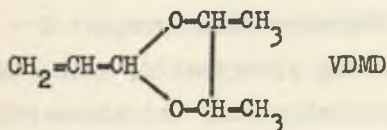
Z. JEDLIŃSKI, J. ŁUKASZCZYK

Katedra Technologii Polimerów

## POLIMERYZACJA KATIONOWA 2-WINYLO-1,3-DIOKSOLANU

## I JEGO POCHODNYCH

Polimeryzacja związków cyklicznych stanowi w ostatnich latach przedmiot znacznego zainteresowania. Do tej grupy monomerów należą również cykliczne acetale. Prowadzone do tej pory badania dotyczyły głównie acetalu nasyconych, których polimeryzacja zachodzi kosztem otwarcia pierścienia [1]. W przypadku acetalu nienasyconych wzrost makrocząsteczki może zachodzić nie tylko kosztem pierścienia, ale i podwójnego wiązania [2],[3]. W celu zbadania wpływu podstawników w acetalach nienasyconych aldehydów, otrzymano m.in. następujące związki: 2-winylo-4,5-dwumetylo-1,3-dioksolan (VDMD), 2-winylo-4-metylo-1,3-dioksolan (VMD), 2-winylo-4-chlorometyleno-1,3-dioksolan (VCMD) i 2-winylo-1,3-dioksolan (VD).



Acetale otrzymano metodą azeotropową Fishera [4]. Poddano je polimeryzacji wobec katalizatorów typu kwasów Lewisa. Otrzymano

oligomeryczne produkty oleiste lub półstałe, a w przypadku VD produkty częściowo usieciowane. Wyniki oznaczeń analitycznych i analizy absorbcyjnej w podczerwieni wskazują, że w procesie polimeryzacji niemieszanych acetalu, zależnie od ich budowy, występują trzy różne mechanizmy:

1. Atak kationu na podwójne wiązanie i polimeryzacja kosztem grupy winylowej z zachowaniem pierścienia.
2. Atak kationu na podwójne wiązanie, przesunięcie jonu wodorowego i otwarcie pierścienia z utworzeniem ugrupowania estrowego.
3. Atak kationu na tlen w pierścieniu, polimeryzacja kosztem rozerwania pierścienia z zachowaniem podwójnego wiązania.

Badane monomery wykazują różnice zarówno w wielkości konwersji, jak i przebiegu procesu. Polimeryzacja VDMD i VMD zachodzi w wyniku ataku na pierścień lub na podwójne wiązanie z udziałem każdego z przedstawionych mechanizmów. W produktach polimeryzacji VDMD stwierdzono stosunkowo najwyższą zawartość wiązań estrowych, co związane jest ze zjawiskiem przesunięcia jonu wodorowego. Proces wzrostu cząsteczki VCMD odbywa się głównie w wyniku ataku kationu na podwójne wiązanie. W przypadku VD brak podstawników w położeniu 4 i 5 ułatwia reakcję bezpośredniego otwarcia pierścienia. Tworzenie produktów usieciowanych wyjaśnić można równoległym atakiem elektroakceptora na podwójne wiązanie i tlen w pierścieniu. Podstawniki wpływają nie tylko na mechanizm, ale i na szybkość polimeryzacji. Wyliczone ze zmian konwersji w czasie szybkości polimeryzacji w chlorku etylenu wobec  $\text{BF}_3 \cdot \text{ET}_2\text{O}$  rosną w następujący sposób:  $\text{VDMD} < \text{VCMD} < \text{VMD}$ .

## LITERATURA

- [1] Okada M., Yamashita Y., Ischi Y.: Makromol.Chem., 80, 196, (1964).
- [2] Tada K., Saegusa T., Furukawa J.; Makromol.Chem., 95, 168, (1966)
- [3] Jedliński Z., Łukaszczyk J.: Makromol.Chem., 114, 226, (1968).
- [4] Fisher R.F., Smith C.W.: J.Org.Chem., 25, 319, (1960).

КАТИОННАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ 2-ВИНИЛ-1,3-ДИОКСОЛЕНА  
И ЕГО ПРОИЗВОДНЫХ

CATIONIC POLYMERIZATION OF 2-VINYL-1,3-DIOXOLANE  
AND ITS DERIVATIVES