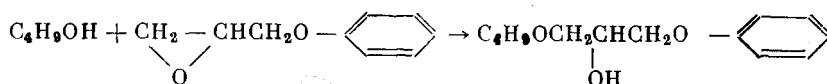


## ПОЛИМЕРЫ ГЛИЦИДНЫХ ЭФИРОВ

I. ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ПРОСТОГО ФЕНИЛГЛИЦИДНОГО ЭФИРА  
ПОД ДЕЙСТВИЕМ ЩЕЛОЧНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ  
И ИНИЦИИРУЮЩИХ ДОБАВОК*М. Ф. Сорокин, Л. Г. Шодэ*

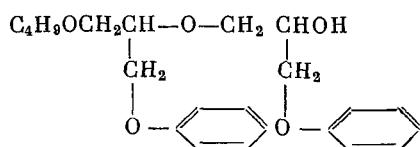
Полимеризация  $\alpha$ -окисных (эпоксидных) соединений представляет несомненный теоретический и практический интерес. Исследование этого вопроса может привести к получению новых типов полимеров, пригодных для различных целей, в том числе для использования в пластмассах и лаках. Полимеризация эпоксидных соединений еще недостаточно изучена. Основы этих процессов были заложены Штаудингером при изучении полимеризации окиси этилена [1]. Окись этилена полимеризуется в присутствии различных катализаторов, например щелочей и галогенидов металлов. Полимеры окиси этилена, которые являются или водорастворимыми маслоподобными веществами, или высокомолекулярными воско-подобными соединениями, находят пока еще сравнительно ограниченное применение. Для получения полимеров с различными свойствами представляют интерес замещенные окиси этилена, например окись пропилена [2—5]. Окись пропилена полимеризуется в присутствии щелочных катализаторов, а также различных галогенидов металлов. В присутствии некоторых катализаторов удалось получить [6] полимер окиси пропилена, содержащий значительную долю изотактического полимера. В литературе имеется сообщение о полимеризации простого арилглицидного эфира — фенилглицидного эфира [7]. При полимеризации в присутствии смеси изопропилата алюминия и хлористого цинка или триэтилалюминия были получены полимеры, содержащие кристаллическую (изотактическую) и аморфную фракции.

Целью данной работы являлось изучение процессов полимеризации фенилглицидного эфира в присутствии щелочных катализаторов, а также выделение и исследование получающихся полимеров. При этом изучалось как действие собственно щелочных катализаторов, так и их действие совместно с добавками, которые названы нами инициирующими веществами. Инициирующие вещества в присутствии щелочных катализаторов способствуют начальному разрыву эпоксидного кольца, как это можно показать на примере реакции фенилглицидного эфира с бутиловым спиртом:



Вторичная гидроксильная группа в молекуле образовавшегося бутилфенилового эфира глицерина может взаимодействовать с другой молекулой фенилглицидного эфира, вследствие чего возможно предположить дальнейшее образование полимерных цепей, содержащих на конце

гидроксильные группы, которые по своей структуре будут являться полимерами замещенной окиси этилена:



Возможность протекания таких реакций по месту вторичной гидроксильной группы, ведущих к образованию полимерных соединений, была нами показана [8].

В качестве инициирующих веществ в данной работе были использованы бутиловый спирт и фенол, щелочными катализаторами служили КОН,  $\text{C}_2\text{H}_5\text{ONa}$ ,  $\text{NaOH}$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ .

Фенилглицидный эфир синтезировали по методу Линдемана [9]. Бутиловый спирт и фенол использовали после их соответствующей очистки.

КОН и  $\text{NaOH}$  применяли химически чистые. Этилат натрия получали взаимодействием эквимолекулярных количеств этилового спирта с металлическим натрием в ксиоле.

Исследование кинетики реакции полимеризации фенилглицидного эфира проводили в блоке при 70, 80 и 90°. Применили следующие концентрации: катализатора — 0,1 и 0,05 моля/моль эфира, инициатора —

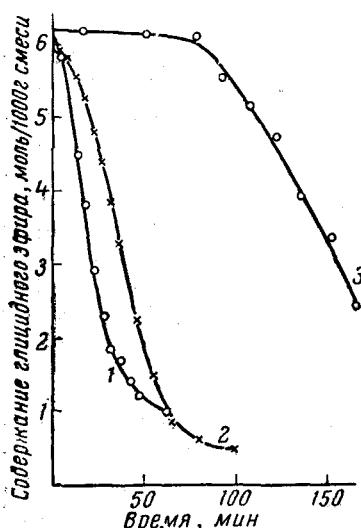


Рис. 1. Влияние типа катализатора на скорость реакции полимеризации фенилглицидного эфира при 90°. Инициатор —  $\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$  (0,1 моля/моль эфира). Катализатор (0,1 моля/моль эфира)

1 — КОН; 2 —  $\text{C}_2\text{H}_5\text{ONa}$ ; 3 —  $\text{NaOH}$

0,1; 0,05 и 0,01 моля/моль эфира. Контроль реакции полимеризации вели химическим путем, по изменению содержания глицидного эфира в реакционной смеси. Определение содержания глицидного эфира проводили при помощи раствора  $\text{HCl}$ -газа в серном эфире по методике Николетта и Поултера [10]. Константы скорости реакции были подсчитаны по уравнениям как 1-го так и 2-го порядков. Однако при расчетах было установлено, что константы скорости реакции, подсчитанные по первому и второму порядкам, в ходе реакции в определенной мере возрастают (особенно константы 2-го порядка), т. е. имеет место некоторое самоускорение реакции. Несмотря на то, что по уравнению первого порядка сходимость констант значительно лучше, чем по второму, все же наблюдается увеличение констант реакции. Очевидно, реакция имеет более сложную кинетическую закономерность, чем это можно предполагать по приведенным выше уравнениям, согласно которым реакция должна подчиняться уравнению катализируемой псевдомономолекулярной реакции, поскольку концентрацию вторичной гидроксильной группы, с которой реагируют молекулы фенилглицидного эфира, можно считать постоянной. Этот вопрос требует дополнительного изучения, вследствие чего данные о константах скорости реакции здесь не приводятся.

При проведении реакции полимеризации фенилглицидного эфира с указанными катализаторами было установлено, что наиболее сильное катализитическое действие на реакцию полимеризации оказывает КОН; этилат

натрия также значительно ускоряет реакцию. Гораздо слабее первых двух катализаторов в изучавшихся нами условиях оказался  $\text{NaOH}$ . При использовании в качестве катализатора  $\text{NaOH}$  наблюдается значительный индукционный период — реакция полимеризации начинается только через некоторое время.  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  как катализатор в исследованных нами условиях оказался неактивным. Пример влияния типа катализатора на скорость реакции полимеризации показан на рис. 1.

Скорость реакции полимеризации прямо пропорциональна концентрации катализатора (рис. 2, а).

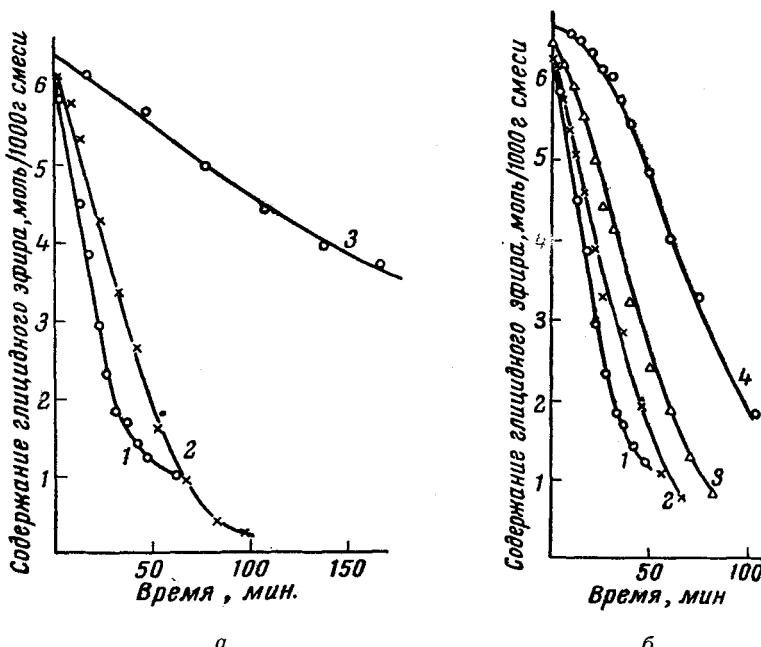


Рис. 2. Влияние количества катализатора (а) и инициатора (б) на скорость реакции полимеризации фенилглицидного эфира при  $90^\circ$ . Катализатор —  $\text{KOH}$ , инициатор —  $\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$  (0,1 моль/моль эфира).  
а — концентрация катализатора (0,1 моль/моль эфира): 1 — 0,1; 2 — 0,05; 3 — 0,01  
б — концентрация инициатора (0,1 моль/моль эфира): 1 — 0,1; 2 — 0,05; 3 — 0,01; 4 — 0,00

Однако в отсутствие инициатора реакция полимеризации протекает значительно медленнее, чем при добавлении инициирующих веществ. Это видно при сравнении кривых на рис. 2, б и данных, помещенных в табл. 1. Время половинного превращения, в течение которого концентрация фенилглицидного эфира в реакционной смеси становилась вдвое меньше исходной, определяли графически.

Данные табл. 1 показывают также, что ускоряющее действие обоих инициаторов (бутилового спирта и фенола) примерно одинаково, причем скорость реакции прямо пропорциональна количеству инициатора.

Опыты, проведенные при  $70$ ,  $80$  и  $90^\circ$ , дали возможность проследить влияние температуры на скорость реакции полимеризации фенилглицидного эфира. Пример такой зависимости приведен на рис. 3.

Необходимо отметить, что при сравнении времени половинного превращения было установлено непостоянство условного «температурного коэффициента» реакции (вычисленного по отношению периодов половинного превращения) при различных температурах. Так, например, при увеличении температуры от  $70$  до  $80^\circ$  скорость реакции полимеризации фенилглицидного эфира с инициатором  $\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$  возрастает в  $1,8$ — $2,3$

раза; при возрастании температуры от 80 до 90° — в 2,3—2,7 раза. Подобные же колебания отмечаются и при использовании фенола в качестве инициатора.

В результате проведенных опытов был получен ряд полимеров. Для выделения и анализа полученных полимеров на основании данных, полученных в опытах по кинетике, были проведены синтезы полимеров в тех же условиях. Приводим результаты исследования полимеров, полученных

при 90°. По внешнему виду полученные продукты представляют собой очень густые смолы, легко размягчающиеся при нагревании. В чистом виде полимеры выделяли следующим образом. Реакционную смесь, не содержащую свободного фенилглицидного эфира (реакцию доводили до полного израсходования глицидных групп в реакционной смеси), обрабатывали ацетоном (при комнатной температуре), в котором она частично растворялась, и раствор нейтрализовали (по фенолфталеину). Нерас-

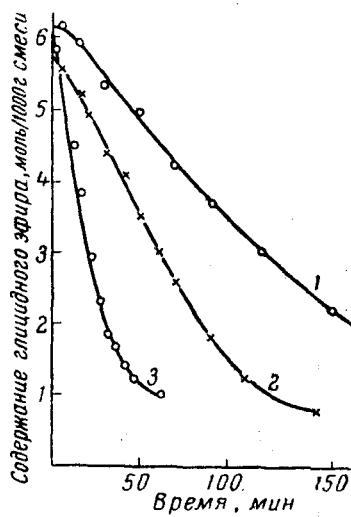


Рис. 3. Влияние температуры на скорость реакции полимеризации фенилглицидного эфира. Катализатор — KOH (0,1 моля/моль эфира), инициатор — C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>OH (0,1 моля/моль эфира)

1 — 70; 2 — 80; 3 — 90°

творившуюся часть полимера (фракция I) и выпавший NaCl отфильтровывали, промывали ацетоном и обрабатывали метиловым спиртом и разбавленной соляной кислотой для удаления остатков катализатора и KCl (или NaCl). В чистом виде фракцию I получали перекристаллизацией из диоксана. По внешнему виду фракция I полимера представляет собой белый кристаллический порошок с т. пл. 100—130°; выход от 3 до 17% (на исходный полимер). Фракция I растворяется только при нагревании (но не на холода) в бензole, дихлорэтане, хлороформе, диоксане, пиридине и в мономере — фенилглицидном эфире. В ксиоле и этилацетате фракция I растворяется при нагревании, но вновь выпадает на холода. Растворившуюся в ацетоне часть полимера (фракция II) выделяли из раствора выпариванием и последующей сушкой в вакууме. Выход этой фракции полимера был от 70 до 93%. По внешнему виду фракция II представляет собой густую прозрачную смолу от светло-желтого до коричневого цвета.

Для определения среднего молекулярного веса полученных полимеров были определены (по Верлею-Белсингу) концевые гидроксильные группы в молекуле полимера (фракция II). Определение содержания гидроксильных групп во фракции I полимера не было сделано из-за небольшого выхода этой фракции.

Таблица 1  
Сравнение скоростей реакций полимеризации фенилглицидного эфира в различных условиях при 90°

Количество катализатора (KOH), моль/1000 г смеси	Количество инициатора, моль/1000 г смеси	Время половинного превращения, минуты	
		инициатор C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> OH	инициатор C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> OH
0,1	0,1	22	23
0,1	0,05	31	30
0,1	0,01	50	57
0,05	0,1	37	42
0,05	0,05	65	53
0,05	0,01	80	88
0,1	Без инициатора	70	70
0,05	То же	105	105

Таблица 2

## Свойства полученных полимеров

Условия получения полимера		Франция I			Франция II	
катализатор моль моль эфира	инициатор, моль моль эфира	выход, %	интервал темпера- тур плав- ления, °C	выход, %	количество гидрок- сильных групп, %	молекулярный вес (округленно), подсчитанный по концевым гидрок- сильным группам
KOH (0,1) (0,1) (0,1) (0,1) (0,05) (0,05) (0,05) (0,05) (0,05) (0,01)	Бутанол (0,1) (0,05) (0,01) (0,00) (0,1) (0,05) (0,01) (0,00) (0,1)	4,5	119—130	82,1	1,4	1200
		6,5	119—128	86	1,2	1400
		13	108—111	80,3	0,460	3700
		14	100—110	74,7	0,905	1900
		8,7	109—119	83,4	1,08	1600
		110—122	82,2	1,1	1600	
		13,9	98—109	80,5	0,582	2900
		11,5	98—107	84,5	0,659	2600
		2,95	119—131	91,0	1,49	1100
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ONa (0,1) (0,1) (0,1) (0,1) (0,05) (0,05) (0,05) (0,05) (0,05) (0,05)	Бутанол (0,1) (0,05) (0,01) (0,00) (0,1) (0,05) (0,05) (0,01) (0,00)	6,8	119—126	91,3	1,13	1500
		4,53	119—129	86,8	1,53	1100
		3,1	118—128	93	1,38	1300
		4,73	119—122	81,7	1,3	1300
		3,57	117—128	91,5	1,5	1100
		6,3	111—124	87,4	1,05	1600
		7,53	115—128	90,5	1,04	1600
		11,4	115—123	87,6	0,784	2200
H (0,1) (0,1) (0,4) (0,1) (0,05) (0,05) (0,05) (0,05) (0,05) (0,01)	Бутанол (0,1) (0,05) (0,01) (0,00) (0,1) (0,05) (0,05) (0,01) (0,00) (0,1)	3,0	114—129	93,2	1,33	1300
		9,1	120—129	82,5	1,12	1400
		14,25	98—109	70,0	0,814	2100
		13,2	98—110	73,1	0,619	2800
		9,3	98—106	86,3	1,38	1300
		8,82	106—118	82,2	1,255	1300
		6,78	105—117	82,3	1,07	1600
		14,9	99—110	80,7	0,607	2800
		4,14	120—130	88,1	1,32	1300
KOH (0,1) (0,1) (0,1) (0,05) (0,05) (0,05)	Фенол (0,1) (0,05) (0,01) (0,1) (0,05) (0,01)	13,9	118—129	85,2	1,35	1300
		16,5	112—125	82,5	0,64	2600
		13,7	108—117	72,8	0,48	3600
		9,92	109—120	84,5	1,14	1500
		11,7	117—129	81,8	0,76	2300
		15,3	116—126	73,7	0,65	2600
NaOH (0,1) (0,1) (0,1) (0,05) (0,05) (0,05)	Фенол (0,1) (0,05) (0,01) (0,1) (0,05) (0,01)	8,25	113—120	84,5	1,67	4000
		12,5	109—124	77,5	1,09	1600
		12,8	111—118	78,5	0,74	2300
		9,1	111—122	87,5	1,48	1100
		13,4	116—123	72,5	0,95	1800
		11,6	108—120	77,5	0,965	1800

В табл. 2 приведены данные об основных свойствах I и II фракций полимеров. Полимеры имеют молекулярные веса в пределах 1000—3700, что отвечает коэффициентам полимеризации (считая за элементарное звено фенилглицидный эфир), равным примерно от 7 до 25. Интересно отметить, что молекулярный вес полимера увеличивается с уменьшением количества инициатора. Это позволяет предположить, что молекулы инициирующего вещества являются своеобразными активными центрами, в которых начинается рост полимерной цепи вследствие совершившегося акта разрыва  $\alpha$ -окисного цикла при его реакции с гидроксильной группой инициатора.

## Выводы

В работе предложен новый метод получения полимеров фенилглицидного эфира с применением щелочных катализаторов (KOH, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>ONa,

$\text{NaOH}$ ) и добавок инициирующих веществ, способствующих размыканию  $\alpha$ -окисного цикла. Показано, что скорость полимеризации фенилглицидного эфира зависит от типа и количества катализатора и количества инициирующего вещества, а также от температуры реакции.

Был выделен, разделен на фракции и проанализирован ряд полимеров фенилглицидного эфира. Фракция I — кристаллическая, с т. пл. 98—130°, составляет 3—14% от общей массы полимера. Фракция II, представляющая собой вязкую смолу, имеет молекулярный вес 1000—3700, в зависимости от условий реакции, и составляет 70—93% от общего веса полимера.

Предложенный метод полимеризации может иметь общее значение для получения полимеров из  $\alpha$ -окисей.

Московский химико-технологический  
институт им. Д. И. Менделеева

Поступила в редакцию  
9 VII 1959

#### ЛИТЕРАТУРА

1. H. Staudinger, H. Lohmann, Liebigs Ann., 505, 41, 1933.
2. P. A. Levene, A. Walti, J. Biol. Chem., 73, 263, 1927; 75, 325, 1927.
3. Ch. Price, M. Osgan, R. R. Hughes, C. Shambelan, J. Amer. Chem. Soc., 78, 690, 1956.
4. L. E. Pierre, Ch. Price, J. Amer. Chem. Soc., 78, 3432, 1956.
5. Ch. Price, M. Osgan, J. Amer. Chem. Soc., 78, 4787, 1956.
6. M. Osgan, Ch. Price, Доклад на симпозиуме, 1958 г. в Ноттингеме (см. сборник «Химия и технология полимеров», 1959, 91).
7. A. Onshay, Ch. Price, там же, стр. 94.
8. М. Ф. Сорокин, А. М. Лагузина, Научные доклады высшей школы, Химия и химическая технология, 1958, 110—114.
9. T. Lindemann, Ber., 24, 2145, 1891.
10. B. N. Nicolet, T. C. Poulter, J. Amer. Chem. Soc., 52, 1186, 1930; D. Swern, Analytical Chem., 19, 414, 1947.

#### POLYMERIZATION OF GLYCIDE ETHERS

##### I. POLYMERIZATION OF PHENYLGLYCIDE ETHER UNDER THE ACTION OF ALKALINE CATALYSTS AND INITIATING AGENTS

*M. F. Sorokin, L. G. Shode*

##### S u m m a r y

In the work a new method has been proposed for the formation of phenylglycide ether polymers, using alkaline catalysts ( $\text{KOH}$ ,  $\text{C}_2\text{H}_5\text{ONa}$ ,  $\text{NaOH}$ ) and additions of initiating substances capable of opening up the oxide ring. The polymerization rate has been shown to be dependent upon the type and quantity of catalyst and upon the amount of initiator, as well as upon the reaction temperature.

A number of the polymers was isolated, fractionated and analyzed. Fraction I, crystalline with a melting temperature 98—130°, constituted 3—14% of the over-all mass of the polymer. Fraction II, a viscous resin, depending upon the reaction conditions has a molecular weight 1000—3700 and constituted 70—93% of the over-all polymer weight.

The method of polymerization suggested may be of general significance for the synthesis of polymers from oxides.