

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том I

СОЕДИНЕНИЯ

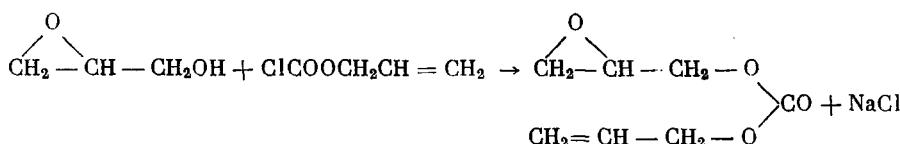
№ 7

1959

СИНТЕЗ, ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ И АДГЕЗИОННЫЕ СВОЙСТВА
СОПОЛИМЕРОВ НЕПРЕДЕЛЬНЫХ ЭФИРОВ ГЛИЦИДОЛА*А. А. Берлин, Г. Л. Попова, Т. А. Макарова*

Соединения, содержащие в молекуле наряду с трехчленным этиленоксидным циклом двойные связи, представляют большой теоретический и практический интерес, так как они открывают возможность как радикальной, так и ионной ступенчатой полимеризации с получением практически неограниченного числа способных к дальнейшим химическим превращениям полимерных веществ [1].

Нами синтезированы непредельные эфиры глицидола: аллилглицидилкарбонат, глицидилметакрилат, глицидилакрилат, аллилглициловый эфир. Глицидилакрилаты получены взаимодействием эпихлоргидрина с метакрилатом или акрилатом натрия в присутствии сухого ацетата натрия или едкого натра при 115—120° и интенсивном непрерывном перемешивании в течение 16—18 часов [2, 3]. Аллилглицидилкарбонат получали взаимодействием глицидола с аллилхлорформиатом в присутствии ацетата натрия при —5—0° и непрерывном интенсивном 2—3-часовом перемешивании.



Выход эфиров был равен 40—50% от теоретического. Основные физико-химические характеристики этих соединений приведены в табл. 1.

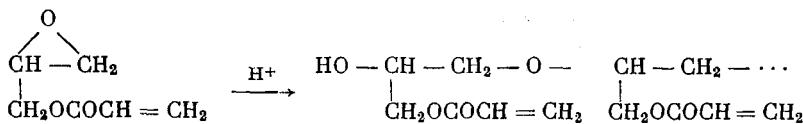
Таблица 1

Основные физико-химические характеристики непредельных
эфиров глицидола

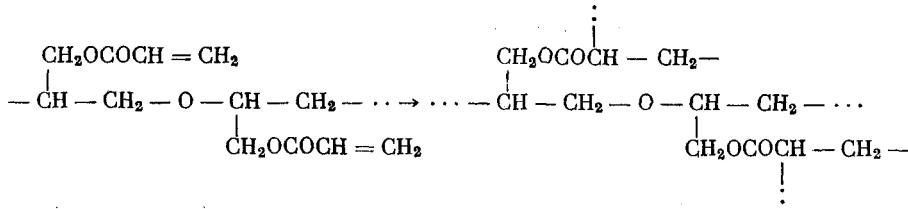
Соединение	Т. кип., °C (м.m)	Уд. вес при 20°, g/cm ³	n_D^{20}	MRD		Эпоксидное число	
				найдено	вычис- лено	найдено	вычис- лено
Глицидилакрилат	62—65 (2)	1,1109	1,449	30,08	29,60	34,8	35,8
Глицидилметакрилат	77—78 (2)	1,0776	1,4505	35,600	35,600	48,7	52,0
Аллилглицидил- карбонат	52—53 (10)	1,1030	1,4250	36,516	36,833	30,5	33,0

Исследование полимеризации полученных соединений показало, что в присутствии 0,1—0,01% минеральных кислот (серная и соляная кислоты) или 3—5% оснований (триэтилентетрамин) при $t \leqslant 15—20^\circ$ полимер образуется вследствие размыкания этиленоксидного кольца непредельно-

го эпоксисоединения. В этом случае возникают вязкие продукты, содержащие двойные связи в боковых цепях:



В присутствии 0,1%—0,5% перекиси бензоила и нагревании при 40—50° наблюдается быстрое превращение жидких продуктов в твердые стеклообразные полимеры, причем почти полностью исчезают двойные связи:



Жидкие полимеры, полученные ионной полимеризацией аллилглицидилкарбоната и простого аллилглицидилового эфира в принятых условиях эксперимента в присутствии перекиси бензоила не отверждались из-за боковых аллильных групп, обладающих малой реакционной способностью. Превращение этих продуктов в твердые полимеры возможно только в тонком слое в присутствии сиккативов.

Двойные связи в непредельных глицидиловых эфирах открывают возможности получения различных сополимеров, содержащих заданное количество боковых этиленоксидных циклов. Нами была проведена сополимеризация бутилметакрилата с глицидилметакрилатом в бензole при 70°, в присутствии 1—1,5% перекиси бензоила. Выход сополимера достигал 90—92%. Все сополимеры растворимы в ацетоне, ароматических углеводородах и других растворителях.

Таблица 2
Сополимеры глицидилметакрилата с бутилметакрилатом

Содержание мономеров в исходной смеси, вес. %		Способ сополимеризации	Эпоксидное число перекисленного сополимера	
бутилметакрилат (БМА)	глицидилметакрилат (ГМА)		найдено	вычислено
95	5	в блоке 50%-ный раствор в бензole	2,10	2,27
95	5	то же	2,10	2,40
80	20	то же	8,37	5,97

Для выяснения влияния боковых этиленоксидных групп на адгезию сополимеров к полярным поверхностям были получены лаковые пленки на оксидированном дюралюмине. Часть образцов высушивали при 20° в течение суток, часть — два часа при 80°. Полученные покрытия обладали блеском, эластичностью и твердостью. Адгезию определяли на приборе Снедзе [4], выражая ее величиной нагрузки (в граммах), необходимой для снятия пленки с металлической поверхности (табл. 3).

Результаты подтвердили основные положения химической теории адгезии. Действительно, наличие в полимере даже малого количества кар-

Таблица 3

**Сравнение адгезии полибутилметакрилата и его сополимеров
с метакриловой кислотой и глицидилметакрилатом
(толщина лаковой пленки во всех опытах 50—80 μ)**

Тип полимера	Отвердитель	Характеристика адгезии, $\text{g}/\text{см}$
Полибутилметакрилат (эмulsionный)	—	405
Сополимер бутилметакрилата (95 вес. %) и метакриловой кислоты (5 вес. %)	—	300—420
Сополимер бутилметакрилата (95 вес. %) и глицидилметакрилата (5 вес. %)	—	680
Сополимер бутилметакрилата (95 вес. %) и глицидилметакрилата (5 вес. %)	—	550—850
То же	Бензидин	475
		400—550
		933 ¹
		900—1000

¹ Пленку снимали вместе с оксидным слоем.

боксильных групп значительно увеличивает адгезию пленки к полярной поверхности, по-видимому, вследствие образования водородных связей между карбоксильными группами сополимера и $\text{HO}-\text{Al}^{\text{III}}-\text{группами}$ оксидной пленки металла. Этиленоксидная группа может очень сильно повышать адгезию полимера к металлу лишь в условиях, благоприятствующих раскрытию этиленоксидного кольца (нагревание, добавка веществ, содержащих подвижные Н-атомы, например бензидина). В этом случае, по-видимому, возникают химические связи между оксидной пленкой металла и эпоксидными группами сополимера.

Экспериментальная часть

А л ли л глицидилкарбонат. В трехгорлую колбу, снабженную мешалкой, обратным холодильником с хлоркальциевой трубкой и термометром, загружали 1,1 моль глицидола и 1 моль аллилхлорформиата. Смесь охлаждали до -5° , после чего при перемешивании вносили 1 моль уксуснокислого натрия, так, чтобы температура реакционной смеси не превышала 0° . По окончании прибавления CH_3COONa реакционную смесь два часа перемешивали при $0-5^\circ$, отфильтровывали выпавший NaCl , фильтрат промывали холодной водой, сушили прокаленным сернокислым натрием и перегоняли в вакууме; т. кип. $52-53^\circ/10 \text{ mm}$. Выход глицидилаллилкарбоната 40—45 % от теоретического.

Глицидилметакрилат. В колбу прибора, описанного выше, загружали 2 моля эпихлоргидрина, прибавляли сухой щелочи до $\text{pH } 9-10$ и при непрерывном перемешивании вносили 1 моль метакриловокислого натрия в течение 5—6 час. при температуре реакционной среды $115-120^\circ$. По окончании прибавления соли реакционную смесь нагревали 12 час. при 120° и интенсивном непрерывном перемешивании, затем фильтровали, фильтрат тщательно промывали холодной водой для удаления следов метакриловокислого натрия, сушили сернокислым натрием и перегоняли в вакууме в присутствии восстановленной меди в токе воздуха, осущестившего фосфористым ангидридом. Выход глицидилметакрилата с т. кип. $77-78^\circ/2 \text{ mm}$ составлял 45—50 % от теоретического.

Глицидилакрилат. В колбу описанного прибора помещали 4 моля эпихлоргидрина, прибавляли сухой щелочи до $\text{pH } 9-10$ и при непрерывном перемешивании в течение 8—10 часов при температуре реакционной массы $110-115^\circ$ вносили 1 моль акриловокислого калия. По окончании прибавления соли выдерживали 10—12 час. при 120° , не пре-

кращая перемешивать. Смесь фильтровали, фильтрат тщательно отмывали водой от щелочи и акриловокислого калия, сушили сернокислым натрием и перегоняли в вакууме. Выход глицидилакрилата с т. кип. 62—65°/5 мм составлял 40—45% от теоретического.

Выводы

1. Впервые синтезирован и идентифицирован смешанный аллилглицидиловый эфир угольной кислоты и уточнены условия синтеза и основные свойства глицидиловых эфиров акриловой и метакриловой кислот.

2. Исследована ионная полимеризация непредельных сложных эфиров глицидола в присутствии минеральных кислот и органических оснований и показано, что в этом случае полимер образуется главным образом за счет размыкания эпоксидного кольца мономера.

3. Возникающие при ионной полимеризации глицидилакрилатов маслообразные полимеры способны в присутствии 0,1—0,5% перекиси бензоила при 40—50° превращаться в стеклообразные трехмерные полимеры. Трехмерная полимеризация вязко-жидких непредельных полимеров аллилглицидилкарбоната не инициируется перекисью бензоила, а протекает в тонком слое в присутствии сиккативов или их смесей с перекисью бензоила.

4. Получены сополимеры бутилметакрилата с метакриловой кислотой и глицидилметакрилатом, содержащие боковые карбоксильные и эпоксидные группы, и показано резкое повышение адгезии к металлическим поверхностям карбоксилсодержащих сополимеров и особенно сополимеров, содержащих 2—2,5% пропиленоксидных групп в присутствии слабых оснований (например бензидина).

Всесоюзный научно-исследовательский
институт авиационных материалов

Поступила в редакцию
29 IX 1958

ЛИТЕРАТУРА

1. А. А. Берлин, Успехи химии, 23, 979, 1954. Сб. Успехи химии и технологии полимеров, вып. 1. Госхимиздат, 1955, стр. 63.
2. G. L. Doug, Am. pat. 2524432; Chem. Abstrs, 46, 588, 1952.
3. E. K. Ellingboe, Am. pat. 2589237; Chem. Abstrs, 46, 588, 1952.
4. А. Я. Дринберг, Химия и технология синтетических смелообразующих. Госхимиздат, М., 1948.

SYNTHESIS, POLYMERIZATION AND ADHESIVE PROPERTIES OF COPOLYMERS OF UNSATURATED GLYCIDOL ESTERS

A. A. Berlin, G. L. Popova, T. A. Makarova

Summary

Glycidyl methacrylate (I), glycidyl acrylate (II), allylglycidyl carbonate (III) and allylglycidyl ether (IV) have been synthesized and investigated. It has been shown that in the presence of mineral acids and alkalis polymerization takes place owing to rupture of the ethylene oxide ring, viscous liquid polymers containing double bonds in the side chains being formed. In contrast to IV polymers I—III were shown to convert to tri-dimensional, vitreous products in the presence of benzoyl peroxide. Copolymers of I and butylmethacrylate have been obtained. Coatings on the basis of such copolymers were shown to possess considerable elasticity and strong adhesion to metallic surfaces.