

УДК 541.64

КАТИОННАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ГЛИЦИДНЫХ ЭФИРОВ

М. Лидаржик, С. Старты, Й. Млезива

Технологические свойства эпоксидных смол в значительной мере зависят от способа отверждения, т. е. от способа, которым прореагирует функциональная группа, главным образом, эпоксидная. Чаще всего применяется отверждение путем взаимодействия эпоксидной группы с веществами, содержащими активный водород, как, например, с аминами, карбоновыми кислотами, фенолами, алкоголями. Постоянно изыскиваются новые пути к получению отверженных продуктов с лучшими свойствами. Одним из таких путей является полимеризация эпоксидной группы. Подробный обзор существующего положения в области полимеризации эпоксидов приведен в предыдущей работе [1].

Целью этой работы является изучение катионной полимеризации глицидных эфиров и применение полученных результатов к техническим смолам с целью изыскания таких инициирующих систем, которые дали бы возможность полимеризовать эпоксидные смолы при обычной температуре и за короткое время.

Экспериментальная часть

Методика измерения. Для изучения полимеризации был взят трижды ректифицированный фенилглицидный эфир (ФГЭ) с содержанием эпоксигрупп (по пиридин-гидрохлоридному методу) 99,45% и хлора 0,097%; n_D^{20} 1,5306. О течении полимеризации судили по результатам измерения коэффициента преломления, по уменьшению содержания эпоксигрупп, дилатометрическим путем и по изменению вязкости. Вязкость определяли на реовискозиметре Гепплера или на микропластометре Гепплера (вязкости выше одного миллиона *сугаз*). Некоторые измерения проводили в растворе в органических растворителях в вискозиметре Оствальда. Контракцию измеряли в дилатометре Шульца — Харборта [2]; проводимость комплекса катализатора была измерена с помощью специальной платиновой измерительной четырехцилиндровой ячейки с константой 0,004865. Электрод и оборудование были изготовлены на основании материалов исследовательского института макромолекулярной химии в Бране [5,6]. На этом оборудовании можно измерять проводимость порядка $10^{-9} \text{ ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$. При выборе подходящего растворителя для полимеризации в присутствии SbCl_5 мы исходили, во-первых, из литературных данных [7,8] и, во-вторых, мы старались провести испытания растворителей с разной диэлектрической постоянной. Растворы приготавливали, насколько это позволяла точка замерзания растворителя, при -50° , за исключением диоксана, который имеет сравнительно высокую точку плавления.

При всех опытах по полимеризации соблюдалось соотношение 0,005 моля SbCl_5 на один моль ФГЭ. Катализатор применяли в виде 10%-ного раствора, полимеризацию проводили при 20° и вязкость измеряли через 56 час. В случае применения комплексов BF_3 фтористый бор поглощали соответствующим растворителем, охлаждением до 0° .

При приготовлении гидрата фтористого бора в тетрагидрофуране поступали следующим образом: или фтористый бор поглощали водой или воду прибавляли к эфиру BF_3 , после чего эфир отгоняли в вакууме.

Результаты и их обсуждение

В начале работы была проведена ориентировочная полимеризация ФГЭ. Были испытаны в качестве катализаторов сульфокислоты, как, например, *n*-толуолсульфокислота (в форме моногидрата), *n*-толуолсульфиновая кислота, *m*-бензолдисульфокислота, 2-фенолсульфокислота, β -нафталинсульфокислота, метионовая кислота. Были испытаны галогениды металлов, как, например, хлористый алюминий, хлорное железо, пятихлористая сурьма, четыреххлористый титан, хлорное олово, а также фтористый бор, хлорная кислота и трихлоруксусная кислота. Сульфокислоты при 20° не дали даже при концентрации 10 вес. % (от глицерина) положительных результатов. Полимеризация, в противоположность литературным данным [3, 4], не проходила в достаточной мере и в случае ФГЭ, и в случае технических низкомолекулярных эпоксидных смол. Из галогенидов металлов самые хорошие результаты дала пятихлористая сурьма. Несколько хуже проходила полимеризация хлорным оловом и хлористым титаном, далее идут хлористый алюминий и хлорное железо. Очень успешно проходит полимеризация фтористым бором и хлорной кислотой (в виде 60%-ного водного раствора). Опыты с трихлоруксусной кислотой не были успешны. Из упомянутых выше катализаторов для дальнейших, более детальных испытаний, мы выбрали два, а именно, пятихлористую сурьму и фтористый бор.

Полимеризация пятихлористой сурьмы. Самые лучшие результаты дал раствор в α, γ -дихлоргидрине глицерина (вернее раствор комплекса α, γ -дихлоргидрина глицерина и $SbCl_5$), при применении которого вязкость продукта получалась самая высокая (1 932 000 *cпуз*). За ним шел триэтиленгликоль (542 400 *cпуз*), четыреххлористый углерод (520 000 *cпуз*), 1,4-бутиленгликоль (244 800 *cпуз*), этиленгликоль (237 600 *cпуз*). Небыло обнаружено зависимости между диэлектрической константой растворителя и изменением вязкости. Хотя на результаты определения вязкости оказывала влияние природа растворителя и хотя эти результаты дают представление о суммарном влиянии конверсии и молекулярного веса полимера, для ориентировочной оценки пригодности катализаторов они достаточны. Дальнейшие опыты были проведены с пятихлористой сурьмой в триэтиленгликоле и α, γ -дихлоргидрине глицерина.

Таблица 1
Влияние температуры на полимеризацию ФГЭ пятихлористой сурьмой
(0,0025 моля $SbCl_5$ в триэтиленгликоле (10%-ный раствор) на 1 моль ФГЭ)

0°		20°		50°	
Время, часы	n_D^{20}	Время, часы	n_D^{20}	Время, часы	n_D^{20}
3,40	1,5310	3,40	1,5472	4,30	1,5404
4,55	1,5349	6,10	1,5485	6,15	1,5418
23,10	1,5650	23,40	1,5563	24,30	1,5604
48,00	1,5660	48,00	1,5620	48,00	1,5650
94,00	1,5680 *	124,00	1,5658 **	96,30	1,5663 ***

* Вязкость 7 982 500 *cпуз*. ** Вязкость 1 240 000 *cпуз*. *** Вязкость 5 350 000 *cпуз*.

Результаты полимеризации ФГЭ с помощью пятихлористой сурьмы в триэтиленгликоле (10%-ный раствор) показаны на рис. 1. Самая высокая конверсия была достигнута при применении самых низких концентраций катализатора, а именно — 0,0025 моля $SbCl_5$ на один моль ФГЭ. Подобным же образом исследовалось влияние температуры реакции. Результаты исследования при 0, 20 и 50° приведены в табл. 1.

Изменение конверсии, выражаемое в изменении коэффициента преломления при 0° , более медленное, чем при повышенных температурах, но вязкость полимера выше. Разница между коэффициентами преломления при 20 и 50° почти нет; различие наблюдается только в вязкости полученных продуктов. Увеличение продолжительности опытов при 20° до 264 час. практически не изменяет результата, полученного через 124 часа.

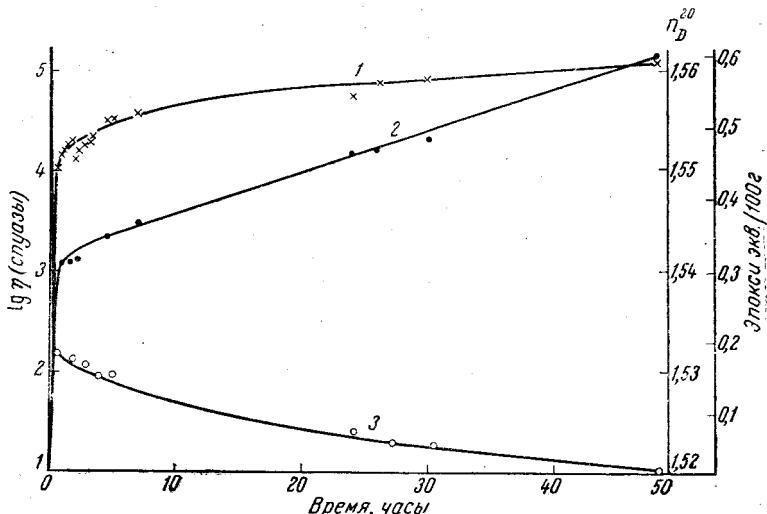


Рис. 1. Полимеризация фенилглицидного эфира пятихлористой сурьмой (10%-ный раствор в тригликоле) при 20° .

Концентрация катализатора 0,05 моля/1 моль ФГЭ. 1 — коэффициент преломления, 2 — логарифм вязкости в спузазах, 3 — содержание эпоксигрупп

При более высокой концентрации $SbCl_5$ в триэтиленгликоле (30%-ный раствор) реакция полимеризации идет медленнее, но за более длительное время может быть получен более высокий коэффициент преломления (через 264 часа n_D^{20} 1,5705, в противоположность 1,5669 при применении 10%-ного раствора). Подобным же образом исследовали влияние концентрации раствора $SbCl_5$ в дихлоргидрине глицерина на ход полимеризации. На 1 моль ФГЭ было взято 0,00125 моля $SbCl_5$; полимеризацию проводили при 20° . Было найдено, что быстрее всего полимеризация проходит при самой низкой концентрации катализатора, т. е. при применении 10%-ного раствора.

При полимеризации в присутствии разных количеств катализатора в виде 10%-ного раствора в α , γ -дихлоргидрине глицерина при применении 0,00125 моля $SbCl_5$ на 1 моль ФГЭ, были достигнуты лучшие результаты, чем при применении 0,0025 моля. Через 266 час. вязкость достигла 48 050 000 спузаз при 20° и n_D^{20} 1,5711 по сравнению с 20 305 000 спузаз и n_D^{20} 1,5695 при большем количестве катализатора. Продукт еще содержал эпоксигруппы. Полимеризация проходит более успешно, чем при применении триэтиленгликоля, что согласуется с ориентировочными испытаниями влияния разных растворителей на ход полимеризации.

Далее мы попытались найти зависимость между свойствами комплексных катализаторов и их полимеризационной активностью.

Как уже было упомянуто выше, не было обнаружено зависимости между активностью катализатора и диэлектрической постоянной. Лучшие результаты были получены при измерении проводимости комплексов. Титрование при измерении проводимости катализаторов проводили в аниsole, а в некоторых случаях — в эфире; положение осложнялось тем, что эти растворители также образуют комплекс с катализатором. Казалось, что это может служить возражением против их применения, но имен-

но это обстоятельство приближает опыт к условиям работы с глицидными эфирами, которые благодаря наличию эфирного кислорода образуют с катализатором комплекс. Это подтвердилось при опытах с триэтилалюминием. Полимеризация глицидных эфиров триэтилалюминием при 20° практически не идет. По всей вероятности, образуется комплекс с глицидным эфиром, который достаточно стабилен. При 100° полимеризация уже име-

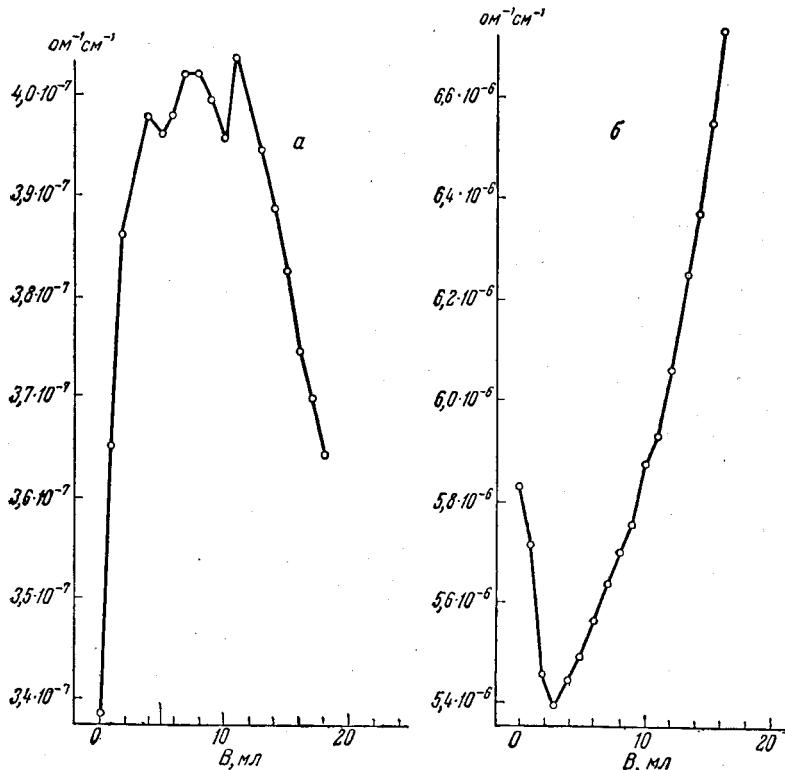


Рис. 2. Изменение проводимости раствора пятихлористой сурьмы:
— в аниsole при равномерном прибавлении дихлоргидрина (B); б—в метиленхлориде при -78° . Концентрации пятихлористой сурьмы 0,025 моль/л и дихлоргидрина 0,125 моль/л

ет место. В противоположность этому, эпихлоргидрин, который не содержит эфирного кислорода, полимеризуется триэтилалюминием очень бурно. Однако в присутствии частично гидролизованного комплекса триэтилалюминия с диэтиловым эфиром глицидные эфиры полимеризуются. Эти выводы подтверждаются результатами измерения проводимости пятихлористой сурьмы в первом случае в аниsole, во втором — в хлористом метилене, проведенными с дихлоргидрином глицерина. α, γ -Дихлоргидрин глицерина в обоих случаях прибавляли в виде раствора в том же растворителе, в котором была растворена пятихлористая сурьма в реакционном сосуде.

Как показано на рис. 2, *a* и *б*, найденный максимум проводимости в хлористом метилене отличается, а значения, найденные в аниsole, сходятся с результатами, полученными при полимеризации ФГЭ. В первом опыте к 25 мл раствора $SbCl_5$ в аниsole (0,0025 моля $SbCl_5$, т. е. 7,47 г в 1 л анисола) прибавляли по 1 мл раствора дихлоргидрина глицерина в аниsole (0,125 моля дихлоргидрина, т. е. 16,1 г в 1 л анисола). Из рис. 2,*a* видно, что максимальная проводимость колеблется в интервале 0,8—2,2 моля дихлоргидрина глицерина. Это относится главным образом к комплексам с 1 молем и с 2 молями дихлоргидрина глицерина. Экспери-

ментально найдено, что при этих молярных соотношениях полимеризация проходит лучше всего. Для иллюстрации приводим описание опытов по полимеризации систем $SbCl_5$ — 1,2-пропиленгликоль и $SbCl_5$ — амиловый спирт.

Полимеризацию проводили следующим способом. В колбу с притертой пробкой были отвешены соответствующие количества 1,2-пропиленглико-

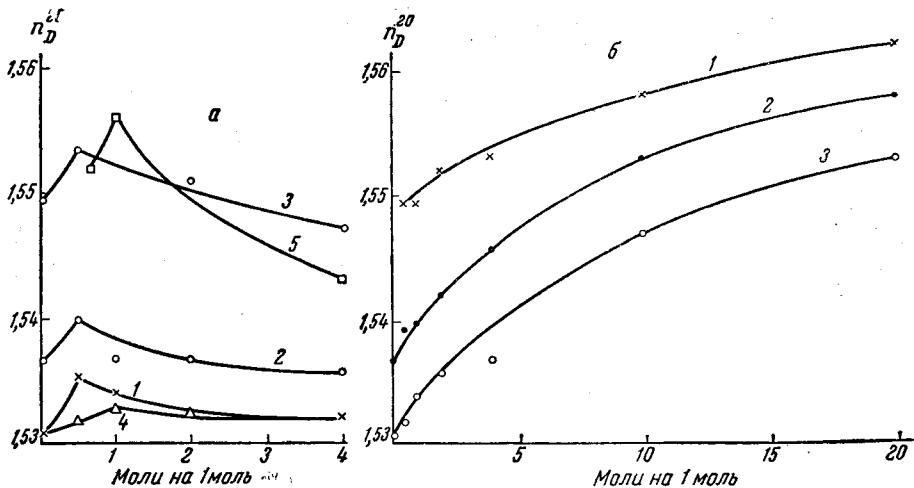


Рис.3. Влияние на полимеризацию фенилглицидного эфира пятихлористой сурьмы концентрации сокаталлизатора:

a — 1,2-пропиленгликоля (1, 2, 3) и амилового спирта (4, 5); результаты полимеризации после: 1 — 1 часа, 2 — 5 час., 3 — 24 час., 4 — 1 часа, 5 — 48 час.

b — *a*, γ -дихлоргидрина глицерина; результаты полимеризации после: 1 — 23 час. (наиболее высокие данные), 2 — 5 час., 3 — 1 часа. На один моль ФГЭ было взято 0,001 моля 10-%-ного раствора пятихлористой сурьмы в хлорбензоле;

(По оси абсцисс дано число молей на моль $SbCl_5(M)$)

ля или амилового спирта и прибавлена хлористая сурьма в виде 10-%-ного раствора в хлорбензоле. После смешения был прибавлен ФГЭ. Полимеризацию проводили при 20° в ультратермостате и измеряли коэффициент преломления. Результаты показаны на рис. 3, *a*.

В случае 1,2-пропиленгликоля максимум был достигнут при соотношении 0,5 моля на 1 моль $SbCl_5$, в случае амилового спирта — при соотношении 1 моль на 1 моль $SbCl_5$. Были проведены опыты и при соотношении 1 : 10 и 1 : 20 ($SbCl_5$: гликоль или алкоголь); коэффициент преломления непрерывно понижался. Только при опыте с *a*, γ -дихлоргидрином глицерина скорость полимеризации возрастает с увеличением концентрации дихлоргидрина (рис. 3, *b*). Опыты проводили так же, как и в предыдущем случае; наряду с хлорбензолом, примененным в качестве растворителя для $SbCl_5$, были испытаны также сероуглерод и анизол; были получены те же результаты.

В дальнейших опытах проводили титрование также следующими веществами: бутанолом, нитробензолом, хлороформом, сероуглеродом и т. п. Была выбрана та же методика, как и в случае дихлоргидрина глицерина в анизоле. При приготовлении раствора $SbCl_5$ в анизоле поступали следующим образом. Анизол охлаждали сухим льдом до температуры, близкой к точке плавления ($-37,3^\circ$) и к нему прибавляли пятихлористую сурьму. При опытах с $SbCl_5$ при комнатной температуре комплекс с анизолом образуется с такой скоростью, что происходит разложение катализатора. При опытах при низкой температуре разложение катализатора подавляется, хотя и не полностью. Растворы имели слабую желто-коричневую окраску и проводимости их в разных опытах отличались друг от друга.

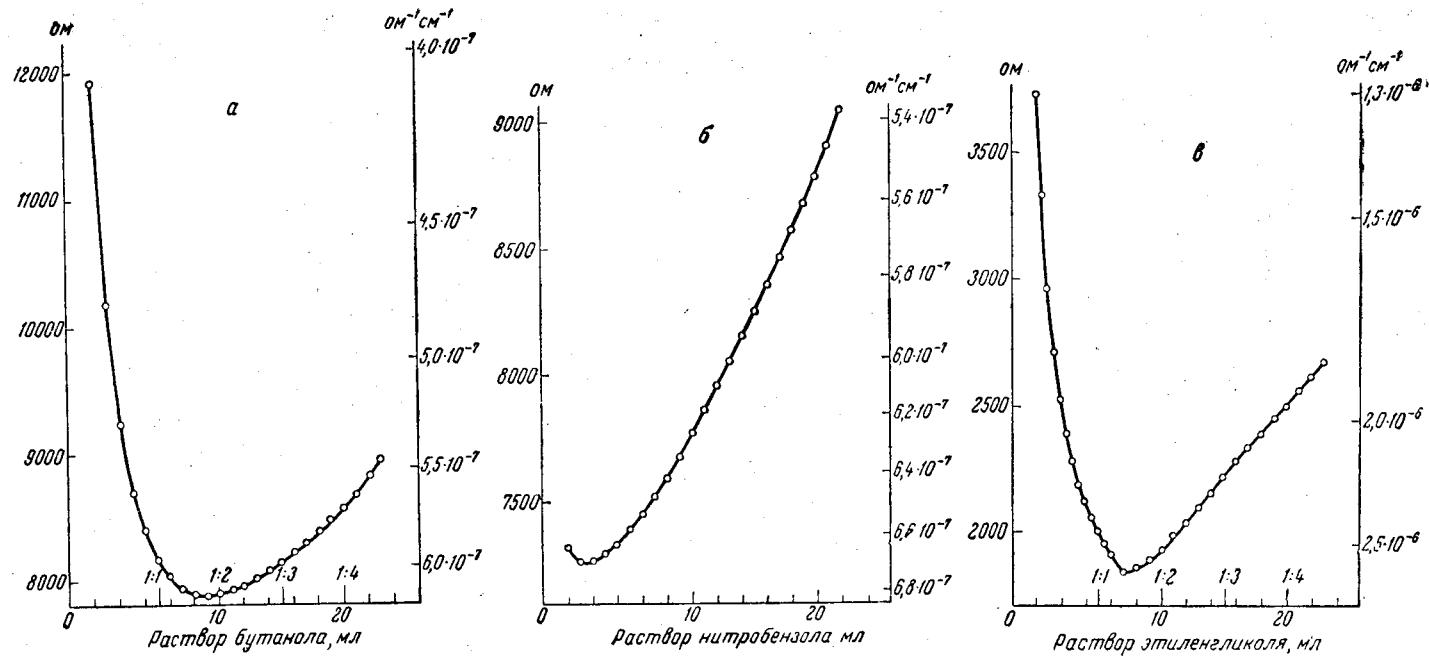


Рис. 4. Изменение проводимости раствора пятихлористой сурьмы в аниоле при равномерном прибавлении:

а — раствора бутанола в аниоле. Концентрация пятихлористой сурьмы 0,025 моль/л, бутанола 0,125 моль/л. Раствор бутанола прибавляли по 1 мл, показания записывали через одну минуту после прибавления; б — раствора нитробензола в аниоле. Концентрация пятихлористой сурьмы 0,025 моль/л, нитробензола 0,125 моль/л; в — раствора этиленгликоля в хлороформе. Концентрация пятихлористой сурьмы 0,025 моль/л аниола, этиленгликоля 125 моль/л хлороформа

На рис. 4, а и б показан ход изменения проводимости при добавлении бутанола и нитробензола. Провести титрование этиленгликолем не удалось вследствие его низкой растворимости в анизоле, поэтому определение проводили в хлороформе; исходным образцом служил раствор $SbCl_5$ в анизоле. Ход изменения проводимости показан на рис. 4, в. На кривой титрования виден характерный максимум проводимости при соотношении $\sim 1,5$ моль этиленгликоля на 1 моль $SbCl_5$. Интересно сравнить вязкости, которые были достигнуты при полимеризации, и результаты измерения проводимости комплексов пятихлористой сурьмы, которые довольно хорошо согласуются (табл. 2).

Таблица 2

Сравнение проводимости комплексов пятихлористой сурьмы и вязкости полимера ФГЭ, полученного в присутствии соответствующего комплекса *

Растворитель	Вязкость при 20°, спусзы *	$\Delta\Omega = \Omega = \Omega_{\text{расчет}}$
Дихлоргидрин глицерина	1 932 000	2140
Этиленгликоль	237 600	1849
Бутилацетат	3 852	18
Нитробензол	1 389	—

* Измерение вязкости проводили через 56 час. при 20°; только в случае нитробензола изменение проводили через 20 час.

противоречит и худшая активность $SbCl_5$.

Полимеризация фтористым бором. Само исследование было направлено как на приготовление и испытание разных комплексов фтористого бора, так и на проверку очень интересного процесса полимеризации в присутствии дигидрата фтористого бора в тетрагидрофуране. Были приготовлены комплексы фтористого бора с метиловым эфиром глицина, этилацетатом, α,γ -дихлоргидрином глицерина и этиленгликолем. Результаты приведены в табл. 3.

Таблица 3

Влияние разных комплексов фтористого бора на течение полимеризации ФГЭ
(Полимеризацию проводили при 20°, на 1 моль ФГЭ брали 0,005 моль BF_3)

Комплекс BF_3 с:				
этиленгликолем время, часы, n_D^{20}	дихлоргидрином глицерина, время, часы, n_D^{20}	этилацетатом, время, часы, n_D^{20}	метиловым эфиром глицина, время, часы, n_D^{20}	
0,05 1,5566	0,03 1,5341	0,03 1,5541	0,05 1,5650	
0,20 1,5568	0,22 1,5341	0,13 1,5547	0,10 1,5650	
0,35 1,5571	1,40 1,5343	0,33 1,5550	1,55 1,5679	
2,45 1,5578	6,30 1,5344	2,20 1,5550	4,40 1,5687	
7,00 1,5581	24,05 1,5346	6,05 1,5550	23,15 1,5692	
24,40 1,5583	51,25 1,5346	23,45 2,5553	49,45 1,5697	
52,05 1,5585	— —	51,00 1,5553	— —	

Видно, что комплекс фтористого бора с дихлоргидрином глицерина не дал удовлетворительных результатов. Следовательно, измерение проводимости комплекса является хорошим критерием для оценки пригодности комплекса в качестве катализатора полимеризации. Были проведены опыты с дигидратом BF_3 в тетрагидрофуране, который дал очень хорошие результаты при полимеризации эпоксидной смолы. Но для полимеризации ФГЭ этот катализатор был совершенно не пригоден; в опытах при разных молярных соотношениях максимальный коэффициент преломления, которого удалось достигнуть, составлял $n_D^{20} 1,5461$ (табл. 4).

Использование достигнутых результатов при опытах с другими глицидными эфирами. Полученные результаты были использованы при опытах по полимеризации аллилглицидного и бутилглицидного эфиров. Полимеризацию оптимальными комплексами проводили так же, как описано выше. Полимеры представляли собой более или менее вязкие жидкости; изменение коэффициента предомления было большим, чем в случае ФГЭ.

Таблица 4
Проводимость комплекса фтористого бора в хлороформе

Растворитель	Измеренное сопротивление, ом	Проводимость, $\text{ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$	n_D^{20} полимера ФГЭ
α,γ -Дихлоргидрин глицерина	540,000	$9,009 \cdot 10^{-9}$	1,5346
Метиловый эфир гликоля	56,300	$8,797 \cdot 10^{-8}$	1,5697
Этиленгликоль	55,300	$8,641 \cdot 10^{-8}$	1,5585
Этилацетат	34,800	$1,397 \cdot 10^{-7}$	1,5553

Интересные результаты были получены при опытах с техническим бисглицидным эфиром 2,2-ди-(4-оксифенил)пропана или резорцина. Хорошие результаты были достигнуты с комплексами как SbCl_5 (главным образом с гликолями), так и BF_3 . Из комплексов BF_3 лучшим катализатором оказался дигидрат BF_3 в тетрагидрофуране. Полимеры обладали хорошими механическими свойствами и теплостойкостью (240° по Вика). При титровании фтористого бора в эфире (0,250 моля на 1 л эфира) насыщенным раствором воды в эфире (0,477 моля воды в 1 л эфира) (рис. 5), сопротивление раствора в ходе титрования растет и достигает максимума при соотношении, близком к 2 молям воды на 1 моль BF_3 .

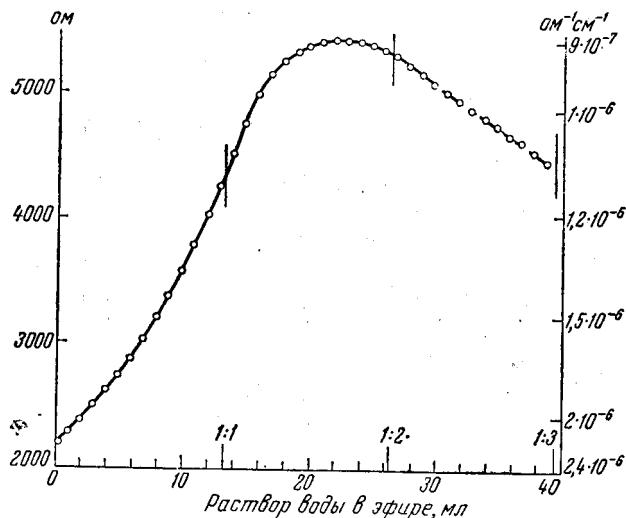


Рис. 5. Изменение проводимости раствора фтористого бора в эфире при прибавлении раствора воды в эфире.

Концентрация фтористого бора 0,250 моля, воды 0,477 моля в 1 л эфира

Положительной чертой системы является то, что катализатор легко можно растворить в тетрагидрофуране, причем полимеризация последнего не имеет места. После смешения с глицидным эфиром тетрагидрофуран принимает участие в полимеризации. Результаты, полученные при экстракции полимеров, свидетельствуют о том, что тетрагидрофуран, фе-

Таблица 5

Полимеризация глицидных эфиров в присутствии эпоксидной смолы

Опыт №	Добавленное вещество	Количество добавки, г/100 г смолы	Время полимеризации, сек.	Убыль веса при экстракции, %	Коэффициент преломления экстракта
1	—	—	43,2	5,00	1,5620
2	Фенилглицидный эфир	10	48,6	4,38	1,5534
3	Фенилглицидный эфир	20	45,0	3,29	1,5506
4	Фенилглицидный эфир	30	45,4	5,16	1,5542
5	Бутилглицидный эфир	30	38,0	7,09	1,5269
6	Тетрагидрофуран	30	227,0	3,83	Неизмеряли

нил- и бутилглицидные эфиры сополимеризуются с техническим *бис*-глицидным эфиром 2,2-ди-(4-оксифенил)пропана (см. табл. 5).

Свойства низкомолекулярной эпоксидной смолы, отверженной дигидратом BF_3 приведены ниже (10%-ный раствор в тетрагидрофуране):

Ударная прочность, $\text{kG}/\text{см}^2$	12 (максимум 25)
Прочность на изгиб, $\text{kG}/\text{см}^2$	600
Модуль вязкости, $\text{kG}/\text{см}^2$	19 980
Теплостойкость по Вика, $^{\circ}\text{C}$	240

Опыты 1—5 были катализованы пятихлористой сурьмой, опыт 6 — фтористым бором; продукты экстрагировали 4 часа ацетоном. Как видно из результатов, очевидно происходит сополимеризация низкомолекулярной эпоксидной смолы с ФГЭ, бутилглицидным эфиром и тетрагидрофураном.

Полимеры чистых ФГЭ, бутилглицидного эфира и тетрагидрофурана, полученные в тех же условиях с указанными выше катализаторами, очень хорошо растворяются в ацетоне и диоксане. Очень интересны результаты, полученные при полимеризации тетрагидрофурана, который может явиться очень выгодным реакционноспособным растворителем для эпоксидных лаков. Усадка при полимеризации тетрагидрофурана колеблется между 5 и 7,5%.

Выводы

При катионной полимеризации глицидных эфиров наилучшие результаты были достигнуты при применении в качестве катализатора комплексов хлористой сурьмы и фтористого бора; успешно проходила полимеризация хлорной кислотой.

При полимеризации фенилглицидного эфира лучшим катализатором оказался комплекс SbCl_5 и α,γ -дихлоргидрина глицерина, для полимеризации технической эпоксидной смолы — комплекс SbCl_5 и гликоля. Фенилглицидный эфир хорошо полимеризовался комплексом BF_3 с эфиром или с метиловым эфиром гликоля. Наилучшим катализатором на основе BF_3 для технической смолы оказался дигидрат BF_3 в тетрагидрофуране. О полимерационной активности комплексов судили по результатам измерения удельной проводимости. При определении проводимости SbCl_5 или BF_3 титрованием в анизоле или эфире раствором сокатализатора были в ряде случаев обнаружены максимумы проводимости при молярном соотношении 1—2 моля сокатализатора на 1 моль катализатора. Различие в проводимости согласуется с результатами, полученными при полимеризации. При полимеризации технического *бис*-глицидного эфира 2,2-ди-(4-оксифенил)пропана, т. е. низкомолекулярной эпоксидной смолы, в присутствии монофункциональных глицидных эфиров и тетрагидрофурана происходит образование сополимера, о чем свидетельствуют результаты экстрагирования полученных продуктов.

Научно-исследовательский институт
синтетических смол и лаков
Чехословакия

Поступила в редакцию
15 I 1963

ЛИТЕРАТУРА

1. М. Лидаржи к, Пласт. массы, № 3, 11, 1963.
 2. G. W. Schulz, G. Hargorth, Angew. Chem., 59, 90, 1957.
 3. J. R. Scheiblin, H. Dannenberg, Offic. Digest, 330, 481, 1952.
 4. Пат. США 2 643 243, 1953; РЖХим, 1955, № 13, 27739П.
 5. Устные сообщения д-ра З. Зламала.
 6. З. Зламал, А. Казда, Международный симпозиум по макромолекулярной химии, Москва, июнь 1960 г., секция II, стр. 272.
 7. Англ. пат. 792702, 1958; РЖХим, 1960, № 4, 15673П.
 8. Австрийский пат. 206180, от 17.4.1958 (A. G. Ciba, приоритет в Швейцарии 18.4.1957)
-

CATIONIC POLYMERIZATION OF GLYCIDIL ETHERS

M. Lidarzik, S. Stary, I. Mleziva

S u m m a r y

Best results in the cationic polymerization of glycidil ethers were achieved on utilizing the complex catalyst antimony chloride or boron fluoride; polymerization was also satisfactory in the presence of perchloric acid. The best catalyst for polymerization of phenylglycidic ether proved to be the complex $SbCl_5$ with α,γ -glycerol dichlorohydrin and for polymerization of technical epoxide resin, the $SbCl_5$ —glycol complex. The complex BF_3 with ethyl ether or methyl glycol ether was also a good catalyst for polymerization of phenylglycidil ether. For the technical resin the best catalyst based on BF_3 turned to be the dihydrate of the latter in tetrahydrofuran. The polymerization capacity of the complexes was evaluated by measuring the specific electroconductivities. Conductimetric determinations of $SbCl_5$ or BF_3 by titration in anisole or ether with a solution of the catalyst in a number of cases exhibited maximal conductivity at a ratio of 1—2 moles of cocatalyst per mole of catalyst. The differences in conductivity are in agreement with the results of the polymerization process. On polymerization of technical bis-(glycidyloxy)-2,2-bis-(4-hydroxyphenyl)propane, i. e. low molecular epoxide resin, in the presence of monofunctional glycidil ethers and tetrahydrofuran, copolymers form, as is evidenced by the extracted products.