

УДК 541.64

АНИОННАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ГЛИЦИДНЫХ ЭФИРОВ

M. Лидаржик, С. Стари, Й. Млезива

Ионная полимеризация является одним из важных и очень интересных способов отверждения глицидных эфиров. Полимеризация других циклических оксидов, например, этиленоксида, пропиленоксида, эпихлоргидрина была известна уже в прошлом столетии, в то время как ионная полимеризация глицидных эфиров еще сравнительно молода [1].

В предыдущей статье речь шла о катионной полимеризации глицидных эфиров [2]. Для этой цели можно применить и анионную полимеризацию. Так, например, Нарракотт [3] полимеризовал фенилглицидный эфир триэтиламином и другими третичными аминами, Сорокин и Шодэ [4] — действием едкого кали, едкого натра и этилата натрия; Ношей и Прайс [5] полимеризовали фенилглицидный эфир изоопропилатом алюминия, триэтилалюминием, Ванденберг и Робинсон [6] полимеризовали циклические оксиды, в том числе и глицидные эфиры, продуктами реакции алюминий-органических соединений с водой или веществами, образующими хелатные соединения (например, катализатором, приготовленным реакцией триэтилалюминия и воды в молярном соотношении 1 : 0,2 до 1,1).

В нашей работе мы поставили себе задачей провести ориентировочные испытания разных катализаторов и дать более подробную оценку лучшим из них.

Экспериментальная часть

Триэтиламин (ТЭА) сушили встряхиванием с порошкообразным KOH и 2 раза перегоняли; т. кип. 89°, d_4^{20} 0,729.

Диметиламиногенапол (ДМАЭ) — химически чистый продукт, швейцарской фирмы, высущенный и перегнанный; т. кип. 135°, n_D^{20} 1,43, d_4^{20} 0,667.

Триэтилалюминий готовили из «электрона» и этилбромида в присутствии эфира. В результате был получен комплекс триэтилалюминия с эфиrom с т. кип. 216°. Триэтилалюминий в гептане был получен из Научно-исследовательского института макромолекулярной химии в Брно. В 100 г раствора содержалось 14,35 г триэтилалюминия.

Этилат алюминия был получен из алюминия и безводного этанола. Применяли суспензию в ксилоле, содержащую приблизительно 50 мг этилата алюминия в 1 мл раствора.

Натрий был приготовлен реакцией бромнафталина и суспензии натрия в бензоле. Суспензия натрия была получена раздроблением натрия в толуоле в колбе с мешалкой, которая представляла собой металлическую спираль, намотанную на ось мешалки, имеющей притертый затвор для сохранения вакуума. Толуол был слит и заменен бензолом. Подобным образом были приготовлены нафтилкалий, фенилнатрий, дициклоцентадиенилнатрий (последний был приготовлен в тетралине).

Ход работы. Полимеризацию проводили в блоке в ультратермостате. При полимеризации измеряли коэффициент преломления, вязкость в сантиметрах при 20° при помощи реовискозиметра и микропластометра и содержание эпоксигрупп пиридингидрохлоридным [5] методом. Проводимость инициирующих систем измеряли специальной платиновой четырехцилиндровой ячейкой с константой 0,004865, способом, который был описан в предыдущей статье [2]. Наблюдалось изменение проводимости раствора катализатора при введении сокатализатора. К 25 мл раствора катализатора

прибавляли раствор сокатализатора по 1 мл и через 1 мин. измеряли изменение сопротивления. Первый опыт с 0,25 моля 2-диметиламиноэтанола в 1 л анизола и титрующим агентом (1,25 моля метанола в 1 л анизола) был неудачен вследствие очень низкой проводимости системы. Дальнейшие измерения проводили с раствором, содержащим 4 моля диметиламиноэтанола в 1 л анизола титрованием раствором, содержащим 8 моля метанола в 1 л анизола.

Для проведения измерений брали навеску ДМАЭ и анизол (25 мл), в раствор погружали измерительную ячейку и при 20° при перемешивании сухим азотом прибавляли по 1 мл раствора метанола в анизоле. Через 1 мин. после добавления титрующего агента измеряли сопротивление. Измерения проводили при частоте 700 цикла/сек и напряжении 1 в. Подобным способом проводили измерения и при работе с другими третичными аминами. При опытах с алкил-, арил- и аллоксипроизводными металлов исследования проводили в двухгорлой колбе емкостью 100 мл, снабженной холодильником с специальным затвором для изоляции от влаги воздуха и с подводом азота. Катализаторы хранили в двухгорлых склянках с притертыми пробками; одно горло было снабжено тройником и служило для подвода азота, второе горло имело капиллярное отверстие и служило для ввода инъекционной иглы при дозировании катализатора. Перемешивание производили электромагнитной мешалкой. Азот был тщательно очищен от кислорода и влаги. Дозировку катализатора производили с помощью шприца.

Обсуждение результатов

Третичные амины. При воспроизведении работ Нарракотта [3], касающихся полимеризации фенилглицидного эфира (ФГЭ) третичными аминами, мы столкнулись с тем фактом, что полимеризация чистым ТЭА проходит очень медленно. В приведенной работе упоминается, что следы воды ускоряют полимеризацию. Мы поставили перед собой задачу исследовать влияние этого вещества на ход полимеризации. После ориентировочных опытов, которые обнаружили очень сильное влияние воды, мы провели несколько опытов по полимеризации триэтиламином как безводным, так и содержащим разные количества воды. Результаты приведены в табл. 1 и на рис. 1, а—г. Как видно из табл. 1 и рис. 1,

Таблица 1
Исследование влияния количества ТЭА и воды на ход полимеризации ФГЭ при 20°
(Количества ТЭА и воды приведены на 1 моль ФГЭ)

Время, часы	Вязкость при 20°, спусы		
	0,1 моля ТЭА	0,1 моля ТЭА + + 0,1 моля воды	0,2 моля ТЭА + + 0,2 моля воды
19,00	5,94	23,47	37,26
44,00	7,04	19 100	105 586
68,00	10,45	1414 000	775 000
94,00	21,01	4913 500	775 000

a, б и в, полимеризация под действием безводного ТЭА идет очень медленно; добавка воды вызывает сильное ускорение процесса. За 212 час. полимеризации безводным ТЭА был достигнут практически такой же коэффициент преломления, как и за 19 час. при полимеризации с добавкой 0,1 моля воды.

Следует отметить, что в присутствии воды как катализатора достигаются более высокие молекулярные веса полимера, что проявляется и в более высокой вязкости. Повышенное количество обоих компонентов (0,2 моля ТЭА и воды) при полимеризации хотя и ускоряет реакцию, но образуется продукт меньшей вязкости. Значение воды для процесса полимеризации подчеркивают следующие три опыта, проведенные при 20°. Полимеризацию проводили в присутствии 0,1 моля ТЭА и половинного или двойного количества воды и в присутствии 0,05 моля ТЭА и 0,05 моля воды. Полимеризация в присутствии 0,05 моля ТЭА и 0,1 моля ТЭА, про-

водимая в присутствии одинакового количества воды (0,05 моля), проходит практически с одинаковой скоростью.

В этом случае скорость полимеризации сильно зависит от количества воды. Более низкая скорость полимеризации без добавки воды сохраняется и при проведении исследования при повышенных температурах ($50, 80^\circ$). В этих опытах также прибавляли 0,1 моля ТЭА, в одном случае без воды, в другом — с водой (0,1 моля) (рис. 1, в и г). При 50° разница

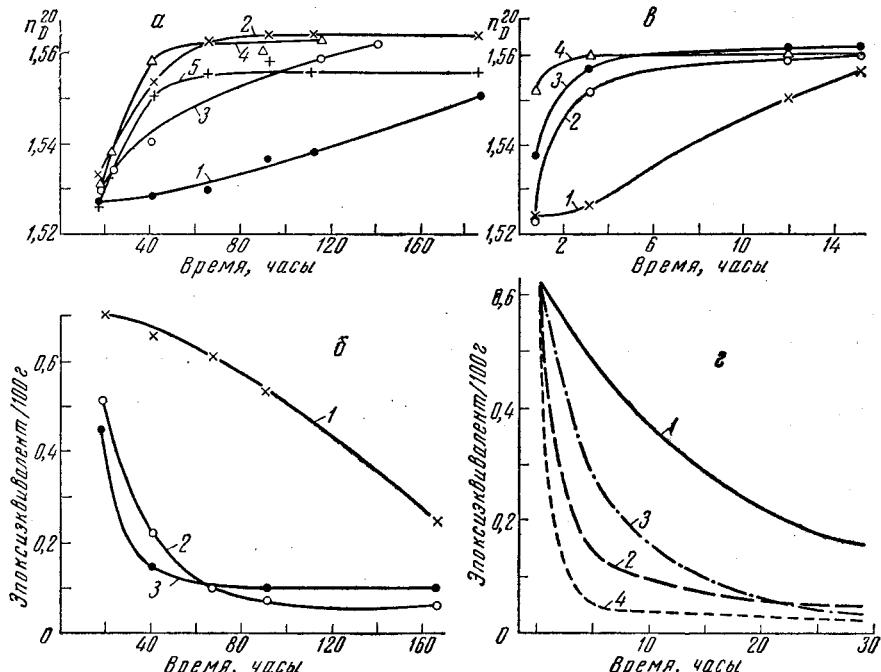


Рис. 1. Влияние триэтиламина (ТЭА) и воды на ход полимеризации фенилглицидного эфира (ФГЭ): а — при 20° . Измеряли коэффициент преломления:

1 — опыт с 0,1 моля ТЭА на 1 моль ФГЭ (без воды); 2 — 0,1 моля ТЭА и 0,1 моля воды;
3 — 0,1 моля ТЭА и 0,05 моля воды; 4 — 0,1 моля ТЭА и 0,2 моля воды.

б — при 20° определяли изменение содержания эпоксигрупп:

1 — опыт с 0,1 моля ТЭА (без воды); 2 — 0,1 моля ТЭА и 0,1 моля воды; 3 — 0,1 моля ТЭА и 0,2 моля воды на 1 моль ФГЭ

в — при 50 и 80° измеряли коэффициент преломления:

1 — опыт с 0,1 моля ТЭА (без воды) при 50° ; 2 — 0,1 моля ТЭА (без воды) при 80° ; 3 — 0,1 моля ТЭА и 0,1 моля воды при 50° ; 4 — 0,1 моля ТЭА и 0,1 моля воды при 80° на 1 моль ФГЭ

г — при 50 и 80° определяли изменение содержания эпоксигрупп:

1 — опыт с 0,1 моля ТЭА (без воды) при 50° ; 2 — 0,1 моля ТЭА (без воды) при 80° ; 3 — 0,1 моля ТЭА и 0,1 моля воды при 50° ; 4 — 0,1 моля ТЭА и 0,1 моля воды при 80° на 1 моль ФГЭ

Таблица 2

Исследование влияния различных сокатализаторов на ход полимеризации ФГЭ

(На 1 моль ФГЭ было взято 0,1 моля ТЭА и 0,1 моля сокатализатора, продолжительность полимеризации 24 часа при 20°)

Сокатализатор	Вязкость при 20° , спусы	Сокатализатор	Вязкость при 20° , спусы
Вода	185	Бутилацетат	6
Бутанол-2	73	Без сокатализатора	5,5
Триэтаноламин	67	Нитробензол	5
Октилалкоголь	45	Тетрагидрофуран	4,5
Этиленгликоль	21	Диоксан	4,5
Ацетофенон	8		

в скоростях больше и в опыте без воды коэффициент преломления только через 30,5 часа достигает такой же величины, как в опыте с водой за 6 час. 15 мин. При полимеризации при 80° через 6 час. 15 мин. и без добавки воды достигается такой же коэффициент как и через 1 час. 45 мин. в присутствии воды. За 24 часа коэффициенты преломления у обеих систем отличаются очень мало.

Но даже и при наивысшей тщательности в проведении опытов нельзя быть уверенным в абсолютном отсутствии воды, особенно при длительных опытах. Результаты ориентировочной оценки влияния других сокатализаторов приведены в табл. 2.

Наилучшие результаты через 24 часа при 20° были получены при применении воды. Все активные сокатализаторы содержали гидроксильную группу. Через три дня порядок активности сокатализаторов несколько изменился. Самым лучшим сокатализатором является ТЭА, в присутствии которого был получен полуторный продукт вязкостью 65 750 000 спуз, за ним шла вода и этиленгликоль, а затем — бутанол-2 и этанол. Результаты этих опытов использовали при полимеризации аллилглицидного эфира. Судя по изменению коэффициента преломления, полимеризация проходит довольно успешно, но повышение вязкости относительно невелико (рис. 2). Характеризуя опыты с ТЭА, можно сказать, что анионная полимеризация ФГЭ без добавки сокатализатора не идет. Сокатализатором является вода, а иногда и другие примеси. Вода с сокатализатором образует активный комплекс, о чем свидетельствует следующее наблюдение: при постоянной концентрации воды скорость реакции остается постоянной, даже если концентрация катализатора повышается. Подобным же образом проводились опыты с ДМАЭ. Из испытанных сокатализаторов наилучшие результаты были достигнуты с триэтаноламином, водой, этиленгликолем и пропиленгликолем-1,2. В опытах с триэтаноламином в присутствии 0,1 моля ТЭА по прошествии 24 час. при 20° были получены следующие результаты: в присутствии 0,05 моля триэтаноламина вязкость составляла $291,6 \cdot 10^6$ спуз, в присутствии 0,10 моля триэтаноламина — $75,1 \cdot 10^6$ спуз и в присутствии 0,20 моля триэтаноламина — $0,39 \cdot 10^6$ спуз.

Опыты с меньшим количеством триэтаноламина дали худшие результаты: в присутствии 0,0166 и 0,0333 моля вязкость составляла 41,4 и 58,8%, соответственно от результатов, достигнутых в присутствии 0,05 моля. Подобным же образом были поставлены опыты с другими сокатализаторами. Например, опыты в присутствии воды и 0,1 моля триэтаноламина, продолжавшиеся 24 часа при 20°, дали следующие результаты: в присутствии 0,05 моля воды вязкость составляла $14,5 \cdot 10^6$ спуз, в присутствии 0,10 моля воды — $41,9 \cdot 10^6$ спуз и в присутствии 0,20 моля воды — $0,09 \cdot 10^6$ спуз.

При применении этиленгликоля была достигнута вязкость, равная 5 298 000 спуз. При полимеризации системы, состоящей из 1 моля ФГЭ, 0,1 моля ДМАЭ и 0,1 моля воды, через 45 час. при 20° усадка была равна 7,46%. Ход процесса полимеризации показан на рис. 3, а и б. При полимеризации при 50° ход процесса ускоряется (рис. 3, в), но достигнутая вязкость ниже (максимально 21 885 000 спуз по сравнению с 428 575 000 спуз). При повышении температуры до 100° при прочих

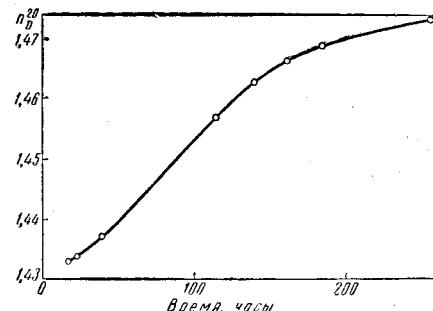


Рис. 2. Полимеризация аллилглицидного эфира триэтаноламином при 20°
0,1 моля ТЭА и 0,1 моля воды на 1 моль аллилглицидного эфира

равных условиях вязкость еще ниже и составляет только 25–26 спуз. Исследование относительной вязкости полимеров в диоксане ввиду очень низких значений и довольно больших ошибок при измерении не дало желаемых результатов.

Проводимость комплекса катализатор — сокатализатор. В отличие от комплексов $SbCl_5$ и BF_3 , изученных в предыдущей работе [6], у комплексов ТЭА и ДМАЭ не было найдено максимумов и минимумов на кривых проводимости. При титровании ТЭА и ДМАЭ в анизоле раствором метанола в анизоле сопротивление изменялось линейно (рис. 4). В этом случае измерения проводимости титрованием нельзя использовать для определения оптимального соотношения катализатор — сокатализатор, как это было в случае $SbCl_5$ и BF_3 .

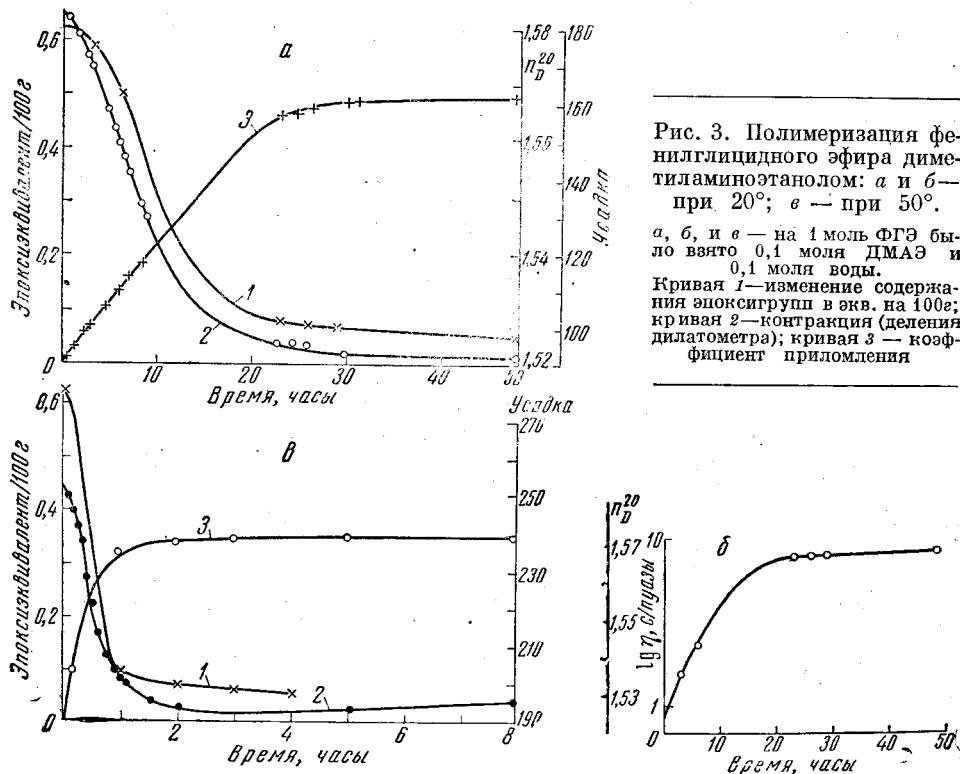


Рис. 3. Полимеризация фенилглицидного эфира диметиламиноэтанолом: *а* и *б* — при 20°; *в* — при 50°.

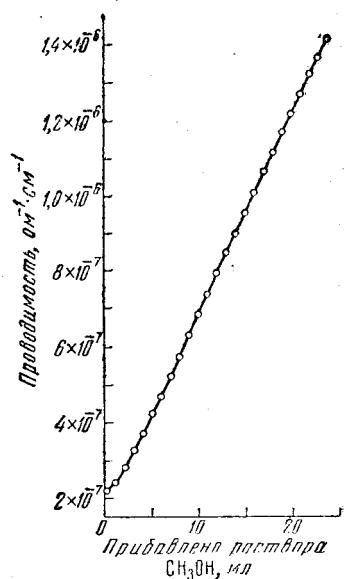
а, *б*, и *в* — на 1 моль ФГЭ было взято 0,1 моля ДМАЭ и 0,1 моля воды.
Кривая 1 — изменение содержания эпоксидгрупп в экв. на 100; кривая 2 — конtraction (деления дилатометра); кривая 3 — коэффициент приломления

Алюминий органические соединения. С помощью металлоорганических соединений проводили полимеризацию ФГЭ, аллилглицидного эфира и эпихлоргидрина; результаты приведены в табл. 3. При 20° во всех случаях происходило изменение цвета на желто-коричневый; в случае эпихлоргидрина произошла бурная реакция, полимер приобрел коричневую окраску и утратил большинство эпоксидгрупп. В остальных случаях при комнатной температуре полимеризация проходит постепенно. Лучшие результаты были достигнуты при 100° в атмосфере азота. При этих условиях конверсия при действии этилата алюминия в присутствии суспензии хлористого цинка составляла 96,5%. Несколько хуже были результаты в присутствии триэтилалюминия и суспензии хлористого титана. Триэтилалюминий в анизоле и диэтилалюминийхлорид оказались неактивными даже при 100°. В этих случаях, по-видимому, образуются очень стабильные комплексы с глицидными эфирами. Интересно то, что прочность этих комплексов понижается частичным гидролизом триэтилалюминия. При применении такого частично гидролизованного

продукта полимеризация глицидных эфиров проходит и при 20°. Таким образом, из ФГЭ был получен каучукоподобный нерастворимый полимер. Каталлизатор был приготовлен путем прикапывания воды к комплексу триэтилалюминия с эфиrom, при молярном соотношении триэтилалюминия и воды, равном 1 : 0,7. Реакция продолжалась 20 час. При полимеризации в растворе в эфире выпадал кристаллический полимер. Подобным образом проходит реакция и в случае аллил- и бутилглицидного эфира, а в случае эпихлоргидрина процесс идет медленнее. Опыты с металлоорганическими ароматическими соединениями не имели успеха; несмотря на соблюдение всех условий максимальной чистоты при полимеризации (ограничение влияния кислорода, влажности и т. д.), полимеризацию инициировать не удалось. Однако и после этого мы не решаемся оценить эту систему как совершенно не-

Рис. 4. Изменение проводимости раствора диметиламиноэтанола в анизole при равномерном прибавлении раствора метанола.

Концентрация в анизole: диметиламиноэтанола — 4 моль/л, метанола — 8 моль/л; температура 20°



пригодную, так как при сильной чувствительности катализаторов к загрязнениям вполне возможно, что полимеризация тормозится некоторыми незамеченными примесями.

Таблица 3

Полимеризация эпоксидных соединений соединениями алюминия

Эпоксидное соединение	Катализатор	Среда	Концентрация катализатора на 50 г эпоксидного соединения, г	Эпоксидный эквивалент на 100 г перед реакцией	Через 143 часа при 20°		Через 43 часа при 100°		Через 91 час при 100°	
					Эпоксидный эквивалент на 100 г	концентрация, %	Эпоксидный эквивалент на 100 г	концентрация, %	Эпоксидный эквивалент на 100 г	концентрация, %
Фенилглицидный эфир	Al(C ₂ H ₅) ₃	Гептан	0,19	0,6659	0,601	9,8	0,494	24,1	0,445	3,34
То же	Al(C ₂ H ₅) ₃	То же	0,19	0,6659	0,558	16,2	0,217	67,4	0,057	91,46
» »	Al(C ₂ H ₅) ₂ Cl	»	0,2	0,6659	0,649	2,5	0,64	3,9	0,619	7,1
» »	Al(C ₂ H ₅) ₃ + ZnCl ₂	Ксиол	0,16	0,6659	0,617	7,5	0,1395	79,1	0,023	96,5
» »	Al(C ₂ H ₅) ₃	Гептан	0,01							
Аллилглицидный эфир	Al(C ₂ H ₅) ₃	анизол	0,17	0,6659	0,6566	1,4	0,664	0,5	0,647	3,0
Эпихлоргидрин	Al(C ₂ H ₅) ₃	»	0,14	0,8761	0,7139	18,5	0,71	19,5	0,676	22,9

Результаты анионной полимеризации были использованы при опытах с техническими смолами дианового типа. Наилучшие результаты были достигнуты с третичными аминами, которые пригодны для отверждения kleев, смол для заливки и стеклопластиков.

Выходы

Изучена полимеризация фенилглицидного эфира некоторыми третичными аминами, алкил-, алкокси- и арилпроизводными металлов. В случае третичных аминов (исследовался триэтиламин), анионная полимеризация чистого фенилглицидного эфира без сокатализатора, по-видимому, не идет. В случае реальных систем сокатализатором является содержащаяся в них вода или другие примеси, содержащие OH-группу.

При 20° полимеризация в присутствии катализатора проходит медленно и значительно ускоряется добавкой сокатализатора. Вода с катализатором образует активный комплекс, что подтверждается опытами; при постоянной концентрации воды скорость реакции остается постоянной при повышении концентрации катализатора (триэтиламина). Энергия активации положительна. Взаимодействие катализатор — сокатализатор на кривой проводимости не проявляется.

Триэтилалюминий является слишком активным агентом для полимеризации глицидных эфиров. Он образует с глицидным эфиром прочный комплекс, способный к быстрой полимеризации лишь при 100°. В присутствии воды и комплексообразующих веществ, которые делают катализатор непригодным для полимеризации этилена, полимеризация проходит и на холода, причем образуется каучукообразный полимер. Алкоголяты алюминия полимеризуют глицидные эфиры при температуре выше 100°. С металлоорганическими ароматическими соединениями не было достигнуто положительных результатов.

Научно-исследовательский институт
синтетических смол и лаков
Чехословакия

Поступила в редакцию
15 I 1963

ЛИТЕРАТУРА

1. M. Lidaržík, Chem. prumysl, 42, 523, 1962.
2. М. Лидаржик, С. Стары, И. Млезива, Высокомолек. соед., 5, 1738, 1963.
3. E. S. Naggacott, British Plastics, 26, 120, 1953.
4. М. Ф. Сорокин, Л. Г. Шодэ, Высокомолек. соед., 1, 1487, 1959; М. Ф. Сорокин, З. А. Коchnova, Л. Г. Шодэ, Л. С. Михайлова, Лакокрасочные материалы и полупродукты, № 3, 4, 1962.
5. A. Noshay, G. G. Price, J. Polymer, Sci., 34, 165, 1959.
6. Франц. пат. 1 299 090 от 29.5.1959 (авторы Е. И. Ванденберг, А. Е. Робинсон, приоритет в США 29.5.1958)
7. J. Schrade, Kunststoffe, 43, 266, 1953.

ANIONIC POLYMERIZATION OF GLYCIDIL ETHERS

M. Lidaržík, S. Stary, I. Mleziva

Summary

The polymerization of phenylglycidic ether by some tertiary amines, and by alkyl, alkoxy and aryl derivatives of metals has been investigated. In the case of tertiary amines (triethylamine) the anionic polymerization of pure phenylglycidic ether evidently does not take place in the absence of a cocatalyst. In the case of real systems, such a cocatalyst which can be water or any other impurities containing an OH group. Polymerization takes place slowly at 20° in the presence of the catalyst, but is considerably augmented by a cocatalyst. Water forms an active complex with the catalyst, as was confirmed by experiment wherein the rate of reaction remained constant on raising the catalyst (triethylamine) concentration without change in concentration of water. The activation energy is positive. The catalyst—cocatalyst interaction is not manifested on the conductivity curve. Triethylaluminum is too active for polymerization of glycidil ethers, forming a stable complex with the latter, which undergoes rapid polymerization only at 100°. Polymerization takes place in the cold in the presence of water and complexating agents which make the catalyst incapable of polymerizing ethylene, and a rubberlike polymer was formed in the case of PGF. Aluminium alcoholates polymerize glycidil ethers at temperatures above 100°. Aromatic organometallic compounds did not give positive results.