

УДК 541.64+678.744

**О ЦИКЛИЧЕСКОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ГЛИЦИДНЫХ ЭФИРОВ
НЕНАСЫЩЕННЫХ КИСЛОТ ПОД ВЛИЯНИЕМ
ИОННЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ**

*И. А. Арбузова, В. Н. Ефремова, А. Г. Елисеева,
М. Ф. Зиндер*

Настоящая работа является продолжением наших исследований по изучению полимеризации и свойств полимеров глицидных эфиров ненасыщенных кислот — акриловой и метакриловой.

Прежде нами была изучена полимеризация глицидилметакрилата в массе и в растворителях в присутствии инициаторов радикального типа и было показано, что реакция протекает по двойной связи без участия глицидной группы [1].

По имеющимся немногочисленным литературным указаниям глицидные эфиры ненасыщенных кислот полимеризуются под влиянием катализаторов катионного типа. Так, например, хлористый алюминий и фтористый бор вызывают сначала полимеризацию по эпоксидной группе, а затем по ненасыщенной, а введение ингибиторов радикального типа — солей меди, фенил- β -нафтиламина ингибирует полимеризацию по двойной связи [2].

Берлинским с сотрудниками [3] была изучена полимеризация непредельных эфиров глицидола в присутствии минеральных кислот или оснований и сообщалось, что реакция в этих случаях проходила по глицидному кольцу с образованием полимеров, содержащих ненасыщенные группы в боковых цепях полимера. Более детального изучения строения образующихся полимеров этими авторами проведено не было.

Метакриловые эфиры являются мономерами, способными полимеризоваться по двойной связи, как в присутствии радикальных инициаторов, так и ионных катализаторов. Глицидная группа также полимеризуется под влиянием катализаторов ионного типа. Поэтому нам казалось, что полимеризация глицидилакрилатов в присутствии ионных катализаторов должна протекать сложнее, чем это следует из цитированных выше работ, что и побудило нас изучить эту реакцию более детально.

Действительно, начатое нами изучение полимеризации глицидных эфиров акриловых кислот в присутствии эфирата фтористого бора показало, что реакция в этом случае протекала не только по эпоксидной группе, как это указывалось ранее [2], но и с образованием полимеров циклического строения [4], образующихся в результате внутри- и межмолекулярного взаимодействия двойной связи и α -окисного кольца. До наших исследований реакция циклической полимеризации была известна лишь для диолефиновых мономеров [5]. Ввиду установления нами нового типа циклической полимеризации, протекающей в присутствии эфирата фтористого бора, представляло интерес дальнейшее более детальное изучение этой новой реакции, а также полимеризации глицидилакрилатов в присутствии других катализаторов ионного типа.

В настоящем сообщении приводятся данные, полученные нами при изучении полимеризации глицидных эфиров акриловых кислот, пре-

имущественно глицидилметакрилата, в присутствии катализаторов анионного и катионного типов и дано сопоставление некоторых свойств полимеров глицидилметакрилата, полученных по радикальному и ионному механизмам.

В качестве катализаторов были применены эфират фтористого бора, хлористый алюминий и бутиллитий. Опыты по полимеризации в присутствии эфирата фтористого бора проводили в массе. Для предотвращения возможной полимеризации по радикальному механизму в реакционную смесь добавляли гидрохинон. Результаты опытов приведены в табл. 1.

Полученные полимеры растворимы в этиловом спирте, диоксане, ацетоне. Из табл. 1 видно, что остаточная ненасыщенность составляла для полимера глицидилметакрилата около 16%, а для полимера глицидилакрилата 5,5% вместо 100%, вычисленных для случая прохождения полимеризации только с раскрытием эпоксидного кольца. Полимеры совсем не содержали эпоксидных групп.

Таблица 1

Полимеризация глицидилметакрилата в присутствии эфирата фтористого бора

Мономер	Концентрация, %		Температура реакции, °С	Продолжительность, часы	Конверсия, %	Содержание звеньев, %		Мол. вес
	Эфирата BF ₃	гидрохи- нона				непредельных	эпоксидных	
Глицидилметакрилат	0,76	0,11	18	48	29	16,7	Нет	818
То же	0,4	0,12	25	55	23	15,2	Нет	775
Глицидилакрилат	0,56	0,12	18	16	30,3	5,42	—	560

Аналогичные результаты были получены при полимеризации глицидилметакрилата в присутствии хлористого алюминия. Полученный полимер был растворим в этиловом спирте, ацетоне, диоксане и некоторых других органических растворителях. В полимере полностью отсутствовали эпоксидные группы, а остаточная ненасыщенность составляла около 6%. Следовательно, и в данном случае можно предполагать протекание полимеризации по меж- и внутримолекулярному взаимодействию с несколько большей степенью циклизации (~94%).

Иные результаты были получены в присутствии бутиллития. В результате полимеризации глицидилметакрилата бутиллитием образовывался полимер с выходом ~11%, растворимый в ацетоне и диоксане. У полимера полностью отсутствовали двойные связи, а количество эпоксидных групп соответствовало ~80%. Следовательно, в этом случае реакция протекала в основном по двойной связи.

Изучение полимеризации глицидных эфиров акриловой и метакриловой кислот в присутствии катализаторов разного типа приводит нас к заключению о том, что имеющиеся литературные данные не дают правильного освещения этого вопроса.

Полученные нами результаты показывают, что введение ингибитора (гидрохинона) не вызывает ингибирования полимеризации по этиленовой связи, если процесс протекает в присутствии хлористого алюминия или эфирата фтористого бора. Полученные линейные полимеры содержат всего около 6% двойных связей при отсутствии эпоксидных групп. Как нами было отмечено ранее, полимеризация в этом случае осуществляется по меж- и внутримолекулярному механизму с образованием полимеров циклического строения [4]. Что касается полимеризации под влиянием анионного катализатора бутиллития, то она протекает в основном по двойной связи.

Следовало ожидать, что различие в структуре полимеров, получаемых в присутствии катализаторов разного типа, должно привести к существенному различию в свойствах. Например, линейные полимеры циклического строения должны иметь более высокую теплостойкость, чем линейные полимеры радикального типа, не содержащие циклов. С целью проверки этого предположения нами были получены блочные полимеры глицидилметакрилата в присутствии катализаторов разного типа, определены теплостойкости, плотности и величины молярного сжатия.

При полимеризации глицидилметакрилата в блоке в присутствии перекиси бензоила был получен бесцветный прозрачный стеклообразный полимер с теплостойкостью, равной 77°. Иные результаты были получены в присутствии эфирата фтористого бора. Полимеризация при температуре от 20 до 70° привела к получению линейного стеклообразного полимера, растворимого в ацетоне, спирте и диоксане, с теплостойкостью ~120°. Вследствие наличия остаточной ненасыщенности в циклическом полимере дальнейшее нагревание образца при 70° или более высокой температуре приводит к образованию нерастворимого блока, не размягчающегося при нагревании до 200° и выше. В табл. 2 приведены свойства полимеров глицидилметакрилата разного типа.

Таблица 2

Влияние структуры полимера на свойства

Мономер	Полимеры		
	радикальный	катионный	катионный трехмерный
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{H}_2\text{C}=\text{C} \\ \\ \text{C}=\text{O} \\ \\ \text{O} \\ \\ \text{CH}_2 \\ \\ \text{O} \diagup \text{CH} \\ \diagdown \text{CH}_2 \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ -\text{CH}_2-\text{C}- \\ \\ \text{C}=\text{O} \\ \\ \text{O} \\ \\ \text{CH}_2 \\ \\ \text{O} \diagup \text{CH} \\ \diagdown \text{CH}_2 \end{array}$	$\left[\begin{array}{c} \text{CH}_2 \quad \text{CH}_3 \\ \quad \\ -\text{O}-\text{CH} \diagup \text{C}-\text{CH}_2- \\ \quad \\ \text{CH}_2 \quad \text{CO} \\ \\ \text{O} \\ m \end{array} \right]$	$\left[\begin{array}{c} \text{O}-\text{CH}-\text{CH}_2- \\ \\ \text{CH}_2 \\ \\ \text{O} \\ \\ \text{C}=\text{O} \\ \\ \text{C}-\text{CH} : \\ \\ \text{CH}_2 \\ n \end{array} \right]$
T. размягч., °C	77	120	~200
d_4^{20}	1,2966	1,2531	1,2547
Молярное сжатие, $\text{cm}^3/\text{моль}$	20,65	16,84	17,00

При рассмотрении табл. 2 видно, что различия в структуре полимеров отражаются на величинах молярного сжатия, подтверждающих наличие меньшей плотности упаковки для полимеров циклического строения. Меньшие значения контракций для полимеров циклического строения, очевидно, связаны со стерическими препятствиями, возникающими при образовании циклических звеньев, придающих цепям жесткость. Соответственно с увеличением жесткости цепей возрастает температура стеклования для полимеров циклического строения.

Экспериментальная часть

Исходные продукты. Глицидилметакрилат получали по методике, описанной ранее [6], в которую нами были внесены изменения, а именно, в качестве катализатора был применен йодистый тетраэтиламмоний.

В трехгорлую колбу с мешалкой поместили 400 г эпихлоргидрина, 50 г калиевой соли метакриловой кислоты, 0,08 г β -фенилнафтиламина и 0,28 г йодистого тетраэтиламмония. Смесь нагревали при 95–98° в течение 10–15 час. при непрерывном пере-

мешивании. После охлаждения реакционную смесь отделяли от выпавшего хлористого калия, сушили сернокислым натрием и перегоняли в присутствии β -фенилнафтиламина. Получено 38 г вещества с т. кип. 73,8—74°/4 мм, что составляет 66,3% от теоретического.

Найдено, %: С 59,28; Н 7,12. $C_7H_{10}O_3$. Вычислено, %: С 59,12; Н 7,02
Найдено, %: Br 52,94. $C_7H_{10}O_3Br_2$. Вычислено, %: Br 52,94

Глицидилакрилат [7]. В трехгорлую колбу с мешалкой помещали 370 г эпихлоргидрина и при непрерывном перемешивании в течение 6—8 час. при температуре реакционной массы 110—115° добавляли 110 г калиевой соли акриловой кислоты. Реакцию вели в присутствии сухого едкого натра. По окончании прибавления соли реакционную смесь перемешивали при 120° в течение 18—20 час. После охлаждения от реакционной смеси отфильтровывали хлористый калий, промывали смесь водой, сушили сернокислым натрием и перегоняли в присутствии β -фенилнафтиламина. Получено 34,5 г вещества с т. кип. 71—71,5°/6 мм, что составляет 24,3% от теоретического.

Найдено, %: С 56,19; Н 6,31. $C_6H_8O_3$. Вычислено, %: С 56,22; Н 6,29
Найдено, %: Br 55,28; $C_6H_8O_3Br_2$. Вычислено, %: Br 55,51

Полимеризация в присутствии эфираата фтористого бора. Полимеризацию проводили в запаянных ампулах; к охлажденному до —15° глицидному эфиру добавляли эфират фтористого бора. Для предотвращения возможной полимеризации по радикальному механизму опыты проводили в присутствии гидрохинона. Смесь оставляли стоять при комнатной температуре. Через 15—20 мин. вязкость начинала повышаться, и через 2—3 часа реакционная смесь переходила в не текучее состояние *.

Смесь выдерживали при комнатной температуре еще 45—46 час. Полученные полимеры очищали растворением в этиловом спирте или ацетоне и осаждением в сухой серный эфир. У высущенных полимеров определяли характеристическую вязкость, используя вискозиметр Оствальда, содержание двойных связей по Кауфману, содержание эпоксидных групп (растворением навески полимера в ацетоне, содержащем соляную кислоту, и обратным титрованием раствором едкого натра [8]), молекулярный вес (криоскопическим методом).

Полимеризация глицидилметакрилата в присутствии хлористого алюминия. К свежеперегнанному глицидилметакрилату, содержащему 0,1% гидрохинона, было добавлено в два приема 3,5% безводного хлористого алюминия. Через 48 час. стояния при комнатной температуре вязкая масса была разбавлена этиловым спиртом и высажена в сухой эфир. Выход полимера составлял 15,75%.

Получение блочного полимера глицидилметакрилата. К свежеперегнанному глицидилметакрилату добавляли 0,4—0,6 вес. % эфирата фтористого бора и 0,1—0,12 вес. % гидрохинона. Смесь выдерживали при комнатной температуре 24 часа и далее нагревали при 70° в течение 24 час. Для достижения конечной теплостойкости полученный бесцветный стеклообразный полимер с температурой размягчения около 120° нагревали при 70° еще в течение 50 час. или при 80—100° в течение 25—30 час. У полученных полимеров определяли температуру размягчения и плотность.

Получение блочного полимера в присутствии перекиси бензоила. Глицидилметакрилат, содержащий 0,2 вес. % перекиси бензоила, нагревали в запаянных ампулах при температуре от 50 до 100° в течение 36 час. По окончании полимеризации у полученного бесцветного прозрачного полимера определяли температуру стеклования и плотность.

Выводы

Изучены полимеризация и свойства полимеров глицидных эфиров акриловой и метакриловой кислот, полученных в присутствии катализаторов ионного типа.

Показано, что полимеры, образовавшиеся по внутри- и межмолекулярному механизму и имеющие циклическое строение, отличаются по температуре стеклования и величинам молярного сжатия от полимеров, полученных в присутствии инициаторов радикального типа.

Институт высокомолекулярных соединений АН СССР

Поступила в редакцию
12 IV 1962

* При полимеризации глицидилакрилата образующийся полимер нерастворим в мономере и выпадает из реакционной смеси.

ЛИТЕРАТУРА

1. И. А. Арбузова, В. Н. Ефремова, Высокомолек. соед., 1, 455, 1959.
2. I. Erickson, пат. США 2556075, 1951; Chem. Abstrs., 45, 7377, 1951.
3. А. А. Берлин, Г. Л. Попова, Т. А. Макарова, Высокомолек. соед., 1, 963, 1959.
4. И. А. Арбузова, В. Н. Ефремова, Высокомолек. соед., 2, 1586, 1960.
5. Г. С. Колесников, С. Л. Давыдова, Успехи химии, 29, 1474, 1960.
6. Пат. США 2537981, 1951; Chem. Abstrs., 45, 5177, 1951.
7. Пат. США 2524432; Chem. Abstrs., 45, 2018, 1951.
8. К. И. Черняк, Эпоксидные компаунды и их применение, Судпромгиз, 1959, стр. 13.

CYCLIC POLYMERIZATION OF GLYCIDYL ESTERS OF UNSATURATED ACIDS IN THE PRESENCE OF IONIC CATALYSTS

I. A. Arbuzova, V. N. Efremova, A. G. Eliseeva, M. F. Zinder

S u m m a r y

The polymerization of glycidyl acrylates and methacrylates in the presence of ionic catalysts and the properties of the resultant polymers have been investigated. It has been found that the polymers, formed according to the intra- and intermolecular mechanisms and of cyclic structure, differ in glass temperatures, densities and molar compressibilities from those obtained by polymerization at the double bond induced by radical type initiators. The contraction value of the ring polymers confirm their lesser packing density, which is the result of steric hindrances arising in the formation of cyclic units.