

УДК 541.64

СИНТЕЗ РЕАКЦИОННОСПОСОБНЫХ ПОЛИМЕРОВ.
ИЗУЧЕНИЕ РЕАКЦИЙ ПРИСОЕДИНЕНИЯ ЭПОКСИДНОГО КОЛЬЦА
К КАРБОКСИЛЬНОЙ ГРУППЕ В ПОЛИМЕРАХ

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

В последние годы большое внимание уделяют вопросам синтеза полимеров, содержащих реакционноспособные группы. Введение в боковую цепь полимера функциональных групп, которые легко подвергаются реакциям конденсации или присоединения, позволяет проводить их дальнейшие превращения. Представляют, например, интерес полимеры, содержащие α -окисные циклы, способные реагировать с соединениями, содержащими подвижный атом водорода [1].

В настоящей работе приводятся результаты изучения реакций α -окисного кольца и карбоксильной группы, осуществленных в сополимерах глицидилметакрилата (ГМА) и метакриловой кислоты (МАК).

Ранее нами была изучена полимеризация ГМА и показано, что в присутствии инициаторов радикального типа она протекала по двойной связи без участия α -окисного кольца [2].

Полимеризация под влиянием ионных катализаторов (эфирата фтористого бора, хлористого алюминия) приводила к циклическим полимерам, образование которых происходило при взаимодействии двойной

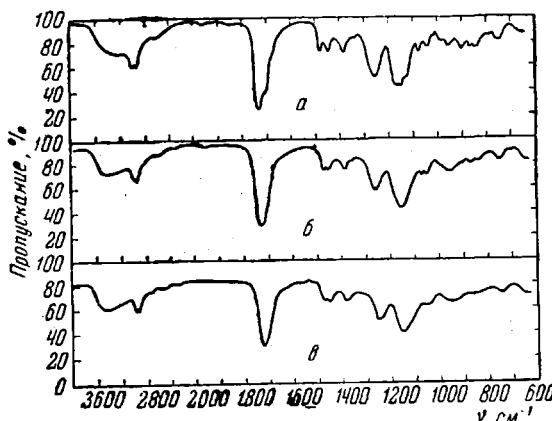


Рис. 1. ИК-спектры сополимеров глицидилметакрилата и метакриловой кислоты:
а — линейный сополимер, б — сополимер после нагревания при 120°, в — сополимер после нагревания при 140°

мерам, образование которых происходило при взаимодействии двойной связи и α -окисного кольца [3, 4].

В соответствии с этими данными мы проводили сополимеризацию ГМА и МАК в присутствии инициаторов радикального типа для получения сополимера, содержащего α -окисные и карбоксильные группы.

Сополимер был получен при нагревании ГМА с МАК, взятых в количестве 1 и 1,6 молей соответственно, в диоксане в присутствии перекиси бензоила. Выделенный из раствора сополимер очищали растворением в диоксане и осаждением в сухой серный эфир. Для предотвращения сплавления сополимер хранили в растворе в диоксане. Состав сополимера по

содержанию эпоксидных и карбоксильных групп соответствовал эквимолекулярному.

Изучение реакций проводили на пленках, приготовленных из линейного сополимера и далее подвергнутых нагреванию. Осуществление реакций присоединения было подтверждено ИК-спектрами этих сополимеров *. На рис. 1 приведены ИК-спектры линейного сополимера и трехмерных сополимеров, образовавшихся после нагревания при 120 и 140°.

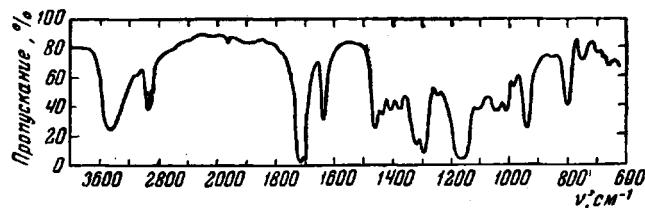


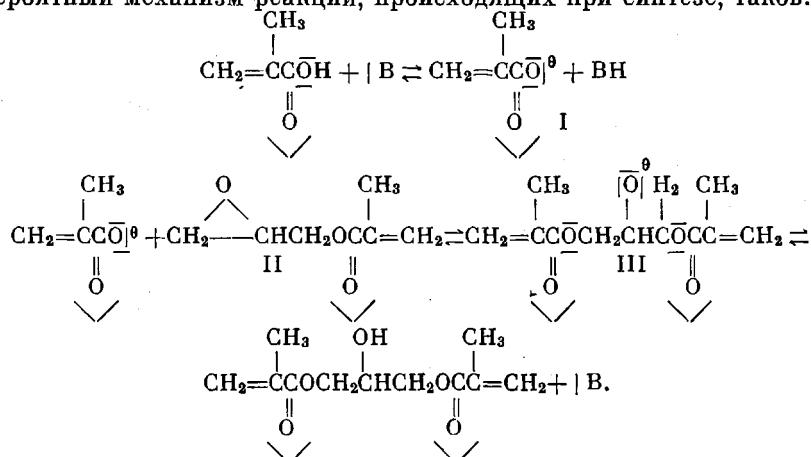
Рис. 2. ИК-спектр 1,3-диметакрилового эфира глицерина

Присутствующие в спектре линейного сополимера (спектр *a*) полосы поглощения, характерные для эпоксидного кольца ГМА (910 и 842 cm^{-1}), а также C=O в карбоксильной группе (1705 cm^{-1}), становятся менее резкими и исчезают после завершения процесса термообработки. Наряду с этим появляется полоса поглощения, указывающая на образование гидроксильной группы (3500 cm^{-1}) (спектры *b* и *c*).

Строение спивающего мостика было подтверждено синтезом не описанного ранее диметакрилового эфира глицерина, осуществленным нами взаимодействием МАК с ГМА в присутствии пиридиния, как катализатора.

Структура полученного эфира была подтверждена также ИК-спектром (рис. 2). В ИК-спектре диметакрилового эфира глицерина отсутствуют полосы поглощения, характерные для эпоксидного кольца ГМА ($910 - 842 \text{ см}^{-1}$), и появляется полоса поглощения, характеризующая гидроксильную группу ($\sim 3500 \text{ см}^{-1}$). Имеется и полоса поглощения в области 1640 см^{-1} , обусловленная двойной связью $\text{C}=\text{C}$. Наличие в спектре поглощения полосы, характерной для вторичного спирта (815 см^{-1}), подтверждает направление раскрытия эпоксидного кольца с образованием 1,3-диметакрилового эфира глицерина.

Вероятный механизм реакций, происходящих при синтезе, таков:



Полученный при действии основания NaHCO_3 карбонион I взаимодействует с ГМА. Промежуточное соединение III присоединяет протон и образует 1,3-диметакрилат глицерина.

* Спектры поглощения снимали на ИК-спектрофотометре «Ниппон-Бунко» модель DS-301 в области от 4000 до 660 см^{-1} с призмами из NaCl.

Экспериментальная часть

Глицидилметакрилат синтезировали по методике, описанной ранее [4]. Полученный ГМА имел т. кип. 67—67,2°/2,5 мм.

Найдено, %: С 59,19; Н 7,07; $C_7H_{10}O_3$. Вычислено, %: С 59,12; Н 7,02.

Найдено, %: Br 52,94. $C_7H_{10}O_3Br_2$. Вычислено, %: Br 52,94.

Применили свежеперегнанную метакриловую кислоту, т. кип. 70°/15 мм.

Сополимер ГМА и МАК. В колбу с обратным холодильником помещали 2,5 г (0,018 моля) ГМА, 2,5 г (0,029 моля) МАК, 0,2 вес.% перекиси бензоила и 10 мл диоксана. Смесь нагревали при 78—80° до достижения заметной вязкости (примерно 2 часа). Сополимер осаждали сухим серным эфиром. Выделенный сополимер вновь растворяли в сухом диоксане и хранили в растворителе. Сополимер анализировали на содержание карбоксильных и эпоксидных групп. Карбоксильные группы определяли растворением сополимера в диоксане и титрованием раствора 0,5 н. спиртовым раствором едкого калия. Содержание карбоксильных групп составляло ~ 50,0%.

Для определения эпоксидных групп сополимер растворяли в диоксане и затем добавляли солянную кислоту, растворенную в диоксане. Содержание эпоксидных групп в сополимере составляло ~ 53,0%.

Диметакриловый эфир глицерина. Смесь 40 г (0,28 моля) ГМА, 19 г (0,22 моля) МАК, 0,8 вес.% пиридина, 35 мл бензола и 0,9 вес.% фенил-β-нафтиламина нагревали в запаянной ампуле 3 часа при 70° и 3 часа при 80°. После охлаждения ампулу вскрывали и смесь разгоняли в вакууме.

Получено 24 г вещества с т. кип. 120—121°/5,5·10⁻³ мм, что составляет 47,4% от теоретического (считая на МАК). Содержание двойных связей гидрированием составляло 98,8%.

Найдено, %: ОН 7,65 (по методу Верлея). $C_{11}H_{16}O_5$. Вычислено, %: ОН 7,45.

Выводы

1. Синтезирован линейный сополимер глицидилметакрилата и метакриловой кислоты и изучено взаимодействие эпоксидного кольца и карбоксильной группы, осуществляющееся при нагревании сополимера и приводящее к образованию «сшитой» структуры.

2. Строение сшивающего мостика было подтверждено ИК-спектрами сополимеров глицидилметакрилата и метакриловой кислоты, а также спектром диметакрилового эфира глицерина, синтезированного нагреванием глицидилметакрилата с метакриловой кислотой в присутствии пиридина и фенил-β-нафтиламина.

Институт высокомолекулярных
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
10 VII 1964

ЛИТЕРАТУРА

1. I. Jwakura, T. Kurosaki, N. Nakabayashi, Makromolek. Chem., 44—46, 570, 1961.
2. И. А. Арбузова, В. Н. Ефремова, Высокомолек. соед., 1, 455, 1959.
3. И. А. Арбузова, В. Н. Ефремова, Высокомолек. соед., 2, 1586, 1960.
4. И. А. Арбузова, В. Н. Ефремова, А. Г. Елисеева, М. Ф. Зиндер, Высокомолек. соед., 5, 1819, 1963.

A STUDY OF THE ADDITION OF THE EPOXIDE RING TO THE CARBOXYL GROUP OF POLYMERS

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

Summary

The linear copolymer of glycidyl methacrylate and methacrylic acid has been synthesized and the reaction of the epoxide ring with the carboxyl group in the copolymer has been investigated. The reaction between the functional groups was carried out by heating the linear copolymer to 120—140° and led to the formation of a crosslinked structure. Confirmation of the addition reaction was obtained in a study of the IR spectra of the copolymers which showed that the absorption bands characteristic of the carboxyl CO and the epoxide ring disappear and the hydroxyl group appear. The structure of the crosslinking bridge was determined in a study of the IR spectra of the glyceryl dimethacrylate synthesized for the first time by the action of methacrylic acid on glycidyl methacrylate in the presence of pyridine and phenyl-β-naphthylamine. The presence of absorption bands characteristic of a secondary alcohol confirm the opening of the epoxide ring with formation of glyceryl 1,3-dimethacrylat glycerate.