

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том (A) XI

СОЕДИНЕНИЯ

1969

№

УДК 66.095.26:678.55-13

ПОЛУЧЕНИЕ ВОДОРАСТВОРИМЫХ СОПОЛИМЕРОВ ОКИСИ ЭТИЛЕНА С ЭПИХЛОРГИДРИНОМ И ЭПИБРОМГИДРИНОМ

Т. Н. Куренъгина, Л. В. Алферова, В. А. Кропачев

Полимеры, содержащие функциональные группы, представляют широкие возможности для модификации их физических и химических свойств.

Целью данной работы является получение водорастворимых сополимеров с реакционноспособными функциональными группами на основе циклических окисей.

Известно, что полиэтиленоксид растворим в воде до молекулярных весов порядка 50 000—70 000 [1]. Представляло интерес ввести в цепь полиэтиленоксида функциональные группы, сохранив при этом водорастворимость полимера. В качестве сомономеров были выбраны эпихлоргидрин (ЭХГ) и эпивромгидрин (ЭБГ).

Реакционная способность атома хлора в полиэпихлоргидрине была отмечена в ряде работ [2—8], о полимерах же ЭБГ в литературе сравнительно мало данных [9].

В работе получены сополимеры окиси этилена (ОЭ) с различным содержанием звеньев галоидсодержащего компонента в цепи и исследована реакционноспособность атома галогена в этих сополимерах.

Сополимеры ОЭ — ЭХГ с характеристической вязкостью 0,15—1,5 на катализитических системах $Zn(C_2H_5)_2 - H_2O$ (1 : 1 M) и $Al(C_2H_5)_3 - H_2O$ (1 : 1 M) образуются при всех исследованных нами исходных соотношениях мономеров, в то время как сополимер ОЭ — ЭБГ на системе $Zn(C_2H_5)_2 - H_2O$ получен лишь с малым выходом и низкой характеристической вязкостью ($\sim 0,08$).

Сополимеры хорошо растворимы в воде, что указывает на отсутствие примесей гомополимера ЭХГ или ЭБГ. Анализ фракций, полученных при дробном осаждении сополимеров, показал идентичность их состава, что свидетельствует об отсутствии примесей гомополимера ОЭ. Состав сополимеров определяли на основании аналитических данных по содержанию галогена.

Константы сополимеризации, рассчитанные для этих мономеров, равны:

$$r_1(O\bar{E}) = 1,15 \pm 0,05; \quad r_2(\text{ЭХГ}) = 0,12 \pm 0,01;$$

$$r_1(O\bar{E}) = 3,15 \pm 0,15; \quad r_2(\text{ЭБГ}) = 0,31 \pm 0,02$$

Результаты опытов по сополимеризации ОЭ — ЭХГ и ОЭ — ЭБГ представлены в табл. 1, 2.

Растворимые в воде сополимеры в случае ОЭ — ЭХГ и ОЭ — ЭБГ образуются, когда исходная смесь мономеров содержит не более 25—30 мол. % компонента, содержащего галоген. Большее количество ЭХГ или ЭБГ в исходной смеси приводит к образованию сополимера с ухудшенной растворимостью в воде. Уменьшение выхода и величины характеристической вязкости с увеличением мольной доли ЭХГ или ЭБГ в сополимерах согласуется с данными по реакционноспособности мономеров.

Таблица 1

Сополимеризация ОЭ — ЭХГ на катализитической системе
 $[Al(C_2H_5)_3 \cdot H_2O] = 0,55$ мол. % от суммы мономеров
 при 3° в толуоле
 (80 мол. % от суммы мономеров)

Состав исходной смеси, мол. %		Время, часы	Выход, %	[η] *	Состав сopolимера, мол. %	
ОЭ	ЭХГ				ОЭ	ЭХГ
10	90	24	14	0,18	65,7	34,3
25	75	25	10	0,40	70,6	29,4
50	50	24	17	0,70	81,0	19,0
75	25	28	12,6	0,90	88,7	11,3
90	10	28	8,0	1,20	98,1	1,9

* [η] измеряли в воде при 25° .

Таблица 2

Сополимеризация ОЭ — ЭБГ на катализитической системе $Al(C_2H_5)_3 - H_2O$ (1 : 1 M)
 $[Al(C_2H_5)_3 - H_2O] = 0,50$ мол. % от суммы мономеров; [толуол] = 30 мол. % от суммы мономеров при 3°

Состав исходной смеси, мол. %		Время, часы	Выход, %	[η] *	Состав сopolимера, мол. %	
ОЭ	ЭБГ				ОЭ	ЭБГ
25	75	120	10,4	0,20	56,0	44,0
50	50	120	10,0	0,22	74,0	26,0
75	25	110	8,0	0,22	85,0	15,0
90	10	120	10,0	0,26	87,8	12,2

* [η] измеряли в воде при 25° .

При изучении сополимеризации ОЭ и ЭХГ на катализитической системе $Zn(C_2H_5)_2 - H_2O$ было определено влияние температуры процесса и концентрации катализатора на характеристическую вязкость и состав сополимера (табл. 3).

Таблица 3

Влияние условий сополимеризации на свойства сополимеров ОЭ — ЭХГ

(Состав исходной смеси ОЭ : ЭХГ = 3 : 1 M; выход 20%)

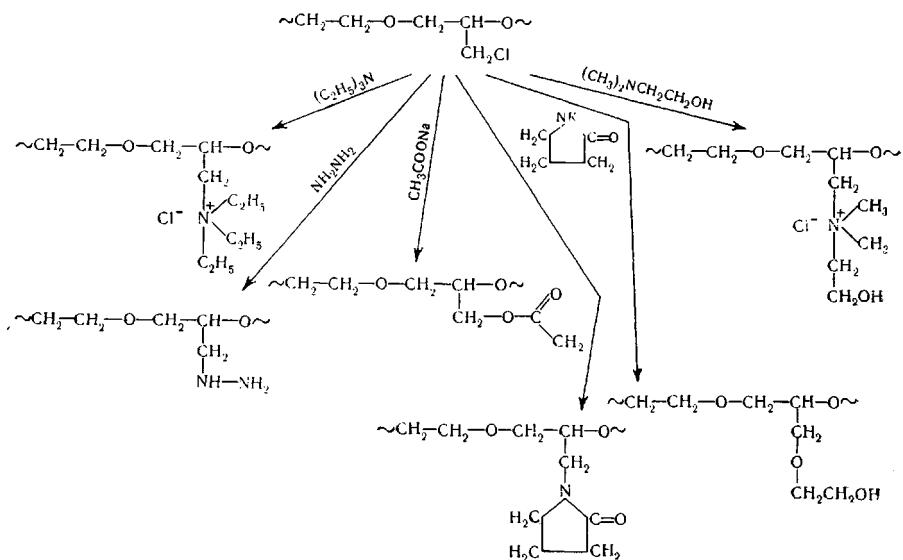
Температура, °C	$Zn(C_2H_5)_2 - H_2O$, мол. % от суммы мономеров	Состав сopolимера, мол. %		[η] *
		ОЭ	ЭХГ	
50	0,025	95,0	5,0	2,42
65	0,025	95,8	4,2	1,92
80	0,025	95,0	5,0	1,24
80	0,050	91,7	8,3	0,84
80	0,075	88,6	11,3	0,62

* [η] определяли в воде при 25° .

Как видно из табл. 3, характеристическая вязкость уменьшается с увеличением температуры и концентрации катализатора. На состав сополимера температура в исследованном пределе влияния не оказывает, увели-

чение же концентрации катализатора ведет к увеличению доли ЭХГ в сополимере.

С полученными сополимерами, содержащими 1,5—35 мол. % галоидсодержащего мономера, был проведен ряд реакций в цепях с целью замены атома галогена на другие функциональные группы. В качестве реагентов использовали: триэтиламин, диметиламиноэтанол, ацетат натрия, гидразингидрат, гликолят натрия и α -пирролидонат калия:



Результаты опытов приведены в табл. 4.

Как видно из табл. 4, замещение ковалентного галогена на ионный или соответствующую функциональную группу проходит на 90—100 %. Сле-

Таблица 4
Замещение атома хлора в сополимерах ОЭ — ЭХГ

Реагент	Мольная доля звеньев ЭХГ в сополимере	Температура реакции, °C	Время, часы	$[\eta]$ * исходного сополимера	Замещение галогена, %	$[\eta]$ * продукта реакции	Растворитель
Диметиламиноэтанол **	5,0	100	24	1,53	98,0	1,42	Диметиламиноэтанол
	11,0	100	24	0,75	97,0	0,76	
	18,0	100	22	0,40	97,0	0,34	
	34,4	100	22	0,15	90,0	0,12	
Триэтиламин ***	4,2	80	60	1,10	50,0		Этанол
	5,7	80	60	0,98	30,0		
Ацетат натрия	3,0	80	5	1,52	100,0	1,48	Этанол абсолюtnый
	5,0	80	5	1,20	100,0	1,12	
Гидразингидрат	3,0	80	5	1,50	97,0	1,50	Этанол
	11,0	80	5	0,62	98,0	0,59	
Гликолят Na	5,0	100	48	1,48	98,0	1,40	То же
	12,0	100	48	0,82	100,0	0,78	
α -Пирролидонат калия	1,5	80	5	2,00	100,0	1,93	Бензол абсолюtnый

* $[\eta]$ измеряли в воде при 25°. ** Ошибка анализа $\pm 2\%$. *** Ионный галоген определяли методом потенциометрического титрования.

дует отметить, что лучшим из двух исследованных нами аминирующих агентов является диметиламиноэтанол, переводящий в ионное состояние 90—98% ковалентного галогена, в то время как триэтиламин превращает лишь 50% галогена при выбранных нами условиях реакции.

Из приведенных данных видно, что деструкции полимеров в условиях реакции не происходит: величины характеристической вязкости исходных сополимеров и выделенных после реакций близки.

Реакции замещения галогенов в сополимерах проводили на образцах, содержащих небольшое количество звеньев галоидсодержащего мономера. Исследование продолжается в направлении замены галогена в сополимерах, содержащих большую долю ЭХГ или ЭБГ, и выбора оптимальных условий этих реакций.

Экспериментальная часть

Очистку и осушку реагентов и растворителей, а также постановку опытов по сополимеризации ОЭ—ЭХГ и ОЭ—ЭБГ на металлоорганических каталитических системах проводили по методикам, описанным в [10].

Р е а к ц и я а м и н и р о в а н и я. Навеску сополимера (0,5—1 г) растворяли в диметиламиноэтаноле (восьмикратный мольный избыток), ампулу запаивали и помещали в термостат при 80°. Через 10—12 час. ампулу вскрывали, непрореагировавший диметиламиноэтанол удаляли под вакуумом, полимер промывали метанолом, сушили в вакууме до постоянного веса. В случае аминирования триэтиламином навеску сополимера (~0,5 г) растворяли в этаноле, добавляли трехкратный мольный избыток триэтиламина и смесь нагревали при 80° в течение 36—40 час. с обратным холодильником. Затем полимер осаждали петролейным эфиром, сушили в вакууме до постоянного веса. Ионный галоген определяли методом потенциометрического титрования в водном растворе.

Р е а к ц и я с г л и к о л я т о м н а т р и я. Навеску сополимера (0,5—1 г) помещали в ампулу, растворяли в абсолютном этиловом спирте, к раствору добавляли рассчитанное количество гликолята натрия. Запаянную ампулу помещали в термостат при 160°. Через 48 час. ампулу вскрывали, осаждали сополимер петролейным эфиром, сушили до постоянного веса. Гидроксильные группы определяли методом ацетилирования.

Р е а к ц и я с г и д р а з и н г и д р а т о м. Навеску сополимера и пятикратный мольный избыток гидразингидрата кипятили 5 час. с обратным холодильником в растворе этилового спирта. После охлаждения раствора часть спирта удаляли, полимер осаждали петролейным эфиром, сушили в вакууме до постоянного веса. Гидразидные группы определяли методом иодометрического титрования. Полученный продукт полностью растворяется в воде.

Р е а к ц и я с а ц е т а т о м н а т р и я. Навеску сополимера, растворенную в абсолютном этаноле, помещали в колбу, снабженную обратным холодильником и трубкой для ввода аргона. Туда же вводили рассчитанное количество безводного ацетата натрия. Раствор кипятили в атмосфере аргона в течение 5 час. Осаждение и сушку сополимера проводили вышеописанным способом. Сложноэфирные группы определяли методом омыления.

Р е а к ц и я с α-пирролидонат о к а л и я. Навеску сополимера и рассчитанное количество пирролидоната калия растворяли в сухом бензоле и помещали в колбу, снабженную обратным холодильником и трубкой для ввода аргона. Смесь кипятили в течение 4—5 час. Затем полимер выделяли вышеописанным способом. Степень замещения галоида определяли элементарным анализом на азот и непрореагировавший галоген.

Во всех случаях наличие замещения атома галогена в сополимерах на соответствующую функциональную группу качественно подтверждали ИК-спектрами.

Выводы

1. На каталитических системах $Zn(C_2H_5)_2 - H_2O$ (1 : 1 M) и $Al(C_2H_5)_3 - H_2O$ (1 : 1 M) получены водорастворимые сополимеры окиси этилена с эпихлоргидрином (ОЭ—ЭХГ) и окиси этилена с эпивромгидрином (ОЭ—ЭБГ) и вычислены их константы сополимеризации.

2. Установлено, что характеристическая вязкость этих сополимеров уменьшается при увеличении концентрации катализатора и температуры процесса.

3. Приведены реакции замещения галоида в сополимерах ОЭ—ЭХГ на следующие функциональные группы: ацетатную, гидразинную, α -пирролидонат, гликолятную, аминную.

4. Установлено в результате реакции, что атомы галогена замещаются на 90—100% и практически сохраняется величина характеристической вязкости исходных сополимеров.

Институт высокомолекулярных
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
22 VIII 1969

ЛИТЕРАТУРА

1. Дж. Фурукава, Т. Саегуса, Полимеризация альдегидов и окисей, изд-во «Мир», 1965, стр. 175.
2. Пат. США 2599799, 1952; Chem. Abstrs., 46, 8415c, 1952.
3. Пат. США 2483749, 1949; Chem. Abstrs., 44, 2040c, 1950.
4. J. Stenberg, Collect. Czechoslov. chem. Communic., 29, 478, 1964.
5. Пат. США 3158580, 1964; Chem. Abstrs., 62, 5423c, 1965.
6. E. G. Vandenberg, Rubber and Plast. Age, 46, 1139, 1143, 1059, 1061, 1965.
7. D. W. West, C. S. Marvel, J. Polymer Sci., 60, 149, 1962.
8. М. Г. Зеленская, Ф. Л. Колодкин, Ф. П. Сидельковская, В. А. Пономаренко, Изв. АН СССР, серия химич., 1968, 1105.
9. Пат. Австралии 6871/61, 1961.
10. Т. Н. Куреньгина, Л. В. Алферова, В. А. Кропачев, Высокомолек. соед., 8, 293, 1966.

COPOLYMERS OF ETHYLENE OXIDE WITH EPICHLOROHYDRIN AND EPIBROMHYDRIN SOLUBLE IN WATER

T. N. Kuren'gina, L. V. Alferova, V. A. Kropachev

Summary

Soluble in water copolymers of EO with ECH have been prepared with catalysts $Zn(C_2H_5)_2 - H_2O$ (1 : 1) and $Al(C_2H_5)_3 - H_2O$ (1 : 1) and copolymerization constants have been calculated. The polymers intrinsic viscosity is inversely proportional to the catalyst concentration and temperature. Substitution of halogen atoms on acetate hydrazide, glycole and α -pyrrolidon groups proceeds on 90—100%, the intrinsic viscosity of the copolymers being practically unchanged.