

3. C. Lee, O. K. Johansson, J. Polymer Sci., A3, 5166, 1966; S. Boileau, G. Champertier, P. Sigwalt, International Symposium on Macromolecular Chemistry, Prague, 1965, p. 379.
4. M. Morton, R. Milkowich D. B. McIntyre, L. J. Bradley, J. Polymer Sci., A1, 443, 1963.
5. R. A. Miller, C. S. Price, J. Polymer Sci., 34, 161, 1959.
6. К. А. Билевич, Н. Н. Бубнов, В. В. Бухтияров, О. Ю. Охлобистин. Докл. АН СССР, 174, 594, 1967.
7. Н. Н. Лебедев, Ю. И. Баранов, Высокомолек. соед., 8, 198, 1966.

УДК 66.095.26:678.55

О МЕХАНИЗМЕ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ЭПОКСИДНЫХ СОЕДИНЕНИЙ В ПРИСУТСТВИИ ТРЕТИЧНЫХ АМИНОВ

М. Ф. Сорокин, Л. Г. Шодэ, А. В. Штейнпресс

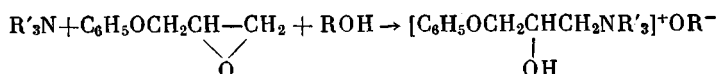
Хотя о возможности катализа полимеризации эпoxidных соединений (ЭС) третичными аминами (ТА) известно давно, механизм этого процесса до сих пор неясен. В последнее время каталитическую активность ТА в процессах полимеризации ЭС в присутствии гидроксилсодержащих сокатализаторов (ГС) связывают с образованием двойного молекулярного комплекса — ТА · ГС [1, 2] или тройного молекулярного комплекса — ТА · ЭС · ГС [3, 4].

Однако, продолжая наши исследования в области полимеризации ЭС в присутствии основных катализаторов [5], мы установили, что при катализе полимеризации эпoxidных соединений ТА и ГС процесс протекает через стадию образования соединений четвертичного аммония (ЧА).

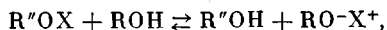
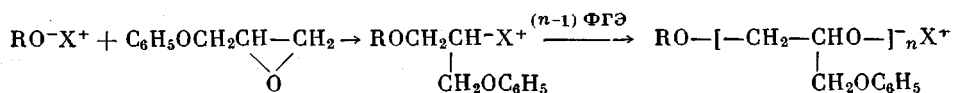
Объектом исследования служил фенилглицидиловый эфир (ФГЭ), катализаторами — гексилдиметиламин и триэтиламин, а в качестве ГС применяли различные алифатические спирты. Полимеризацию проводили при 50—100° в блоке (в открытой системе и в запаянных ампулах, заполненных сухим очищенным азотом) до полной конверсии ФГЭ. ТА и ГС добавляли в количестве 0,025—0,1 моль на моль ФГЭ.

В неочищенных продуктах полимеризации методом тонкослойной хроматографии на окиси алюминия [6] и цветной реакцией с бромфеноловым синим [7] нами были найдены соединения ЧА. Титриметрическим анализом продукта полимеризации ФГЭ в присутствии 5 мол. % гексилдиметиламина и 5 мол. % бутанола при 80° было установлено, что в форму ЧА перешло более 15% ТА. В тоже время полимеры, очищенные от низкомолекулярных соединений, не содержали азота и представляли собой простые полиэфиры с коэффициентом полимеризации 4—6, имеющие в молекуле одну гидроксильную группу.

Присутствие в реакционной смеси соединений ЧА свидетельствует о том, что в условиях полимеризации идет взаимодействие между ТА, ФГЭ и ГС с образованием алкоголята ЧА по схеме



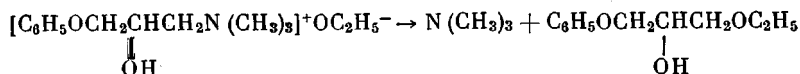
Каталитическое действие образующегося алкоголята ЧА должно быть аналогичным действию алкоголятов щелочных металлов [5]:



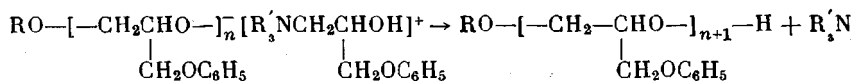
где R и R'' — остатки спирта или олигомерного полиэфира, а X — катион щелочного металла или аммония.

Возможность взаимодействия ТА с ЭС в присутствии спиртов и фенолов с образованием алкоголятов (фенолятов) ЧА была показана нами ранее [6, 8].

Известно, однако, что алкоголяты ЧА склонны к деструкции, особенно при повышенных температурах [9], что может привести к усложнению схемы процесса полимеризации. С целью изучения направления разложения таких алкоголятов ЧА нами был синтезирован иодид 3-фенокси-2-оксипропилтриметиламмония и проведена деструкция его мольным избытком этилата натрия. Из продуктов реакции был выделен 3-фенокси-1-этоксипропанол-2 с выходом более 70%.



Таким образом, разложение алкоголята ЧА, образующегося в процессе полимеризации, также должно приводить к получению олигомерных полиэфиров, имеющих одну концевую гидроксильную группу:



Возможно, что в условиях малых концентраций спирта и высокой температуры доля такого пути образования полимеров может оказаться довольно значительной.

Экспериментальная часть

Характеристики исходных ФГЭ, гексиддиметиламина и триэтиламина приведены в [8]. Бутиловый, гексилловый, октиловый, бензиловый и изопропиловый спирты (марки «ч.» или «ч.д.а.») обезвоживали кипячением над СаО с последующей фракционной перегонкой.

Полимеризация ФГЭ в открытой системе. В трехгорлую колбу, снабженную мешалкой, обратным холодильником и термометром, помещали 15 г ФГЭ и термостатировали его при температуре полимеризации (50—100°) в течение 15 мин. Затем добавляли расчетные количества (0,0025—0,010 моль) ТА и спирта. Полимеризацию вели до полной конверсии мономера.

Полимеризация ФГЭ в ампулах. В ампулу емкостью 50 мл, из которой предварительно сухим очищенным азотом был вытеснен воздух, помещали 15 г ФГЭ и расчетные количества ТА и спирта. Ампулу запаивали и помещали на 40 час. в термостат с температурой от 50 до 100°, поддерживаемой с точностью ±0,1°.

Полимеры очищали от низкомолекулярных примесей по методике [2]. Молекулярный вес полимеров определяли эбуллиометрически в ацетоне и криоскопически в диоксане. Содержание гидроксильных групп определяли по методу Верлея [10].

Иодид 3-фенокси-2-оксипропилтриметиламмония (т. пл. 157°) синтезировали из 3-фенокси-2-оксипропидиметиламина (полученного из диметиламина и ФГЭ по методике [11]) и иодистого метила. Для изучения деструкции 23,59 г иодида нагревали с 260 мл 0,55 н. раствора этилата натрия в этаноле при кипении с обратным холодильником в течение 40 час. Этанол отгоняли, остаток экстрагировали серным эфиром. После отгонки эфира получали 10,4 г желтоватой жидкости. 7 г этой жидкости очищали на колонке с окисью алюминия (элюент — хлороформ) и получали 6,45 г 3-фенокси-1-этоксипропанола-2 (выход 70%, считая на исходный иодид). Идентификацию проводили по элементарному составу, ИК-спектрам и результатам тонкослойной и газожидкостной хроматографии.

Выводы

Исследован процесс полимеризации фенилглицидилового эфира в присутствии третичных аминов и спиртов. Показано, что в процессе полимеризации образуются соединения четвертичного аммония, которые катализируют этот процесс.

Московский химико-технологический институт
им. Д. И. Менделеева

Поступила в редакцию
6 II 1968

ЛИТЕРАТУРА

1. М. Лидаржик, С. Стары, И. Млезива, Высокомолек. соед., 5, 748, 1963.
2. J. Tanaka, M. Tomio, H. Kakiuchi, J. Macromolek. Sci., A1, 471, 1967.
3. F. Patat, K. Eglmeier, Makromolek. Chem., 91, 231, 1966.
4. K. Eglmeier, F. Patat, Makromolek. Chem., 99, 202, 1966.
5. М. Ф. Сорокин, Э. А. Кочнова, Л. Г. Шодэ, Л. С. Михайлова, Лакокрасочные материалы и их применение, 1962, № 3, 4.
6. М. Ф. Сорокин, Л. Г. Шодэ, А. Б. Штейнпресс, Л. Н. Финякин, Кинетика и катализ, 9, 548, 1968.
7. H. E. Auerbach, Industr. and Engng Chem., Analyt. Ed., 15, 492, 1943.
8. М. Ф. Сорокин, Л. Г. Шодэ, Ж. орган. химии, 2, 1463, 1966; 4, 666, 1968.
9. G. A. Harlow, Analyt. Chem., 34, 1487, 1962.
10. И. П. Лосев, О. Я. Федотова, Практикум по химии высокополимерных соединений, Госхимиздат, 1962, стр. 93.
11. E. C. Shokal, H. A. Newey, Пат. США, 2643239, 1953.

УДК 66.095.26:678.84

ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ КРЕМНИЙСОДЕРЖАЩЕГО ВИНИЛЭТИНИЛКАРБИНОЛА

*М. Ф. Шостаковский, Ю. Г. Кряжев, Э. А. Окладникова,
А. В. Рженка, Н. В. Комаров*

Описанные в работах [1—3] полимеры винилацетиленовых спиртов представляют значительный интерес и находят применение в качестве клеев [1]. Мы предполагали, что введение кремнийорганического радикала в элементарное звено поливинилэтинилкарбинола может устранить некоторые его недостатки (низкую термостабильность, неспособность к плавлению и др.) и расширить область использования полимеров этого класса.

Ранее [3] сообщалось об осуществлении полимеризации триметилсилового эфира диметилвинилэтинилкарбинола (1,1-диметилпентен-4-ин-2-окситриметилсилана). В данной работе приведены результаты, полученные при исследовании свободно-радикальной полимеризации другого кремнийорганического производного винилэтинилкарбинола — 1-триэтилсилил-3-метилпентен-6-ин-4-ола-3 (ТМГ).

Экспериментальная часть

ТМГ, полученный согласно [4], имел n_D^{20} 1,4846 и т. кип. 116°/25 мм. Полимеризацию его проводили в круглодонной колбе с мешалкой, термометром и вводом азота. В колбу помещали 5 г мономера и 0,05 г динитрила азоизомасляной кислоты. Смесь нагревали при 80° в течение 5 час. в атмосфере азота, далее продукт растворяли в бензоле и трижды переосаждали в водно-спиртовую смесь (1:10). Полимер сушили в вакууме при 50° до постоянного веса. Выход полимера — 2,5 г (50%).

Найдено, %: С 70,42; Н 10,82; Si 11,75
($C_{14}H_{26}OSi$)_n. Вычислено, %: С 70,15; Н 10,5; Si 11,78.

Бромодирование полимера проводили в среде CCl_4 по [5]. Галоидированный полимер отфильтровывали и промывали метанолом. Молекулярный вес определяли термисторным микрометодом (метод обратной абуллиноскопии) в бензоле. ИК-спектры образцов снимали на спектрофотометре UR-10 в области 400—3600 cm^{-1} . Спектры полимеров снимали для образцов, запрессованных с КВг в соотношении 5 мг вещества на 400 мг КВг, по обычной методике. Термомеханическая кривая получена на приборе Цетлина при удельной нагрузке 0,6 $кг/см^2$ и скорости нагревания 100 град/час. Кривые термораспада снимали на автоматических термовесах АТВ-2 при скорости нагревания 120 град/час в вакууме.