

УДК 541.64:678 = 13:678.64

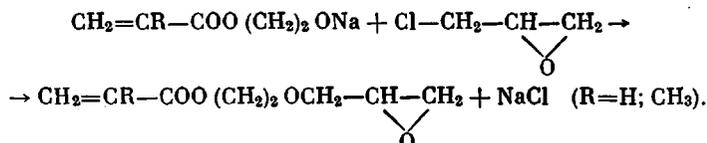
СИНТЕЗ ГЛИЦИДИЛОВЫХ ЭФИРОВ β -ОКСИЭТИЛАКРИЛАТА И
 β -ОКСИЭТИЛМЕТАКРИЛАТА И ИХ СОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ С
N-ВИНИЛЛАКТАМАМИ

Ф. Ибрагимов, Т. И. Усманов, Т. Г. Гафуров

Одним из путей получения эпоксидных полимеров является синтез соединений, содержащих наряду с α -окисным кольцом ненасыщенные группы, способные к полимеризации. В качестве такого мономера в последнее время используются глицидилметакрилат [1, 2], аллилглицидиловый эфир [3], радикальная полимеризация и сополимеризация которых с последующим структурированием приводят к получению технически ценных полимерных материалов. Глицидиловые эфиры акриловой и метакриловой кислот при сополимеризации со стиролом и акрилонитрилом образуют волокнообразующие сополимеры [1, 2].

В настоящем сообщении описан синтез новых мономеров глицидиловых эфиров — β -оксиэтилакрилата (ГОА) и β -оксиэтилметакрилатов (ГОМ) и их сополимеризация с N-виниллактамами.

ГОА и ГОМ получали взаимодействием алкоголята натрия β -оксиэтил-акрилата или β -оксиэтилметакрилата с эпихлоргидрином в ксилоле при 30—40°



Физико-химические константы полученных глицидиловых эфиров приведены в табл. 1.

Эфиры — бесцветные жидкости со специфическим запахом; они растворимы в ацетоне, спирте, диэтиловом эфире, бензоле, хлороформе и нерастворимы в воде. Синтезированные продукты могут быть перегнаны также без вакуума; температура кипения ГОА 112—113°, а ГОМ — 126—129°.

Таблица 1
Свойства и элементарный состав глицидиловых эфиров β -оксиэтилметакрилата и β -оксиэтилакрилата

эфир	Выход, %	Температура кипения, °С/мм	n_D^{20}	d_4^{20}	MR _D		Состав, %				Эпоксидные группы	
					найдено	вычислено	С		Н		найдено	вычислено
							найдено	вычислено	найдено	вычислено		
ГОА	46,2	25—26/18	1,4675	1,0589	41,86	41,42	55,7	55,81	7,0	6,98	22,8	25,4
ГОМ	52,0	31—32/15	1,4721	1,1032	46,95	46,05	57,93	58,0	7,51	7,57	22,18	23,2

Таблица 2

Сополимеризация ГОА и ГОМ (M_1) с N-виниллактамами (M_2)

M_1	Выход сополимеров, %	Содержание эпоксидных групп в сополимере, %	Содержание азота в сополимере, %	Состав сополимера (m_1), мол. доли		$[\eta]^*$
				по эпокси-группам	по азоту	
ГОА — ВП						
—	73,2	—	12,5	—	—	0,52
0,1	58,0	2,0	10,3	0,078	0,126	0,49
0,25	56,2	3,9	9,25	0,149	0,189	0,27
0,5	30,0	5,6	9,0	0,209	0,205	0,20
0,75	12,8	7,7	8,0	0,279	0,271	0,18
0,9	3,2		Не определяли			
ГОА — ВК						
—	66,5	—	9,93	—	—	0,55
0,1	48,8	2,8	9,1	0,109	0,079	0,37
0,25	36,1	3,14	8,8	0,123	0,104	0,25
0,5	22,2	3,7	8,2	0,144	0,155	0,20
0,75	12,4	5,1	7,2	0,230	0,243	0,17
0,9	2,6		Не определяли			
ГОМ — ВП**						
0,1	62,1	3,4	10,2	0,110	0,123	0,39
0,25	37,1	4,0	9,9	0,161	0,145	0,31
0,5	17,3	5,0	9,7	0,199	0,151	0,26
0,75	5,6	6,2	8,8	0,240	0,206	0,24
0,9	2,0	7,3	8,2	0,280	0,293	—
ГОМ — ВК						
0,1	59,1	2,6	9,2	0,108	0,065	0,36
0,25	34,1	3,8	8,8	0,157	—	0,34
0,5	16,1	4,3	8,0	0,177	0,152	0,25
0,75	4,8	5,0	7,4	0,205	0,211	0,185
0,9	1,9	—	7,0	0,327	0,327	—

* 0,4 г вещества в 100 мл воды при 25°.

** Время полимеризации 2,5 часа.

спектрах сополимеров найдены также полосы: для звеньев ВП — 1680 см^{-1} (валентные колебания $\text{C}=\text{O}$); 1500 см^{-1} (колебания цикла); $1470, 1430$ и 1300 см^{-1} (деформационные колебания $-\text{CH}-\text{CH}_2$); для звеньев ВК — 1645 см^{-1} (валентные колебания $\text{C}=\text{O}$); 1490 см^{-1} (колебания цикла); $1470, 1450$ и 1380 см^{-1} (деформационные колебания $-\text{CH}-\text{CH}_2$).

Экспериментальная часть *

Синтез глицидиловых эфиров β -оксиэтилакрилата и β -оксиэтилметакрилата. Опыты проводили в трехгорлой колбе, снабженной механической мешалкой, обратным холодильником и термометром. К $23,2\text{ г}$ β -оксиэтилового эфира акриловой кислоты [7] и 30 мл сухого ксилола при энергичном перемешивании и охлаждении ($+5^\circ$) порциями добавляли $4,6\text{ г}$ металлического натрия. После образования алкоголята β -оксиэтилового эфира акриловой кислоты при $30-35^\circ$ через капельную воронку по каплям прибавляли $18,4\text{ г}$ эпихлоргидрина. Реакционную смесь продолжали перемешивать при $30-40^\circ$ в течение 4 час. После охлаждения продукт реакции экстрагировали сухим диэтиловым эфиром, фильтрацией отделяли осадок, а фильтрат обрабатывали триэтиламиноом при 40° в течение 8 час. и подвергали фракционной перегонке в вакууме. Физико-химические константы, выходы и анализы полученных ГОА и ГОМ приведены в табл. 1. Для контроля чистоты проводили тонкослойную хроматографию на незакрепленном слое Al_2O_3 II степени активности в ацетоне (на пластинку наносили раствор анализируемого вещества в эфире). Проявление производили парами йода. Для изученных продуктов определяли значение R_f : β -оксиэтиловый эфир акриловой кислоты — $R_f = 0,93$; ГОА — $R_f = 0,89$. По описанной выше методике синтезирован и выделен ГОМ ($R_f = 0,95$); β -оксиэтиловый эфир метакриловой кислоты имел $R_f = 0,92$.

* В экспериментальной части принимал участие Д. Мухамадалиев.

Сополимеризация ГОА и ГОМ с N-виниллактамами. Для сополимеризации применяли свежеперегнанные N-виниллактамы (винилпирролидон: т. кип. 71–72° / 2,5 мм; n_D^{20} 1,5117, d_4^{20} 1,0458; винилкапролактан: т. кип. 94–95° / 4 мм, n_D^{20} 1,5135, d_4^{20} 1,0290) [8].

Сополимеризацию проводили в ампулах, куда загружали соответствующие мономеры в различных мольных соотношениях, 1,5 мл сухого бензола и 0,2% ДАК (общий вес мономеров 5 г). Ампулу продували азотом, запаивали и выдерживали в термостате при $60 \pm 5^\circ$ в течение 3 час. По окончании реакции ампулы вскрывали, продукты реакции растворяли в сухом хлороформе (10–15 мл) и осаждали диэтиловым эфиром. Продукты сополимеризации вторично пересаждали диэтиловым эфиром из хлороформа. Выделенные сополимеры сушили до постоянного веса и анализировали на содержание эпокси-групп и азота. По содержанию эпокси-групп и азота рассчитали их состав. Характеристическую вязкость сополимеров определяли в воде при 25°. Полученные результаты приведены в табл. 2; r_1 и r_2 вычисляли по [9].

Синтезированные сополимеры — белые порошки без запаха; они растворимы в воде, ацетоне, бензоле, хлороформе, спирте и нерастворимы в диэтиловом и петролейном эфирах, гептане.

Выводы

1. Разработан метод синтеза глицидиловых эфиров β -оксиэтилакрилата (ГОА) и β -оксиэтилметакрилата (ГОМ) взаимодействием натриевых солей соответствующих кислот с эпихлоргидрином.

2. Изучена совместная полимеризация ГОА и ГОМ с N-винилпирролидоном (ВП) и N-винилкапролактамом (ВК) под влиянием динитрила азоизомасляной кислоты. Определены относительные активности мономеров в системах ГОА — ВП ($r_1 = 0$, $r_2 = 1,99$), ГОА — ВК ($r_1 = 0$, $r_2 = 1,71$), ГОМ — ВП ($r_1 = 0$, $r_2 = 2,1$) и сняты ИК-спектры сополимеров.

Научно-исследовательский
институт химии и технологии
хлопковой целлюлозы

Поступила в редакцию
4 VIII 1969

ЛИТЕРАТУРА

1. В. Ивакура, Т. Куросаки, Н. Накабаяши, Химия и технология полимеров, 1961, № 9, 82; 1964, № 1, 123.
2. М. Ф. Сорокин, И. М. Кочнов, Лакокрасочные материалы и их применение, 1963, № 4, 10.
3. М. Ф. Сорокин, Э. Л. Хинчина, Лакокрасочные материалы и их применение, 1962, № 5, 10.
4. А. М. Пакен, Эпоксидные соединения и эпоксидные смолы, Изд-во иностр. лит., 1962, стр. 215.
5. М. А. Аскаров, С. Б. Банк, Высокомолек. соед., 8, 1014, 1966.
6. И. П. Лосев, О. Р. Федотова, Практикум по химии высокомолекулярных соединений, Госхимиздат, 1962, стр. 97.
7. Пат. США 2384119, 1945, Chem. Abstrs. 40, 2459, 1946; М. А. Аскаров, С. Пинхасов, Химия и физ. химия природных и синтетических полимеров, 1964, вып. 2, 142.
8. Ф. П. Сидельковская, М. С. Шостаковский, Ф. Ибрагимов, М. А. Аскаров, Высокомолек. соед., 6, 1585, 1964.
9. F. R. Mayo, F. M. Lewis, J. Amer. Chem. Soc., 66, 1594, 1944.

SYNTHESIS OF GLYCYDYL ESTERS OF β -HYDROETHYLACRYLATE AND β -HYDROETHYLMETHACRYLATE AND THEIR COPOLYMERIZATION WITH N-VINYLLACTAMES

F. Ibragimov, T. I. Usmanov, T. G. Gafurov

Summary

General technique for synthesis of glycydyl esters of β -hydroxyethylacrylate (GHA) and β -hydroxyethylmethacrylate (GHM) by reaction of sodium salts of the corresponding acids with epichlorhydrin has been developed. Radical copolymerization of GHA with N-vinylpyrrolidone (VP) and N-vinylcaprolactame (VC) has been studied. The relative reactivities $r_1 = 0$, $r_2 = 1,99$ (GHA — VP), $r_1 = 0$, $r_2 = 1,71$ (GHA — VC), $r_1 = 0$, $r_2 = 2,1$ (GHM — VP).