

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Том (A) XXI

СОЕДИНЕНИЯ

№ 1

1979

УДК 541.64:547(29+58)

СИНТЕЗ ПОЛИМЕРНЫХ ЭФИРОВ НА ОСНОВЕ ПОЛИГЛИЦИДИЛМЕТАКРИЛАТА И НЕКОТОРЫХ КАРБОНОВЫХ КИСЛОТ

*Коршак В. В., Штильман М. И., Мехтиев А. Х.,
Помазанова А. М.*

Исследованы закономерности реакции полиглицидилметакрилата с 1-нафтилуксусной, 2-индолилуксусной и никотиновой кислотами. Рассмотрены зависимости степени замещения от типа применявшихся растворителя и катализатора (третичного амина), температуры и продолжительности реакции, концентрации и соотношения реагентов. Установлено, что в присутствии третичных аминов реакция сопровождается структурированием в результате побочного взаимодействия эпоксидных и образующихся гидроксильных групп.

Ранее был получен ряд полимерных эфиров биологически активных карбоновых кислот группы ауксинов путем взаимодействия их хлорангидридов или солей с полимерами, содержащими соответственно гидроксильные или активированные хлорметильные группы [1–3]. В настоящей работе исследована возможность получения подобных полимерных производных с использованием в качестве полимерного носителя полиглицидилметакрилата.

Как известно, при реакции этого полимера с карбоновыми кислотами образуются смешанные эфиры глицерина с полиметакриловой и соответствующей карбоновой кислотами. При неполной степени замещения получаемые продукты являются разнозвездными полимерами, содержащими звенья этих смешанных эфиров и звенья глицидилметакрилата.

Реакция полиглицидилметакрилата с кислотами ускоряется различными катализаторами, чаще всего третичными аминами [4]. Не исключен в данном случае и катализ под действием четвертичных аммонийных солей, образующихся с участием эпоксидных, третичных аминных и карбоксильных групп. Образование таких солей и их каталитическое действие было показано ранее в случае реакций низкомолекулярных соединений [5].

Мы исследовали закономерности реакции, протекающей в растворе как в присутствии третичных аминов (с 1-нафтилуксусной кислотой), так и без них (с 1-нафтилуксусной, 3-индолилуксусной и никотиновой кислотами).

Реакцию проводили в ампулах, куда загружали растворитель, полимер и кислоту, а после их растворения — катализатор. Ампулу перед запаиванием заполняли аргоном. По окончании реакции ампулу вскрывали, содержимое разбавляли растворителем и непрореагированное количество кислоты определяли потенциометрическим титрованием спиртовым раствором щелочи.

Следует отметить, что контрольное измерение степени замещения полученного продукта, по данным элементного анализа, показало хорошее совпадение с результатами титрования.

При исследовании реакции в присутствии третичных аминов в качестве растворителя использовали диоксан.

Полиглицидилметакрилат имел средневязкостную молекулярную массу 36 000.

Таблица 1

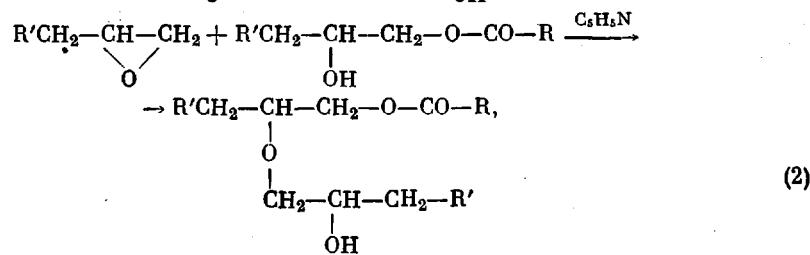
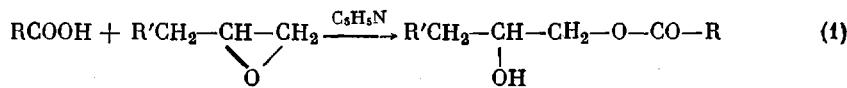
Степень замещения в реакции полиглицидилметакрилата и 1-нафтилуксусной кислоты в присутствии различных третичных аминов
 (Температура 70°, время реакции 3 часа, соотношение кислота : полимер 1:1
 (моль/осново-моль), концентрация полимера 0,66 осново-моль/л,
 катализатора – 0,066 моль/л)

Катализатор	pK _a [6]	Степень замещения, мол. %	Катализатор	pK _a	Степень замещения, мол. %
Триэтиламин	10,87	0	Хинолин	4,94	13,0
Диметилгексиламин		0	Диметиланилин	5,15	17,1
Диэтиланилин	6,56	3,0	Пиридин	5,23	28,4

Выяснение влияния на степень замещения строения применявшегося амина показало, что на конверсию кислоты, по-видимому, влияет не только основность амина, но и стерические факторы. При этом лучшие результаты были получены в случае применения в качестве катализатора пиридина, отличающегося не только высокой основностью, но и доступностью атома азота (табл. 1).

Степень превращения в этой реакции зависела от ряда факторов, основные из которых — температура и продолжительность, концентрация реагентов и катализатора, соотношение реагентов. Весьма существенно, что во всех этих случаях при достижении определенного значения степени замещения и при определенных величинах каждого из этих факторов наблюдалось структурирование полимера.

Вероятно, это явление объясняется возможным протеканием параллельного взаимодействия в присутствии пиридина эпоксидных и гидроксильных групп, образующихся в результате основной реакции



где R' — полимерная цепь.

Менее вероятно побочное взаимодействие эпоксидных групп с остатками полиметакриловой кислоты, которые могут образоваться при реакции переэтерификации с участием сложных эфирных групп исходного полимера и вводимой в реакцию кислоты. Заметное количество этих групп было отмечено при титровании. С другой стороны, их концентрация ниже, чем концентрация образовавшихся OH-групп. Не были обнаружены карбоксильные группы и в выделенном полимерном эфире контролльным титрованием.

Как видно из рис. 1, степень замещения повышается с увеличением концентрации раствора. Пунктирные участки кривых на рис. 1, а отвечают области, в которой происходит сплавление полимера и выпадение его из раствора в виде нерастворимого геля. И в этом случае количество непрореагировавшей кислоты определяли обычным способом. Излом на кривой, по-видимому, определяется тем, что реакция на завершающем участке протекала в гетерогенной фазе.

При исследовании зависимости степени замещения от количества катализатора было установлено, что увеличение количества пиридина повышает степень замещения. Однако и тут по достижении степени замещения 29,0 мол. % происходит структурирование полимера (рис. 1, а).

Аналогичный характер имеет зависимость степени замещения от температуры реакции. Увеличение последней повышает степень замещения. Особенно интенсивно этот процесс наблюдается, начиная с 60°. Дальнейшее повышение температуры позволяет достичь достаточно высоких кон-

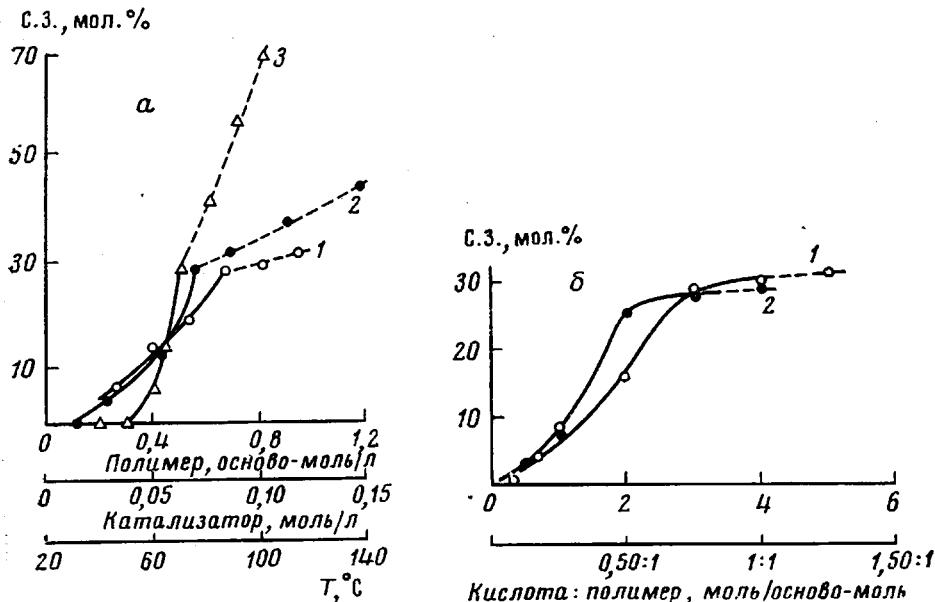


Рис. 1. Влияние различных факторов на степень замещения (С.З.) в реакции полиглицидилметакрилата и 1-нафтилуксусной кислоты в присутствии пиридина:

б: 1 — время реакции, 2 — мольное соотношение исходных реагентов. При неварьируемых факторах их значения составляют: время реакции 3 часа, 70°, соотношение кислота : полимер — эквивалентное, концентрация полимера 0,66 осново-моль/л, катализатор — 0,066 моль/л, растворитель — дихлорэтан

версий кислоты, но выше 70° полимер становится нерастворимым (рис. 1, а).

Процесс образования полимерного эфира завершается в течение нескольких часов. Так, при 70° и эквимольных количествах предельная в данных условиях степень замещения достигается через 3 часа. Интересно, что зависимость степени превращения от времени в этой реакции имеет характерную S-образную форму. Возможно, наблюдаемое ускорение обусловлено влиянием на скорость реакции появляющихся в соседних звеньях гидроксильных групп (рис. 1, б).

Из-за структурирования полимера не удалось получить растворимый продукт со степенью замещения большей чем 30 мол. % и при увеличении количества вводимой в реакцию кислоты (рис. 1, б).

В дальнейшем были исследованы условия образования полимерных эфиров в отсутствие добавок катализатора. При этом были использованы 1-нафтилуксусная, 3-индолилуксусная и никотиновая кислоты.

Было установлено, что в случае первых двух кислот реакция протекает гладко в условиях, исключающих образование пространственных полимеров при температурах 80—120°. Следует отметить, что при введении в реакцию никотиновой кислоты явно имел место внутренний катализ пиридиновыми группами самой кислоты и ее образующего эфира. Вероятно, этими обстоятельствами определялось то, что реакция с никотиновой кис-

лотой протекала при более умеренных температурах, а в более жестких условиях имело место образование нерастворимых продуктов.

Учитывая возможное декарбоксилирование 3-индолилуксусной кислоты при повышенных температурах (рис. 2), степень замещения в случае использования этой кислоты определяли с учетом холостых опытов, проведенных в аналогичных условиях в отсутствие полимера.

Уже первые опыты показали, что во всех случаях степень замещения существенно зависела от типа применявшегося растворителя. Как видно (табл. 2), степень замещения, достигаемая при прочих равных условиях, увеличивалась с повышением полярности растворителя. Лучшие результаты были получены при использовании в качестве растворителя ДМФ.

В случае никотиновой кислоты в качестве растворителя использовали только ДМФ и DMAA, в которых реакционная смесь в выбранных границах концентраций была гомогенна.

Из табл. 2 видно, что при проведении реакции при повышенных температурах в отсутствие катализатора удается достичнуть более высоких степеней замещения растворимых продуктов.

Зависимость степени замещения от температуры реакции представлена на рис. 3, а. Из этого графика видно, что реакция протекает легче в ДМФ, причем наиболее заметное влияние подъема температуры наблюдается в диапазоне 80–100°.

Таблица 2

Зависимость степени замещения от природы растворителя
(Концентрация полимера и кислот по 0,66 моль/л, время 5 час.)

Растворитель	Дипольный момент растворителя [7]	Степень замещения, мол. %		
		1-нафтилуксусная кислота *	3-индолилуксусная кислота *	никотиновая кислота **
Диоксан	0,45	9,4	9,2	—
Ацетофенон	2,97	26,0	29,1	—
DMAA	3,79	51,3	47,9	22,0
ДМФ	3,82	57,9	63,8	39,9

* Реакцию проводили при 100°; ** при 60°.

Степени замещения при одинаковых температурах в ацетофеноне и диоксане значительно ниже. Как видно, без катализатора реакция с 1-нафтилуксусной и 3-индолилуксусной кислотами при температуре ниже 60–70° вообще не происходит.

Существенно влияла на степень замещения и концентрация реагентов (рис. 3, б), при этом оптимальной является область концентраций 0,60–0,66 осново-моль/л. При дальнейшем повышении концентрации в случае арилуксусных кислот степень замещения существенно не увеличивается, а в случае никотиновой кислоты наблюдается образование нерастворимого продукта.

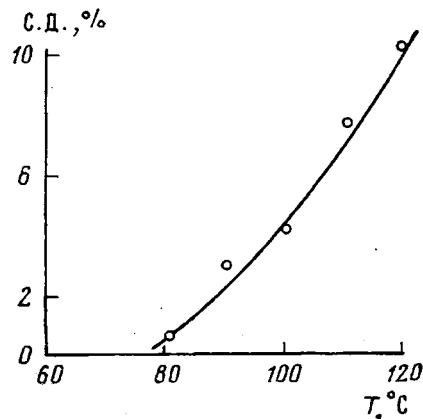


Рис. 2. Зависимость степени декарбоксилирования (С.Д.) 3-индолилуксусной кислоты от температуры реакции. Время реакции 5 час., концентрация 0,66 моль/л, растворитель – ДМФ

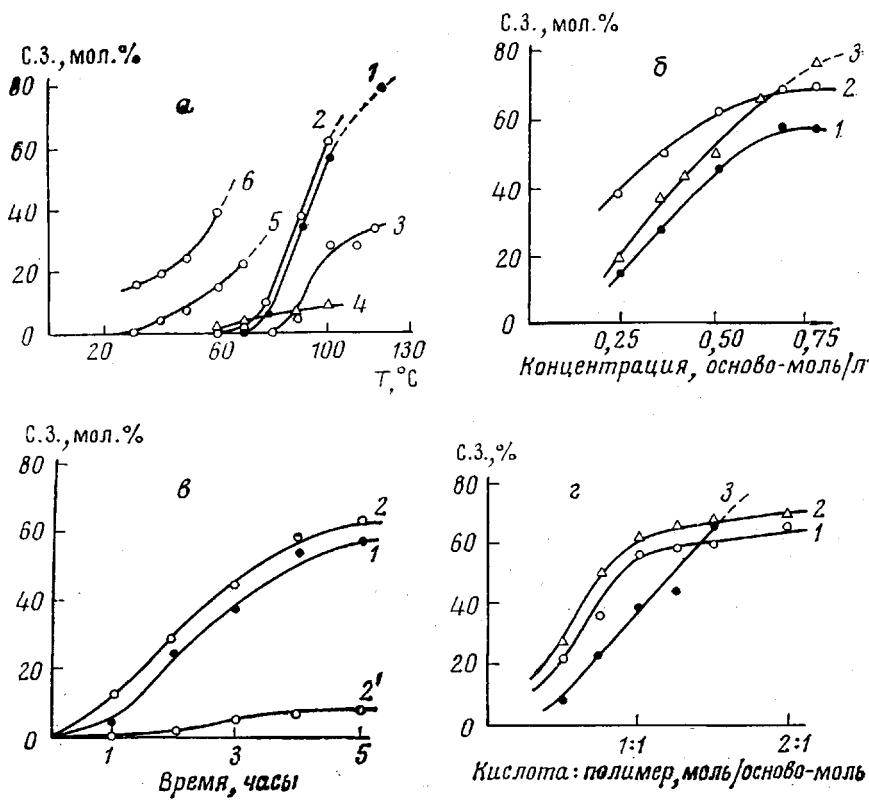


Рис. 3. Влияние различных факторов на степень замещения (С.З.) в реакции полиглицидилметакрилата и кислот

Кислоты: а: 1 — 1-нафтилуксусная, 2—6 — 3-индолилуксусная, б—г: 1 — 1-нафтилуксусная, 2 — 3-индолилуксусная, 3 — никотиновая. Растворители: 1а; 2а, б; 1с; 2с, г — ДМФ, 3а, 5а, 2в — диоксан, 4а — ацетофенон. При неварьируемых факторах их значения составляют: время реакции 5 час. (а — 3 часа), 100° (3,6 — 70°), концентрация полимера 0,66 осново-моль/л, пиридин 0,066 моль/л, соотношение кислота : полимер — эквивалентное

Исследование зависимости степени замещения от времени реакции без катализатора в найденных ранее оптимальных условиях показало, что процесс практически заканчивается за 4—5 час. Следует отметить, что также, как и в присутствии пиридина, реакция имела явный автокаталитический характер (рис. 3, в).

Некоторое увеличение степени замещения наблюдается при увеличении количества вводимой в реакцию кислоты (рис. 3, г). Однако в случае арилуксусных кислот, имеющих объемистые заместители, это повышение незначительно и позволяет даже при двойном избытке кислоты достичь степени замещения, не превышающей 70% от теоретического количества.

Это явление позволяет сделать предположение о стерических затруднениях, возникающих в результате введения в полимерную молекулу объемистых нафталиновых и индолиновых групп.

В случае никотиновой кислоты тенденция к увеличению степени замещения более явная, но более высокие степени замещения для растворимых продуктов получить не удается в связи со структурированием получаемых полимерных эфиров.

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

Поступила в редакцию
24 X 1977

ЛИТЕРАТУРА

1. В. В. Коршак, М. И. Штильман, И. В. Ярошенко, К. Е. Овчаров, Авт. свид. 426495, 1974.
 2. В. В. Коршак, М. И. Штильман, В. Д. Крамар, Л. А. Байчер, К. Е. Овчаров, Авт. свид. 433789, 1974.
 3. В. В. Коршак, М. И. Штильман, И. В. Ярошенко, Авт. свид. 451336, 1974.
 4. K. Noma, C. Nakamura, M. Niwa, Sci. and Engng Rev. Doshisha Univ., 15, 60, 1974; РЖХим, 1975, 4C265.
 5. Л. Г. Шодэ, М. Ф. Сорокин, А. Б. Штейнпресс, Лакокрасочные материалы и их применение, 1969, № 3, 75.
 6. Справочник химика, т. 3. «Химия», 1964, стр. 99.
 7. О. Л. Осипов, В. И. Минакин, Справочник по дипольным моментам, «Высшая школа», 1965.
-

THE SYNTHESIS OF POLYMERIC ESTERS BASED ON POLYGLYCIDYL METHACRYLATE AND CERTAIN CARBOXYLIC ACIDS

Korshak V. V., Shtilman M. I., Mekhtiev A. Kh., Pomazanova A. M.

Summary

The regularities of the reaction of polyglycidyl methacrylate with a series of carboxylic acids (1-naphthylacetic, 2-indolylacetic, nicotinic) are investigated. The dependences are considered of the substitution degree on the type of solvent and catalyst used (the tertiary amine), temperature and duration of reaction, the concentration and ratio of reagents. It has been found that in the presence of the tertiary amines, the reaction is accompanied by structurization, evidently, as a result of the side interaction of epoxy and forming hydroxyl groups.
