ՀԱՅԿԱԿԱՆ ՔԻՄԻԱԿԱՆ ԱՄՍԱԳԻՐ
АРМЯНСКИЙ ХИМИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ

XX, № 11, 1967

УДК 678.643'42'5

СИНТЕЗ ЭПОКСИДНЫХ СОПОЛИМЕРОВ НА ОСНОВЕ ГЛИЦИДИЛОВОГО ЭФИРА ДИМЕТИЛВИНИЛ-ЭТИНИЛКАРБИНОЛА

С. Г. МАЦОЯН, Л. А. АКОПЯН, А. А. СААКЯН и С. Б. ГЕВОРКЯН

Сополимеризацией глицидилового эфира диметилвинилэтинилкарбинола с хлористым винилом, стиролом, метилметакрилатом, акрилонитрилом и диметилвинилэтинилкарбинолом получены соответствующие эпоксидные сополимеры. Показано, что эпоксидирование полидиметилвинилэтинилкарбинола можно осуществлять также конденсацией с эпихлоргидрином и последующим дегидрохлорированием. Полученные сополимеры под влиянием различных отвердителей способны отвердевать.

Как известно, эпоксидные группы придают эпоксидированным полимерам ценное свойство отвердевания и, одновременно, являются реакционноспособными центрами для введения различных функциональных групп в полимерную цепь.

С целью получения новых полимерных соединений, содержащих эпоксидные группы, в настоящей работе изучена возможность сополимеризации глицидилового эфира диметилвинилэтинилкарбинола ($CH_2{=}CHC{\equiv}CC(CH_3)_2OCH_2CH-CH_2$, ГЭДМВЭК) с винилхлоридом

(ВХ), стиролом (СТ) метилметакрилатом (ММА) и акрилонитрилом (АН), а также с диметилвинилэтинилкарбинолом (ДМВЭК). Сополимеризацию указанных пар мономеров проводили в массе* в присутствии 0,5 мол. % перекиси бензоила (ПБ, от общего количества мономеров) при 60 и 70°. Состав сополимеров определяли по анализу эпоксидных групп и по содержанию хлора. В некоторых случаях определяли удельную вязкость и температуру размягчения сополимеров. Результаты сополимеризации приведены в таблицах 1—3.

Как видно из полученных данных виниловые мономеры (ВХ, СТ, ММА и АН) по сравнению с винилацетиленовым мономером (ДМВЭК) значительно отличаются в реакциях сополимеризации с ГЭДМВЭК; сополимеры с виниловыми мономерами, в противоположность сополимерам с ДМВЭК, при всех исследуемых соотношениях исходной смеси обогащены эпоксидным компонентом.

Полученные сополимеры всех составов представляют собой растворимые, плавкие порошки или каучукоподобные вещества. Увеличение доли ГЭДМВЭК в сополимере приводит к повышению эласти-

* В случае сополимеризации с участием АН для предотвращения осаждения продукта реакции сополимеризацию проводили в растворе диметилформамида.

ческих свойств последнего. Увеличение содержания звеньев виниловых мономеров в сополимере повышает как температуру размягчения, так и молекулярный вес эпоксидированного продукта.

Таблица 1

Сополимеризация ВХ с ГЭДМВЭК в присутствии 0,5 мол. % ПБ, при 70°

Состав исходной смеси мономеров в мол. %		Продолжительность реакции в часах	Глубина реакции в %	Содержание хлора в сополимере в %	Состав сополимера в мол. %	
ВХ	ГЭДМВЭК				ВХ	ГЭДМВЭК
90,25	9,75	24	9,1	8,43	31,7	68,3
71,25	27,75	12	16,7	3,31	14,1	85,9
53,98	46,02	9	11,4	2,10	9,3	90,7
41,43	58,57	6	7,0	1,77	7,9	92,5
20,60	79,40	4	6,0	1,07	4,8	95,2

Таблица 2

Сополимеризация СТ, ММА и АН с ГЭДМВЭК в присутствии 0,5 мол. % ПБ, при 70°

Состав исходной смеси мономеров в мол. %		Продолжительность реакции в часах	Глубина реакции в %	Эпоксидное число сополимера в %	Состав сополимера в мол. %		Температура размягчения в °С	Удельная вязкость 0,5%-ного раствора полимера** при 20°
СТ	ГЭДМВЭК	5	44,1	7,69	СТ	ГЭДМВЭК		0,1837
90	10	5	44,5	12,75	84,7	15,3	119—133	0,1583
80	20				73,0	27,0	101—117	
ММА	ГЭДМВЭК				ММА	ГЭДМВЭК		
90	10	5	45,5	7,75	85,1	14,9	124—139	0,1222
80	20	5	42,6	14,23	70,1	28,9	88—99	0,0899
АН*	ГЭДМВЭК				АН	ГЭДМВЭК		
90	10	3,5	42,9	15,45	79,3	20,7	93—113	0,1857
80	20	3,5	45,7	20,87	66,9	33,1	71—80	0,1694

* Исходная смесь мономеров разбавлялась диметилформамидом.

** Вязкости сополимеров с СТ и ММА определялись в бензоле, а сополимеров с АН в диметилформамиде.

Для количественной характеристики способности ГЭДМВЭК(M_2) вступать в реакцию сополимеризации с ДМВЭК(M_1) нами по дифференциальному уравнению (для низких конверсий) Майо и Льюиса [1] графическим способом вычислены относительные активности мономеров, величины которых равны $r_1 = 1{,}40 \pm 0{,}10$ и $r_2 = 0{,}54 \pm 0{,}16$.

Из значений констант сополимеризации следует, что ДМВЭК, является более активным мономером, чем его глицидиловый эфир

(ГЭДМЭК); макрорадикалы, оканчивающиеся как звеном ДМВЭК, так и звеном ГЭДМВЭК значительно быстрее реагируют с мономерным ДМВЭК, чем с мономерным ГЭДМВЭК, и поэтому обогащение сополимера эпоксидным компонентом происходит слабо. По той же причине общая скорость сополимеризации падает с увеличением доли ГЭДМВЭК в исходной смеси. При 10 (ДМВЭК) : 90 (ГЭДМВЭК) молярном соотношении в продукт сополимеризации можно ввести до 75 мол. % эпоксидного компонента.

Таблица 3

Сополимеризация ДМВЭК с ГЭДМВЭК в присутствии 0,5 мол. % ПБ, при 60°, продолжительность реакции 1 час

Состав исходной смеси мономеров в мол. %		Глубина реакции в %	Эпоксидное число сополимера в %	Состав сополимера в мол. %	
ДМВЭК	ГЭДМВЭК			ДМВЭК	ГЭДМВЭК
90	10	8,35	3,78	92,4	7,6
80	20	7,03	7,48	84,4	15,6
70	30	6,31	10,42	77,6	22,4
60	40	5,74	13,11	71,0	29,0
50	50	5,45	17,39	59,5	40,5
40	60	5,15	20,85	49,4	50,6
30	70	3,66	25,02	35,9	64,1
20	80	3,30	26,00	32,6	67,4
10	90	2,60	28,27	24,5	75,5

Таким образом, изученная реакция сополимеризации ГЭДМВЭК с виниловыми мономерами и ДМВЭК дает возможность простым и удобным способом вводить в полимерную цепь различные количества эпоксидированных звеньев и получать полимерные соединения любой степени эпоксидирования.

Ранее нами был получен полностью эпоксидированный поли-ДМВЭК путем непосредственной полимеризации ГЭДМВЭК в присутствии радикальных инициаторов [2].

Для получения эпоксидированного полимера ДМВЭК нами использован также другой путь—реакция полимераналогичных превращений. Однако непосредственное эпоксидирование поли-ДМВЭК с помощью эпихлоргидрина в присутствии едкого кали не увенчалось успехом. Поэтому синтез эпоксидированного поли-ДМВЭК осуществляли в две стадии: присоединением эпихлоргидрина к поликарбинолу и последующим дегидрохлорированием полученного 2-окси-3-хлорпропилового эфира. Присоединение эпихлоргидрина к поли-ДМВЭК проводили в растворе этилацетата в присутствии каталитических количеств эфирата BF_3. При эквимолекулярном соотношении поли-ДМВЭК и эпихлоргидрина степень алкилирования равна 31%. Количественного (100%) алкилирования можно достичь путем увели-

чения количества исходного эпихлоргидрина до пятикратного по отношению к поли-ДМВЭК; увеличение концентрации катализатора приводит к желатинизации реакционной смеси. Дегидрохлорирование продукта конденсации ДМВЭК с эпихлоргидрином осуществляли в диоксановом растворе с помощью порошкообразного КОН. В продуктах дегидрохлорирования содержится некоторое количество остаточного хлора, что, по-видимому, свидетельствует о частичной привитой сополимеризации эпихлоргидрина на поли-ДМВЭК. В пользу протекания частичной привитой сополимеризации говорит также увеличение характеристической вязкости продукта реакции по сравнению с исходным поли-ДМВЭК. Эпоксидированный поли-ДМВЭК с эпоксидным числом 9,18% представляет собой твердое вещество с желтоватым оттенком, растворимое в ацетоне, спирте и др.

Одним из интересных свойств полученных нами эпоксидных сополимеров ГЭДМВЭК является способность их при действии различных сшивающих агентов (диаминов, гликолей, дикарбоновых кислот и др.) отвердевать и превращаться в неплавкое и нерастворимое состояние. Эпоксидированные полимеры ДМВЭК, благодаря наличию гидроксильных групп в макромолекуле, способны также к самозатвердеванию при нагревании до 150—160°. В этом отношении они напоминают термореактивную смолу и могут быть использованы для ряда технических целей.

Экспериментальная часть

Сополимеризация ВХ, СТ, ММА, АН и ДМВЭК с ГЭДМВЭК. Реакцию со свежеперегнанными мономерами проводили обычным путем в стеклянных ампулах. Ампулы со смесью указанных пар мономеров и инициатором охлаждали (—10°), продували азотом и запаивали в вакууме. Сополимеры с ВХ выделяли и очищали осаждением из ацетонового раствора петролейным эфиром, со СТ—из бензола метанолом, с ММА—из бензола *н*-гептаном, с АН—из диметилформамида метанолом, с ДМВЭК—из ацетона водой и сушили в вакууме (12 *мм*), при 54° до постоянного веса.

Определение эпоксидного числа сополимеров [3]. Точную навеску (0,25—0,5 *г*) сополимера растворяли в 20 *мл* смеси солянокислого пиридина (16 *мл* концентрированной соляной кислоты в 1000 *мл* пиридина) и кипятили 30 минут с обратным холодильником. После охлаждения избыток HCl оттитровывали водным раствором едкого кали. Эпоксидное число* определяли по формуле

$$\frac{(V_0 - V)\cdot T\cdot 101{,}73}{g},$$

* Процентное содержание $-CH_2\underset{\diagdown O \diagup}{CH}-CH_2$ групп.

где V_0 — объем раствора КОН, пошедшего на обратное титрование в контрольном опыте, *мл*; V — объем раствора КОН, пошедшего на обратное титрование испытуемого образца, *мл*; T — титр раствора КОН; g — навеска сополимера, *г*.

На основании эпоксидного числа рассчитывали состав сополимера.

Конденсация поли-ДМВЭК с эпихлоргидрином. В круглодонную колбу поместили раствор 5,5 *г* (0,02 моля) поли-ДМВЭК (характеристическая вязкость $[\eta] = 0{,}39$ в этаноле при 20°) в 100 *мл* этилацетата, содержащего 0,2 *мл* эфирата BF_3 и при тщательном перемешивании добавили 4,6 *г* (0,02 моля) эпихлоргидрина. На следующий день катализатор нейтрализовали 0,5 *мл* триэтиламина, полимер дважды осадили из этилацетатного раствора петролейным эфиром и высушили в вакууме (12 *мл*) при 54°. Получено 6,7 *г* (96,7%) продукта конденсации. Найдено %: Cl 7,90. Степень алкилирования составляет 31%.

Дегидрохлорирование продукта конденсации эпихлоргидрина с поли-ДМВЭК. В трехгорлую колбу, снабженную механической мешалкой, термометром и обратным холодильником, поместили раствор 6,7 *г* продукта конденсации в 100 *мл* диоксана и 1,7 *г* тонкоизмельченного КОН. Перемешивание реакционной смеси продолжали 4 часа при комнатной температуре и 1 час при 40—45°. Полимер очистили двукратным осаждением из диоксанового раствора водой, высушили в вакууме (12 *мл*) при 54°. Получено 5,2 *г* (82,3%) эпоксидированного поли-ДМВЭК с $[\eta]=0{,}42$ в этаноле при 20°. Эпоксидное число полученного продукта (остаточное содержание хлора 2,5%) составляет 9,18%.

Институт органической химии
АН АрмССР

Поступило 10 VI 1967

ԷՊՕՔՍԻԴԱՅԻՆ ՀԱՄԱՏԵՂ ՊՈԼԻՄԵՐՆԵՐԻ ՍԻՆԹԵԶ՝ ԴԻՄԵԹԻԼՎԻՆԻԼԷԹԻՆԻԼԿԱՐԲԻՆՈԼԻ ԳԼԻՑԻԴԻԼԱՅԻՆ ԵԹԵՐԻ ՀԻՄԱՆ ՎՐԱ

Ս. Գ. ՄԱՑՈՅԱՆ, Լ. Ա. ՀԱԿՈԲՅԱՆ, Հ. Ա. ՍԱՀԱԿՅԱՆ և Ս. Բ. ԳԵՎՈՐԳՅԱՆ

Ամփոփում

Ուսումնասիրված է դիմեթիլվինիլէթինիլկարբինոլի գլիցիդիլային եթերի (ԴՄՎԷԿԳԵ) հետ վինիլի քլորիդի, ստիրոլի, մեթիլմետակրիլատի, ակրիլանիտրիլի և դիմեթիլվինիլէթինիլկարբինոլի (ԴՄՎԷԿ) համատեղ պոլիմերացումը։ Գտնված է, որ վինիլային մոնոմերների, համատեղ պոլիմերները, ի տարբերություն ԴՄՎԷԿ-ի համատեղ պոլիմերների հարստացած են էպօքսիդային բաղադրիչով։ Հաշվված են ԴՄՎԷԿԳԵ (M_2) և ԴՄՎԷԿ (M_1) հարաբերական ակտիվությունները՝ $r_1 = 1{,}40 \pm 0{,}10$ և $r_2 = 0{,}54 \pm 0{,}16$։ Էպօքսիդացված պոլի-ԴՄՎԷԿ ստացվել է նաև BF_3 եթերատի ներկայությամբ էպիքլորհիդրինի հետ պոլի-ԴՄՎԷԿ կոնդենսմամբ և ստացված պրոդուկտի հե-

տագա դեհիդրոքլորմամբ, ըստ որում մասամբ տեղի է ունենում նաև պատվաստված համատեղ պոլիմերացում։ Ստացված էպոքսիդային համատեղ պոլիմերները դիամինների, գլիկոլների և դիկարբոնաթթուների հետ կարող են վուլկանացվել (պնդանալ)։

ЛИТЕРАТУРА

1. *Т. А. Алфрей, Дж. Борер, Г. Марк*, Сополимеризация, ИЛ, Москва, 1953.
2. *С. Г. Мацоян, Л. А. Акопян*, Арм. хим. ж., 20, 719 (1967).
3. *А. М. Пакен*, Эпоксидные соединения и эпоксидные смолы, ИЛ, Москва, 1962.