

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том (A) X

СОЕДИНЕНИЯ

№ 10

1968

УДК 678.674:678.01.51.

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ТРИФУНКЦИОНАЛЬНЫХ ЭФИРОКИСЛОТ С ЭПОКСИДНЫМИ СОЕДИНЕНИЯМИ

**К. А. Андрианов, М. Б. Фромберг, Т. М. Белкина,
Н. Н. Гашникова**

Продукты взаимодействия эпоксидных соединений с карбоксилсодержащими реагентами, в частности, карбоновыми кислотами (их ангидридами) или кислыми полиэфирами, находят большое применение в технике. Широкое использование разнообразных полиэфирноэпоксидных композиций обусловливается их цennymi физико-механическими и эксплуатационными свойствами.

Вопросы кинетики и механизма отверждения эпоксидов были изучены [1—4] на примере модельных реакций, где в качестве реагентов были выбраны эпоксидные смолы и ангидриды кислот. Вместе с тем, небольшой интерес представляет изучение реакций эпоксидных соединений с кислыми полиэфирами, поскольку этот вопрос довольно мало освещен в литературе, несмотря на широкое использование таких продуктов в технике.

Удобными объектами для изучения кинетики реакции эпоксидных соединений с полиэфирами могут служить эфирокислоты общей формулы $\text{RC}[\text{CH}_2\text{OCO}(\text{CH}_2)_n\text{COOH}]_3$. Меняя величину n в эфирокислоте, можно определить, как влияет расстояние между карбоксильными группами на скорость отверждения эпоксидных смол, завершенность реакции к моменту гелеобразования и на скорость взаимодействия функциональных групп после точки гелеобразования.

Нами было изучено взаимодействие трифункциональных эфирокислот и диглицидного эфира 4,4'-диоксидифенилпропана (ДЭДФП). Реакцию проводили по схеме:

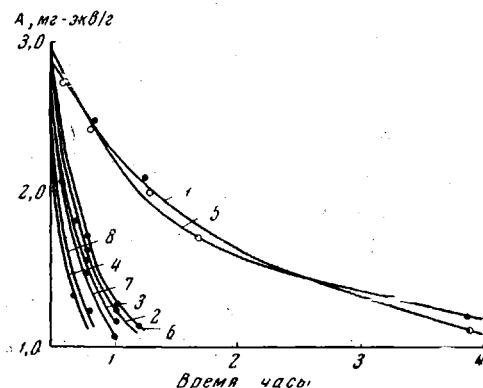
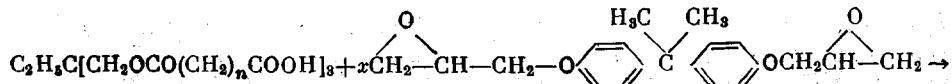
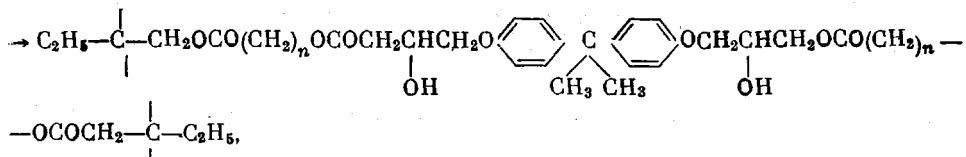


Рис. 1. Изменение содержания функциональных групп в процессе взаимодействия эквивалентных количеств триадипината trimethylolпропана и ДЭДФП при различных температурах:

1—4 — карбоксильные группы, 98° (1); 128° (2), 137° (3), 160° (4); 5—8 — эпоксидные группы, 98° (5); 128° (6); 137° (7); 160° (8). A — содержание функциональных групп



где $n = 2, 4, 8; x = 1,5; 3.$

Из эфирокислот использовали трисукцинат, триадипинат и трисебацинат trimетилолпропана. Реакцию проводили при различных температурах, а также при эквивалентном соотношении функциональных групп и при двойном избытке эпоксидгрупп.

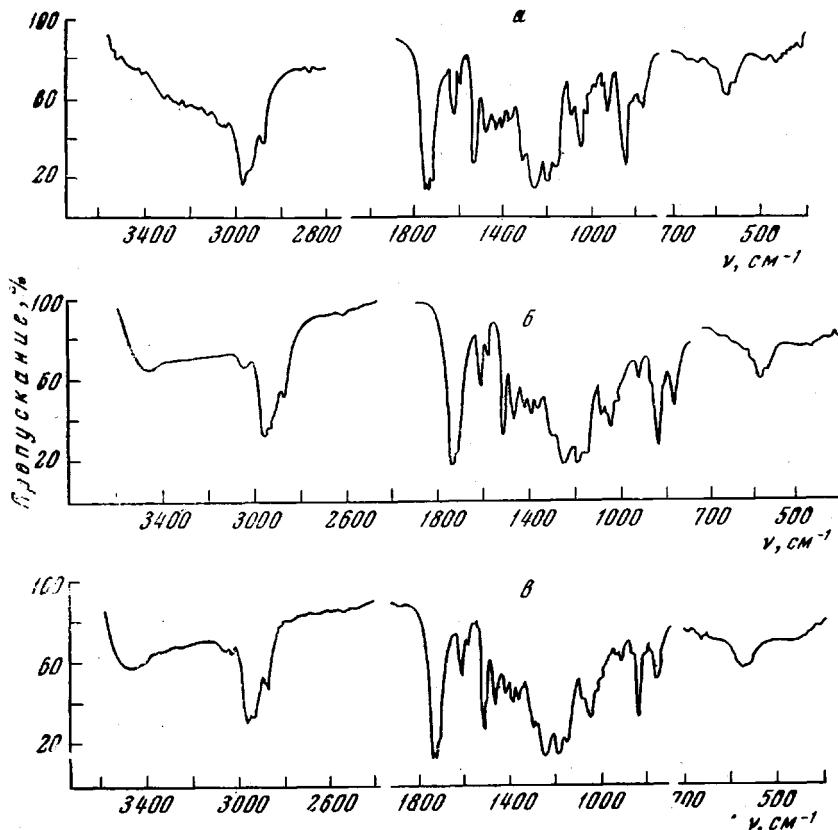


Рис. 2. ИК-спектры реакционной смеси при эквивалентном соотношении компонентов:

* — до начала реакции; б — после взаимодействия при 137° в течение 50 мин.;
— после взаимодействия при 160° в течение 50 мин.

В процессе взаимодействия эквивалентных количеств эфирокислоты и

ДЭДФП функциональные группы $\text{CH}_2-\overset{\text{O}}{\text{C}}-\text{CH}-$ и $-\text{COOH}$ расходуются эквивалентно в диапазоне температур 98–160° (рис. 1).

Из литературы [1–4] известно, что с повышением температуры выше 100° возрастает возможность взаимодействия эпоксидных и гидроксильных

групп, что приводит к неэквивалентному расходу групп COOH и $\text{CH}_2-\overset{\text{O}}{\text{C}}-\text{CH}-$. Наше опыты не подтвердили эти сведения. Исследование этой реакции методом ИК-спектроскопии показало, что при 137 и 160° увеличения содержания простых эфирных связей не наблюдается.

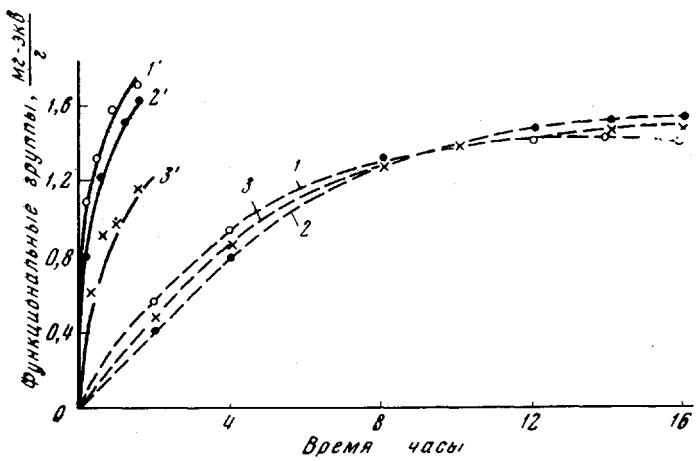


Рис. 3. Изменение содержания функциональных групп в процессе взаимодействия при 98 и 160° триадипината триметилолпропана и ДЭДФП при соотношении функциональных групп 1:2:

1, 1' — количество прореагировавших эпоксидных групп; 2, 2' — тоже, карбоксильные группы; 3, 3' — количество образовавшихся гидроксильных групп; 1, 2, 3 — 98°; 1', 2', 3' — 160°

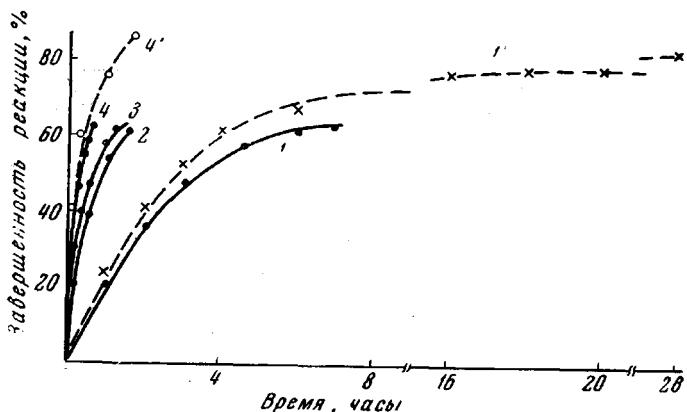


Рис. 4. Степень завершенности реакции при взаимодействии триадипината триметилолпропана и ДЭДФП при различных температурах:

1, 1' — 98; 2 — 128; 3 — 137; 4, 4' — 160°; 1, 2, 3, 4 — эквивалентное соотношение, 1', 2', 3', 4' — соотношение функциональных групп 1:2

На рис. 2, а, б и в приведены, соответственно, ИК-спектры реакционной смеси из триадипината триметилолпропана и ДЭДФП до начала реакции, а также после взаимодействия в течение 50 мин. при 137 и 160°. Сравнение ИК-спектров показывает, что, когда реакция протекает при 137°, наблюдается уменьшение интенсивности полосы 910 см^{-1} , соответствующей колебаниям эпоксидного кольца; это свидетельствует об уменьшении содержания эпоксидных групп. Заметно уменьшается поглощение в области полос, соответствующих валентным колебаниям гидроксильных групп: 2500 и 3100 — 3600 см^{-1} (гидроксильная группа карбоксила). В полосах поглощения гидроксильных групп происходит перераспределение интенсивности полос: уменьшается интенсивность в области 3100 — 3200 см^{-1} , характерной для гидроксильных групп с сильными водородными связями, и увеличивается интенсивность в области 3300 — 3600 см^{-1} , соответствующей гидроксильным группам с более слабыми водородными

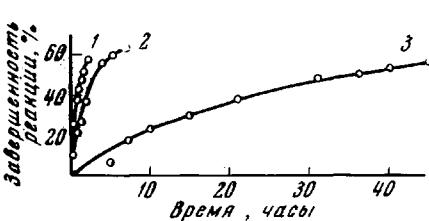


Рис. 5. Степень завершенности реакции в процессе взаимодействия эквивалентных количеств различных эфирокислот и ДЭДФП при 98°:

1 — триисооктинат триметилолпропана;
2 — триадипинат триметилолпропана;
3 — трисебацинат триметилолпропана

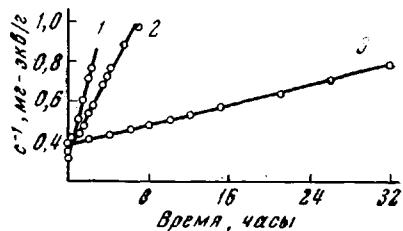


Рис. 6. Зависимость обратной концентрации карбоксильных групп от продолжительности взаимодействия ДЭДФП и различных эфирокислот:

1 — триисооктинат триметилолпропана;
2 — триадипинат триметилолпропана;
3 — трисебацинат триметилолпропана

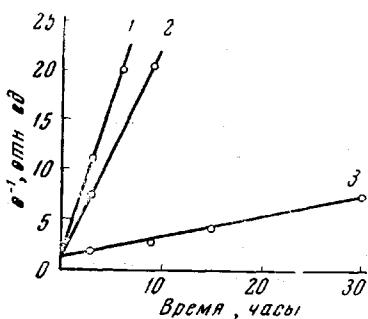


Рис. 7. Зависимость обратной концентрации растворимой фракции полимера от продолжительности взаимодействия ДЭДФП и различных эфирокислот:

1 — триисооктинат триметилолпропана;
2 — триадипинат триметилолпропана;
3 — трисебацинат триметилолпропана

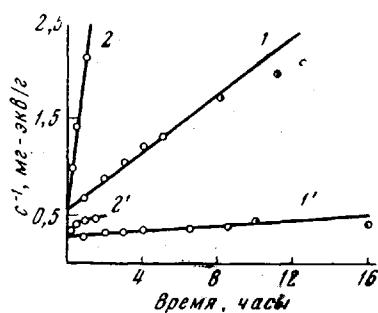


Рис. 8. Зависимость обратной концентрации карбоксильных (1, 2) и эпоксидных (1', 2') групп от продолжительности взаимодействия триадипината триметилолпропана и ДЭДФП в соотношении 1:2 при различных температурах: 1, 1' — 98; 2, 2' — 160°

связями. Такое перераспределение объясняется, по-видимому, тем, что при взаимодействии эпоксисоединений и эфирокислот, у которых гидроксили в карбоксильных группах связаны сильными водородными связями, образуются вторичные гидроксильные группы с менее прочными водородными связями. Характер изменения ИК-спектров при температуре реакции 160° аналогичен рассмотренному выше.

Если сравнить ИК-спектры на всех рисунках, то видно, что в области 1080—1140 cm^{-1} по сравнению с исходными данными нет каких-либо новых полос, которые могли бы быть отнесены к образованию простой эфирной связи R—O—R. Это свидетельствует о том, что в интервале температур 100—160° взаимодействия гидроксильных и эпоксидных групп, вероятно, не происходит.

Таким образом, результаты исследования этой реакции методом ИК-спектроскопии согласуются с полученными данными химического анализа о эквивалентном расходе эпокси- и карбоксильных групп.

Когда взаимодействие тех же реагентов происходит при двойном избытке эпоксидных групп, расход эпоксидных и карбоксильных групп зависит от температуры (рис. 3). При 98° понижение кислотного числа соответствует такому же расходу эпоксидных групп и при этом образуется эквивалентное количество гидроксильных групп. При температуре реакции равной 160° эта закономерность нарушается, эпоксидные и карбоксильные группы расходуются неэквивалентно, причем отмечается избыточное коли-

чество прореагировавших эпоксидных групп по сравнению с карбоксильными. При этом вновь образующиеся гидроксильные группы, по-видимому, взаимодействуют с эпоксидными группами с образованием простой эфирной связи и, возможно, с карбоксильными группами с образованием сложно-эфирной связи. Поэтому количество образовавшихся гидроксильных групп меньше, чем прореагировавших эпоксидных групп.

Максимальная степень завершенности реакции не зависит от температуры как при эквивалентном соотношении функциональных групп, так и при избытке эпоксидных групп (рис. 4). Однако величина максимальной степени завершенности реакции к моменту гелеобразования (рассчитанная по карбоксильным группам) больше в том случае, когда взаимодействие эфирокислоты и ДЭДФП происходит при избытке последнего.

Изменение длины ответвления в эфирокислоте не отражается на завершенности реакции (рис. 5). Это согласуется с данными, полученными при изучении реакции поликонденсации трифункциональных эфирокислот с гликолями [5].

Взаимодействие эквивалентных количеств трифункциональных эфирокислот с ДЭДФП протекает в соответствии с закономерностями реакции второго порядка (рис. 6), причем порядок реакции сохраняется и после гелеобразования (рис. 7). Как видно из рис. 6, скорость реакции существенно зависит от длины ответвления в эфирокислоте.

Когда реакция протекает при двойном избытке эпоксигрупп, второй порядок реакции сохраняется при 98 и 160° до степени превращения карбоксильных групп 0,65—0,75 (рис. 8). Однако при 160° изменение концентрации эпоксидных групп не соответствует второму порядку. Нарушение порядка реакции, по-видимому, связано с тем, что эпоксидные группы взаимодействуют не только с карбоксильными, но и гидроксильными группами и расходуются не эквивалентно карбоксильным группам.

Из уравнения реакции второго порядка были вычислены константы скорости реакций при эквивалентном соотношении функциональных групп до и после гелеобразования. Значения констант приведены в таблице.

Константы скоростей реакции взаимодействия эфирокислот с ДЭДФП до и после гелеобразования

Эфирокислота	Константа скорости реакции до и после гелеобразования при различных температурах, (°С)				
	до гелеобразования *			после гелеобразования **	
	98	128	137	160	98
Трисукцинат триметилолпропана	0,306	—	—	—	5,42
Триадипинат триметилолпропана	0,170	0,82	1,15	1,93	3,54
Трисебацинат триметилолпропана	0,018	—	—	—	0,37

$$* k = \frac{p}{c_0 t(1-p)} \cdot 10^4 \left(\frac{\text{мл-мин}^{-1}}{\text{с}} \right)^{-1} \text{мин}^{-1}. \quad ** k = \frac{p}{c_0 t(1-p)} \cdot 10^4 (\text{отн. ед}) \text{мин}^{-1}$$

Из таблицы следует, что константы скорости реакции как до гелеобразования, так и после уменьшаются с увеличением длины ответвления в эфирокислоте.

Взаимодействие трифункциональных эфирокислот и ДЭДФП при эквивалентном соотношении функциональных групп подчиняется уравнению

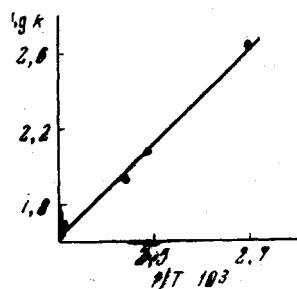


Рис. 9. Зависимость $-\lg k$ от $1/T$ при взаимодействии эквивалентных количеств триадипината триметилолпропана и ДЭДФП

Аррениуса (рис. 9), с чем свидетельствует линейная зависимость $\lg k$ от $1/T$. Энергия активации, вычисленная из этого уравнения, составляет $12,6 + 1,2 \text{ ккал/моль}$.

Константы скоростей реакций, рассчитанные в начальной стадии реакции при соотношении 1 : 2 и 98 и 160°, равны, соответственно (для триадипината триметилолпропана), $2,59 \cdot 10^{-3} (\text{мг-экв}/\text{г})^{-1} \text{ мин}^{-1}$ и $3,14 \cdot 10^{-2} (\text{мг-экв}/\text{г})^{-1} \text{ мин}^{-1}$. Сравнение этих значений с соответствующими значениями констант скоростей взаимодействия эквивалентных количеств реагентов показывает, что до степени превращения карбоксильных групп 0,65—0,75 скорость их взаимодействия с эпоксидными группами больше при избытке последних. Однако, когда соотношение функциональных групп эквивалентно, при степени превращения 0,62—0,70 наступает гелеобразование. При избытке эпоксидных групп скорость гелеобразования в процессе реакции резко замедляется. Это видно из рис. 4, где показана завершенность реакции до момента гелеобразования.

Экспериментальная часть

В работе использовали трифункциональные эфирокислоты и ДЭДФП, полученные по методике, описанной ранее [6].

Взаимодействие эфирокислот с ДЭДФП. В реакционной колбе, оборудованной затвором, мешалкой, термометром и трубкой для подачи азота, нагревали при различных температурах эфирокислоту (0,1 моля) и ДЭДФП (0,15 или 0,3 моля) до образования геля. Периодически отбирали пробы, в которых определяли кислотные и эфирные числа, а также содержание эпоксидных и гидроксильных групп. После гелеобразования реакцию продолжали в тех же условиях без перемешивания. Периодически отбирали пробы, в которых экстрагированием в аппарате Сокслета отделяли растворимую фракцию. Гель-фракцию сушили до постоянного веса в вакууме при 100° и остаточном давлении 10 мм.

ИК-спектры получали на двухлучевом спектрометре ИК-10 с призмами из LiF, NaCl и KBr в области 400—3800 см^{-1} .

Выходы

1. Изучена реакция поликонденсации трифункциональных эфирокислот с диглицидным эфиром 4,4'-диоксидифенилпропана.
2. Показано, что при эквивалентном соотношении компонентов реакция протекает по второму порядку.
3. Степень завершенности реакции не зависит от длины ответвления в эфирокислоте.
4. Скорость реакции возрастает с уменьшением длины ответвления в эфирокислоте.

Всесоюзный электротехнический
институт им. В. И. Ленина

Поступила в редакцию
5 XI 1967

ЛИТЕРАТУРА

1. W. Fish, W. Hoffmann, Makromolek. Chem., 8, 144, 1961.
2. E. D. Dearborn, R. W. Fouss et al., Industr. and Engng Chem., 42, 2715, 1953.
3. W. Fish, W. Hoffmann, J. Polymer Sci., 12, 497, 1954.
4. Л. Н. Пирожная, Пласт. массы, 1967, № 6, 56.
5. К. А. Андрианов, М. Б. Фромберг, Т. М. Белкина, Высокомолек. соед., A9, 1787, 1967.
6. К. А. Андрианов, М. Б. Фромберг, Т. М. Белкина, Высокомолек. соед., 7, 1456, 1965.

INTERACTION OF TRIFUNCTIONAL ESTEROACIDS WITH EPOXY COMPOUNDS

K. A. Andrianov, M. B. Fromberg, T. M. Belkina,
N. P. Gashnikova
Summary

Polycondensation of trifunctional esteroacids with diglycidyl ester of 4,4'-dihydroxydiphenylpropane has been studied. At equimolar reagents ratio reaction proceeds on second order. Effect of side chain length in esteroacid on rate and completion of the reaction has been studied.