

УДК 541.64:678.64:547.233

**ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ФЕНИЛГЛИЦИДИЛОВОГО ЭФИРА
ПОД ДЕЙСТВИЕМ ТРЕТИЧНЫХ АМИНОВ
В ОТСУТСТВИЕ ПРОТОНОДОНОРНЫХ СОЕДИНЕНИЙ**

M. F. Сорокин, Л. Г. Шодэ, А. Б. Штейнпресс

После работы Лидаржика [1] считают, что процесс полимеризации эпоксидных соединений под действием третичных аминов может протекать только в присутствии протонодонорных соединений. Наблюдаемую иногда полимеризацию эпоксидных соединений под действием одних третичных аминов без добавления протонодоноров объясняют влиянием влаги воздуха или содержанием в реакционной смеси гидроксилсодержащих примесей (например, в случае отверждения эпоксидных смол).

Данная работа посвящена изучению возможности полимеризации эпоксидных соединений под действием третичных аминов в отсутствие протонодонорных соединений на примере полимеризации фенилглицидилового эфира (ФГЭ) в присутствии диметилгексиламина (ДМГА).

Экспериментальная часть

Характеристики исходных ФГЭ и ДМГА приведены в [2]. В ИК-спектрах этих соединений отсутствовали полосы поглощения гидроксильных, а также первичных и вторичных аминогрупп.

Полимеризация ФГЭ в открытой системе. В трехгорлую колбу емкостью 100 мл, снабженную мешалкой, обратным холодильником и термометром и помещенную в терmostат, температуру в котором поддерживали с точностью $\pm 0,05^\circ$, загружали 20 г ФГЭ. После терmostатирования при температуре полимеризации в течение 15 мин. в колбу добавляли расчетное количество ДМГА (или другого катализатора). Контроль реакции вели по изменению концентрации глицидильных групп в реакционной смеси.

Полимеризация ФГЭ в ампулах. В ампулу емкостью 75 мл, из которой предварительно был вытеснен воздух сухим очищенным азотом, помещали 20 г ФГЭ и расчетное количество ДМГА и вновь заполняли ее сухим азотом. Реакционную смесь замораживали, и из ампулы удаляли воздух путем многократного оттайивания и замораживания смеси под вакуумом. После этого ампулу еще раз заполняли сухим азотом, запаивали и помещали для полимеризации ФГЭ в терmostат с заданной температурой.

Очистка полимеров и разделение на фракции. Реакционную смесь после полного превращения ФГЭ растворяли примерно в 15-кратном количестве метанола, и раствор помещали на 3 суток в холодильник с температурой около 4° . Выпавший осадок отфильтровывали, растворяли в небольшом количестве диоксана, переосаждали холодным метанолом и выпавший белый кристаллический порошок отфильтровывали и сушили при пониженном давлении (30—40 мм) до постоянного веса, получая фракцию I. Оба фильтрата объединяли, подкисляли спиртовым раствором HCl, отгоняли растворители, остаток растворяли в бензоле и промывали полученный раствор дистиллированной водой до нейтральной реакции. После отгонки бензола и сушки остатка при пониженном давлении получали фракцию II.

Молекулярный вес полимеров определяли эбулиометрией в ацетоне и криоскопией в бензоле. Содержание гидроксильных групп определяли по методу Верлея [3], а ненасыщенных групп — с помощью метанольного раствора ацетата ртути [4]. ИК-спектры снимали на спектрофотометре UR-10.

Результаты и их обсуждение

Как показывают результаты экспериментов (рис. 1), полимеризация ФГЭ в открытой системе протекает с большой скоростью. При этом ДМГА оказывает значительно более сильное катализическое действие, чем обычные катализаторы ступенчатой анионной полимеризации эпоксидных соединений: этилат натрия, фенолят натрия и КОН. Таким образом, третичный амин может служить весьма активным катализатором полимериза-

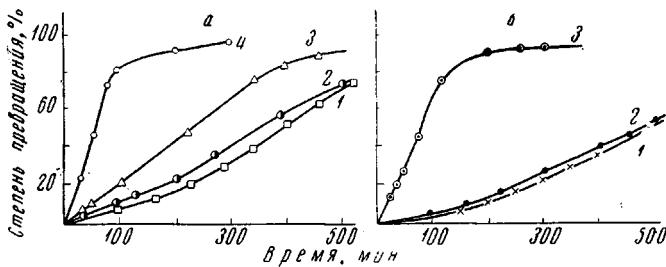


Рис. 1. Изменение степени превращения ФГЭ в процессе полимеризации при 70° в присутствии различных катализаторов:

а — в присутствии 10 мол.-% C_6H_5ONa (1), KOH (2), C_6H_5ONa (3) и ДМГА (4); б — в присутствии 5 мол.-% KOH (1), C_6H_5ONa (2) и ДМГА (3)

ции эпоксидных соединений даже в отсутствие протонодоноров в реакционной смеси.

Интересной особенностью полимеризации ФГЭ под действием ДМГА является значительный экзотермический эффект, причем максимальный подъем температуры наблюдается при 55—70%-ном превращении. Полимеризация ФГЭ в присутствии гидратов окисей, алкоголятов и фенолятов щелочных металлов в данных условиях протекает без экзотермического эффекта.

Повышение температуры полимеризации ФГЭ под действием ДМГА приводит к ускорению процесса (рис. 2) и увеличению экзотермического эффекта. Так, если максимальный подъем температуры реакционной смеси при полимеризации в присутствии 0,05 мол.-% ДМГА составляет при 30° лишь 0,5°, то при 50° температура поднимается на 1,5°, а при 70° — на 6,0°. В то же время между количеством добавленного амина и величиной экзотермического эффекта при одной и той же температуре нет прямой зависимости, хотя при добавлении большего количества амина скорость процесса заметно увеличивается.

Продукты полимеризации ФГЭ в присутствии ДМГА в общем подобны полимерам ФГЭ, образующимся в присутствии гидратов окисей, алкоголятов и фенолятов щелочных металлов [5, 6]. Они также состоят из двух фракций: кристаллического белого порошка, плавящегося при 90—117°, и аморфной высоковязкой жидкости от желтого до темно-коричневого цвета. Для разделения полимеров на фракции использовали нерастворимость кристаллической фракции полимера в холодном метаноле.

По своему строению полученные полимеры, как и полимеры, образующиеся при действии гидратов окисей, алкоголятов и фенолятов щелочных металлов, представляют собой простые полизифиры (замещенные полиоксиэтилены), имеющие в молекуле одну гидроксильную группу (рис. 3 и таблица). Однако их характерным отличием является небольшой моле-

молекулярный вес, соответствующий коэффициенту полимеризации не выше пяти для аморфной и не выше восьми для кристаллической фракции. Обратной пропорциональности между концентрацией катализатора и молекулярным весом полимера, обычной для продуктов полимеризации эпоксидных соединений в присутствии катализаторов ступенчатой анионной

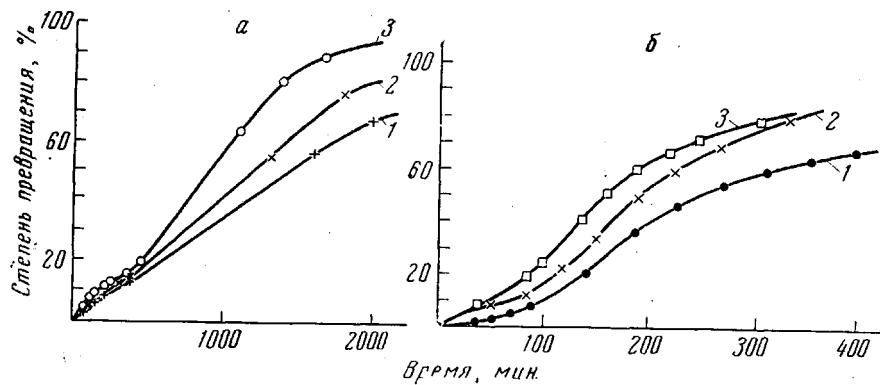


Рис. 2. Изменение степени превращения ФГЭ в процессе полимеризации в присутствии различных количеств ДМГА при 30 (а) и 50° (б): 1 — 5, 2 — 10, 3 — 20 мол. %

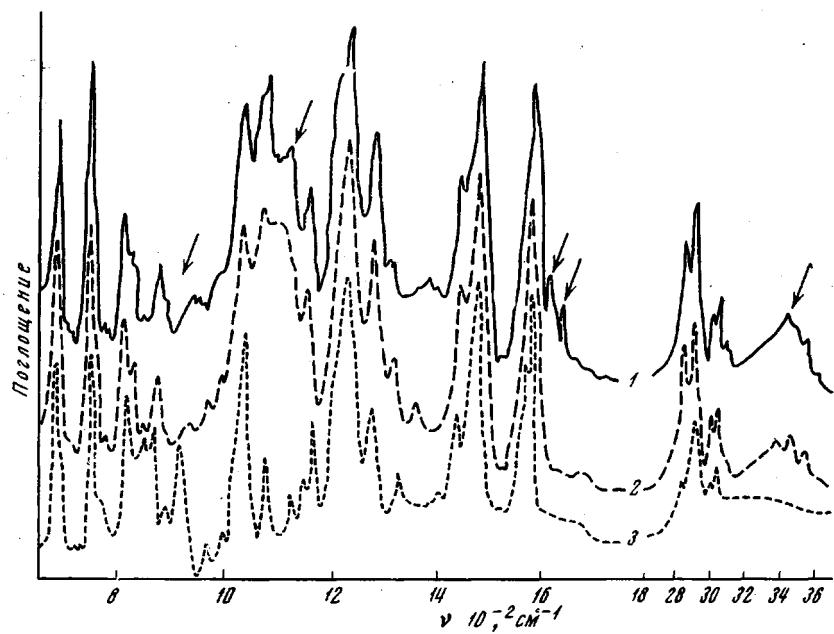


Рис. 3. ИК-спектры полимеров ФГЭ, полученных в присутствии ДМГА (1) и КОН (2); 3 — спектр ФГЭ

полимеризации, при этом не наблюдается, а величины молекулярных весов мало меняются даже при четырехкратном изменении концентрации ДМГА и изменении температуры полимеризации на 40°.

Другой особенностью полученных полимеров является наличие в их ИК-спектрах полос поглощения в области 1630 и 1660 см^{-1} (рис. 3). Элементарный состав обеих фракций полимеров практически соответствует элементарному составу ФГЭ.

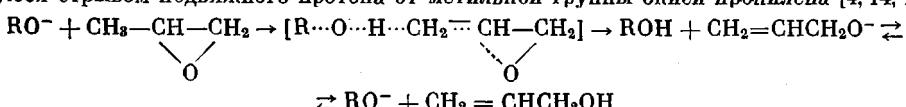
Эти особенности продуктов полимеризации ФГЭ под действием третичного амина, а также сама возможность полимеризации в отсутствие протонодонорных соединений могут быть объяснены протекающей в условиях полимеризации реакцией изомеризации эпоксидного соединения в ненасыщенный спирт.

Характеристики продуктов полимеризации ФГЭ в присутствии ДМГА

Условия получения		Кристаллическая фракция			Аморфная фракция		
T, °C	концентрация ДМГА, мол. %	выход, %	T _{пл.} , °C	мол. вес	мол. вес	гидроксильный эквивалент	эквивалент ненасыщенности
Полимеризация в открытой системе							
30	20	4,2	98—103	—	700	700	—
30	10	4,1	99—102	—	870	720	—
30	5	13,9	97—102	—	760	720	—
50	20	4,2	98—104	—	640	640	—
50	10	5,9	103—107	1240	430	480	—
50	5	8,5	98—105	—	670	620	—
70	20	2,1	96—102	980	530	480	670
70	10	4,1	99—105	1320	560	480	750
70	5	4,7	96—103	930	500	470	650
Полимеризация в запаянных ампулах							
30	10	7,9	114—116	1090	700	700	756
70	20	5,3	99—106	700	445	510	500
70	10	3,3	102—107	840	490	500	—
70	5	11,3	97—104	1050	560	620	—

О возможности изомеризации α -окисей под действием соединений основного характера в ненасыщенные спирты известно давно [7—9]. Очень легко протекает в присутствии гидратов окисей щелочных металлов изомеризация в ненасыщенные спирты α -окисей с сильными электроноакцепторными заместителями [10—12]. Однако возможна аналогичная реакция и с эпоксидными соединениями, не имеющими таких заместителей. Так, 2,3-эпоксибутан под действием KOH при 30° изомеризуется в бутен-1-ол-2 [4]. Изомеризация эпоксидных соединений в ненасыщенные спирты может идти и в условиях полимеризации в присутствии основных катализаторов. Именно протеканием изомеризации окиси пропилена в аллиловый спирт и объясняют появление ненасыщенных групп в продуктах полимеризации этой α -окиси под действием безводного KOH [4, 13, 14]. При этом установлено, что в ходе полимеризации концевые аллилоксигруппы частично изомеризуются в *цикло*-пропенилоксигруппы [4, 14], в результате чего в состав полимерных цепей входят ненасыщенные группы этих двух типов [4, 13, 14]. Эти ненасыщенные группы проявляются в ИК-спектрах в области 1630—1680 cm^{-1} [13], т. е. именно при тех же длинах волн, что и появившиеся дополнительные пики в спектрах полученных нами полимеров.

Интересно, что и в случае полимеризации окиси пропилена под действием безводного KOH молекулярные веса полимеров почти не зависят от условий полимеризации, в частности от концентрации катализатора [4]. Такая же картина наблюдается и при полимеризации окиси пропилена в растворе диметилсульфоксида под действием третбутилата калия [15]. Причиной получения сравнительно низкомолекулярных полимеров с постоянным средним молекулярным весом в этих случаях считают также изомеризацию α -окиси в спирт, протекающую при взаимодействии эпоксидного соединения с алкооксанином (катализатора, продукта присоединения KOH к окиси пропилена или растущей полимерной цепи) [4, 15] и сопровождающуюся отрывом подвижного протона от метильной группы окиси пропилена [4, 14, 15]



Однако предпринятая нами попытка проведения изомеризации ФГЭ под действием KOH дала отрицательный результат. При нагревании смеси ФГЭ с KOH в эфире при 40° в течение 20 час. в ИК-спектре реакционной смеси кратные углерод-углеродные связи не проявились (окиси с электроноакцепторными заместителями в таких условиях обра-

зуют с большим выходом ненасыщенные спирты [11]). По-видимому, не изомеризуется ФГЭ в ненасыщенный спирт и в условиях полимеризации в присутствии КОН. В пользу этого свидетельствуют отсутствие ненасыщенности в образующихся полимерах (рис. 3) и строгая обратная пропорциональность величин их молекулярных весов от концентрации катализатора [6].

Возможно, что отрыв протона от α -углеродного атома заместителя в ФГЭ будет протекать не так легко, как от метильной группы окиси про-

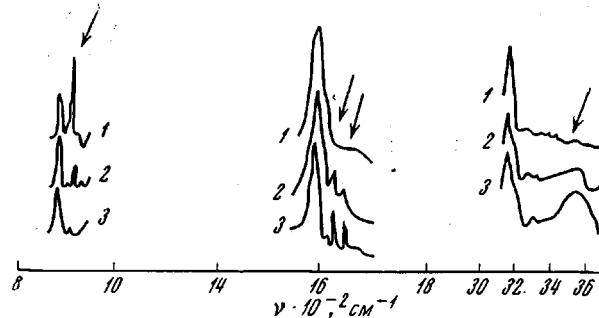
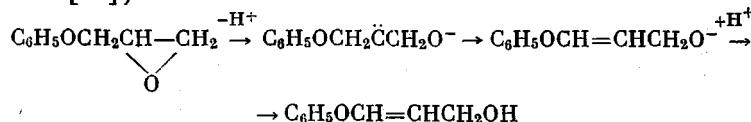


Рис. 4. ИК-спектры реакционной смеси в процессе полимеризации ФГЭ в присутствии ДМГА через 1 (1), 120 (2) и 240 мин. после начала реакции (3)

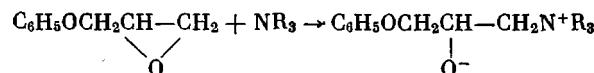
пилена, поскольку один из атомов водорода в ней заменен на электроно-донорный заместитель — феноксигруппу, что должно понизить подвижность оставшихся протонов.

В то же время при полимеризации ФГЭ в присутствии третичного амина в полимерах появляются ненасыщенные группы, и обратной пропорциональности между величиной молекулярного веса и концентрацией амина не наблюдается. При этом, как свидетельствуют ИК-спектры реакционной смеси (рис. 4), в ходе полимеризации концентрация двойных связей и гидроксильных групп постоянно увеличивается.

По-видимому, изомеризация эпоксидных соединений под действием третичных аминов протекает значительно легче, чем под действием гидрокисей, алкоголятов и фенолятов щелочных металлов. Возможно, что это связано с гомогенностью реакционной смеси. Ненасыщенный спирт из ФГЭ может получиться в результате отрыва протона из метиленовой группы заместителя по схеме, приведенной выше для окиси пропилена, либо в результате отрыва протона от углеродного атома эпоксидного кольца, сопровождающегося раскрытием кольца с образованием карбена, и последующего α -элиминирования (т. е. по карбеновому механизму изомеризации эпоксидных соединений в присутствии соединений с основными свойствами [16])



Акцептором протона может служить при этом либо сам амин, либо двиггер-ион, образующийся из эпоксидного соединения и третичного амина



Таким образом, в результате изомеризации ФГЭ в реакционной смеси появляется протонодонорное соединение — спирт, и процесс полимериза-

ции протекает, как и обычно при полимеризации эпоксидных соединений в присутствии третичных аминов и спиртов, через стадию образования алкоголята четвертичного аммония, в дальнейшем катализирующего реакцию полимеризации [17]. Образование четвертичных аммониевых соединений в процессе полимеризации ФГЭ в присутствии ДМГА подтверждают результаты тонкослойной хроматографии (по методике [18]) и пробы с бромфеноловым синим по Ауэрбаху [19].

Выводы

Исследован процесс полимеризации фенилглицидилового эфира под действием диметилгексиламина в отсутствие протонодонорных добавок. Показано, что влага воздуха не принимает участия в инициировании полимеризации, которая может протекать под действием третичных аминов в отсутствие протонодонорных групп в реакционной смеси. Образование полимеров низкого молекулярного веса, содержащих ненасыщенные группы, объяснено протекающей под действием третичного амина изомеризацией фенилглицидилового эфира в ненасыщенный спирт.

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

Поступила в редакцию
22 V 1969

ЛИТЕРАТУРА

1. М. Лидаржик, С. Стары, И. Млезива, Высокомолек. соед., 5, 748, 1963.
2. М. Ф. Сорокин, Л. Г. Шодэ, Ж. органич. химии, 2, 1463, 1966.
3. И. П. Лосев, О. Я. Федотова, Практикум по химии высокомолекулярных соединений, Госхимиздат, 1962, стр. 93.
4. S. Steiner, R. R. Pelletier, R. O. Truicks, J. Amer. Chem. Soc., 86, 4678 1964.
5. М. Ф. Сорокин, Л. Г. Шодэ, Высокомолек. соед., 1, 1487, 1959.
6. М. Ф. Сорокин, Л. Г. Шодэ, Л. С. Михайлова, Лакокрасочные материалы и их применение, 1962, № 4, 10.
7. Пат. США 2426624, 1947; Chem. Abstrs, 42, P583e, 1948.
8. Англ. пат. 902953, 1962; Chem. Abstrs, 58, P1379h, 1963.
9. Пат. США 2986585, 1961; Chem. Abstrs, 55, P20956i, 1961.
10. L. J. Naunes, J. Heilbron, E. R. H. Jones, J. Chem. Soc., 1947, 1583.
11. М. С. Малиновский, М. П. Хмель. Ж. органич. химии, 3, 1792, 1967.
12. Ф. Я. Первоеев, Л. Н. Гонобоблев, Ж. органич. химии, 3, 2248, 1967.
13. J. K. Dege, R. L. Harris, L. C. Mackenzie, J. Amer. Chem. Soc., 81, 3374, 1959.
14. D. M. Simons, J. K. Verhanc, J. Polymer Sci., 44, 303, 1960.
15. C. C. Price, D. D. Carmelite, J. Amer. Chem. Soc., 88, 4039, 1966.
16. J. K. Crandall, Luang-Ho Chang, J. Organ. Chem., 32, 435, 1967.
17. М. Ф. Сорокин, Л. Г. Шодэ, А. Б. Штейнпресс, Высокомолек. соед., Б11, 172, 1969.
18. М. Ф. Сорокин, Л. Г. Шодэ, А. Б. Штейнпресс, Л. Н. Финякин, Кинетика и катализ, 9, 548, 1968.
19. M. E. Auegbach, Industr. and Engng Chem., Analyt. Ed., 15, 492, 1943.

THE POLYMERIZATION OF PHENYLGlyCIDILATE BY TERTIARY AMINES IN THE ABSENCE OF PROTON DONATING COMPOUNDS

M. F. Sorokin, L. G. Shode, A. B. Steinpress

Summary

The Polymerization of phenylglycidilates by dimethylhexylamine in the absence of proton donating additives was studied. It was shown that moisture in the air doesn't effect chain initiation, which can occur by means of tertiary amines in the absence of proton donating compounds. The formation of low weight polymers containing unsaturated groups is explained by the isomerization of phenylglycidilate into an unsaturated alcohol by the action of tertiary amines.