

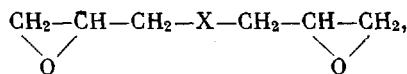
УДК 541.64:542.431

ЦИКЛОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ НЕКОТОРЫХ АЗОТСОДЕРЖАЩИХ
ДИЭПОКСИДНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

*М. Ф. Сорокин, Л. Г. Шодэ, Л. А. Добровинский,
Г. В. Оносов*

Полимеризация дифункциональных мономеров, сопровождающаяся внутримолекулярной циклизацией, может привести к образованию линейных полимеров с циклическими звеньями. Наиболее подробно изучена циклополимеризация диолефинов [1, 2]. Полимеризации диэпоксидных соединений в присутствии кислых и основных катализаторов посвящены работы [3—5], где описаны линейные полимеры 1,2,5,6-диэпоксигексадиена [4, 5], структура элементарных звеньев которых не доказана, и полимеры диоксида *o*-дивинилбензола [3], содержащие шестичленные циклы замещенного тетрагидропирдана. При полимеризации 1,2,4,5-диэпоксипентана были получены нерастворимые полимеры [4]. Как видно из приведенных данных, количество атомов в цепи, расположенной между функциональными группами, оказывает решающее влияние на способность мономера к циклополимеризации.

В данной работе мы исследовали способность к циклополимеризации трех эпоксидных мономеров общей формулы



в которой $\text{X} = \text{O}$ (I), $-\text{N}(\text{C}_6\text{H}_5)$ (II) и $-\text{N}(\text{C}_4\text{H}_9)$ (III).

Результаты и их обсуждение

I полимеризовали в массе в присутствии KOH и диметилгексиламина (ДМГА) с добавкой бутанола (0,2 моля на моль I) или без него. Во всех случаях происходила трехмерная полимеризация с образованием геля (таблица). По данным ИК-спектров геля можно видеть, что в ходе реакции исчезают полосы поглощения эпоксидных групп (840 и 910 см^{-1}), появляются полосы поглощения OH-групп (3300 — 3500 см^{-1}) и уширяется полоса поглощения, соответствующая простой эфирной связи (1100 — 1200 см^{-1}), что наблюдается и при обычном процессе полимеризации эпоксидных соединений. Кроме того, в спектре появляется интенсивная полоса поглощения в области 1650 — 1670 см^{-1} , что можно приписать появлению в полимерной молекуле аллильных и пропенильных двойных связей [4, 6, 7].

При полимеризации II в массе (катализатор KOH или ДМГА) в отсутствие гидроксилсодержащих добавок также образуются трехмерные гелеобразные продукты, нерастворимые в органических растворителях.

Полимеризация II в присутствии ДМГА и бутанола проходит до полного исчезновения эпоксидных групп. Полученный полимер имел молекулярный вес 1340 и гидроксильный эквивалент 560. Элементный состав

полимера практически соответствовал элементному составу мономера: для полимера найдено, %: C 68,79, H 7,56, N 6,49. $C_{12}H_{15}NO_2$. Вычислено, %: C 70,05; H 7,32; N 6,87. Полимера растворим в диоксане, нитробензоле, хлорбензоле, хлороформе, диметилформамиде и N-метилпирролидоне и нерастворим в бензоле, ацетоне, гептане, декалине, ксилоле, этаноле и воде.

ИК-спектры полимера II содержали полосы поглощения, соответствующие валентным колебаниям OH-групп ($3300-3600\text{ см}^{-1}$) и простой алифатической эфирной связи C—O—C (1120 см^{-1}). В области $1650-1670\text{ см}^{-1}$ изменения в ИК-спектре полимера по сравнению со спектром мономера были незначительны.

Условия получения полимеров на основе I—III и их свойства

(Количество катализатора 0,05 моля на моль мономера)

Мономер	Условия получения полимеров			Мол. вес	Эпоксидные группы, %	ОН-эквивалент	Эквивалент ненасыщенности
	T, °C	катализатор	C ₄ H ₉ OH, моль на моль мономера				
I	60	КОН	Нет		Гель при степени превращения ≈50%	56%	
		КОН	0,2		То же		
II	70	ДМГА	0,2		» »	16%	
		КОН	Нет		» »		
III	90	КОН	0,2		» »	>80%	
		КОН	0,2 *	1470	9,8	750	→
		ДМГА	Нет		Гель при степени превращения ≈60%	—	
		ДМГА	0,15	1340	0,12	560	—
		КОН	Нет		Гель при степени превращения >80%	2950	
		КОН	0,20	1560	0,20	700	1450
		ДМГА	Нет	1650	0,35	460	3080
		ДМГА	0,2	1280	0,36	570	

* Реакцию прерывали при степени превращения 75%, эпоксидный эквивалент полимера 570.

Полимеризация III под действием КОН приводит к образованию геля. Добавка 0,2 моля бутанола на моль III позволяет, однако, провести реакцию до полного исчерпывания эпоксидных групп и получить линейный полимер. ДМГА полимеризует III с образованием линейных полимеров, растворимых в большинстве органических растворителей. Молекулярные веса полимеров лежат в пределах 1280—1650; полимерная молекула содержит 2—3 гидроксильные группы.

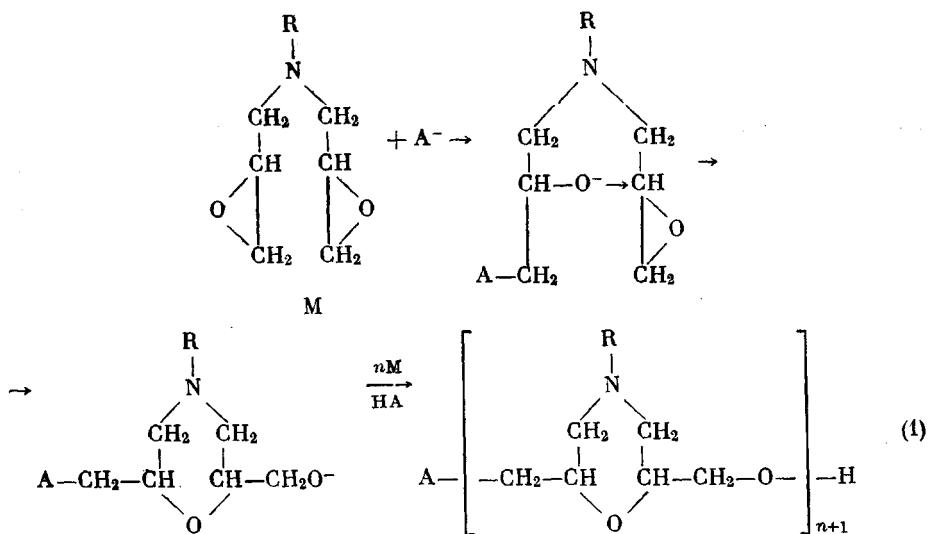
Найдено, %: C 64,65, H 10,36, N 7,42. $C_{10}H_{19}NO_2$. Вычислено, %: C 64,90; H 10,25; N 7,55.

В ИК-спектре полимера III имеется полоса поглощения в области $1650-1670\text{ см}^{-1}$. Определение содержания ненасыщенности химическим путем [8] показало, что одна двойная связь содержится в 1—2 полимерных молекулах.

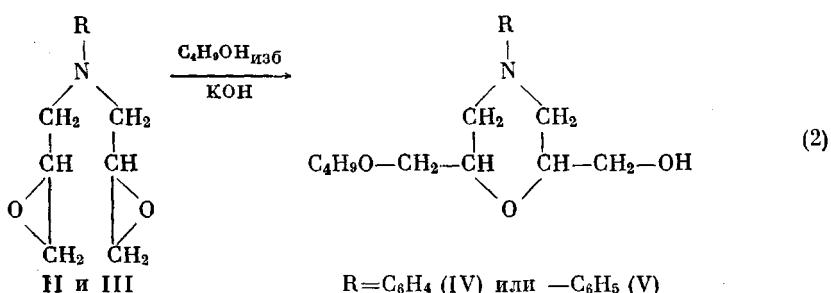
Полученные результаты показывают, что полимеризация диглицидилового эфира I в основном протекает по механизму трехмерной полимеризации с образованием разветвленных трехмерных полимеров, нерастворимых в обычных органических растворителях.

Эпоксидные соединения II и III в присутствии ДМГА и спирта полимеризуются с образованием растворимых полимеров, практически не содержащих свободных эпоксидных групп. Это может свидетельствовать как о линейной структуре полимера, так и о цикличности его элементарных звеньев. По-видимому, полимеризация азотсодержащих диэпоксидных соединений II и III (в присутствии бутанола) протекает по механизму внутримолекулярной циклизации. Схему реакции циклополимеризации можно представить следующим образом (A⁻ — инициатор анионной

полимеризации, НА — протонодонор, М — мономер) :



Для подтверждения протекания циклополимеризации, а также с целью исследования структуры циклических звеньев, мы синтезировали модельные циклические соединения, по структуре соответствующие элементарным звеньям циклополимеров на основе II и III. Реакцию проводили в условиях большого избытка агента, обрывающего рост полимерной цепи ($\text{HA} = \text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$), что исключало возможность образования полимерных продуктов.

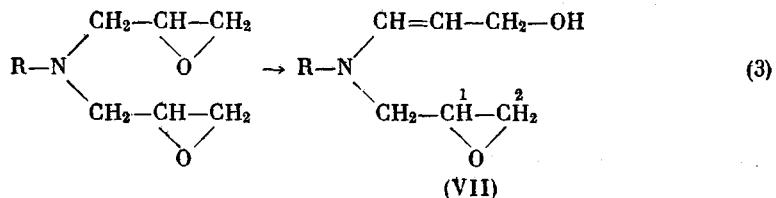


В результате взаимодействия III с бутанолом в присутствии КОН образуется шестичленный циклический продукт — N-бутил-2-оксиметил-6-бутоксиметилморфолин, структура которого была установлена в [9]. Продукту взаимодействия II с бутанолом была приписана структура N-фенил-2-оксиметил-6-бутоксиметилморфолина (V). Строение соединения V подтверждено данными элементного анализа, содержанием OH-группы и ИК-спектрами (наличие полос поглощения $\nu_{\text{C}-\text{O}}$ первичной OH-группы в области 1050 см^{-1} и простой эфирной связи в цикле и боковой цепи в области 1120 см^{-1}). Отнесение полос поглощения проводили согласно [10].

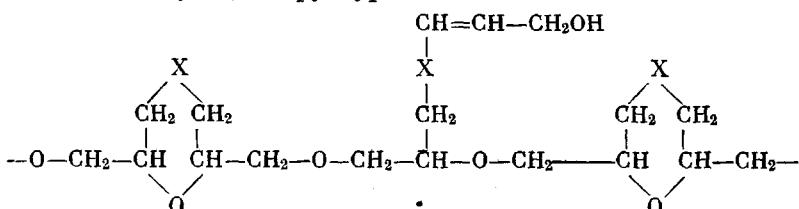
Структура элементарного цикла была установлена также химической деструкцией низкомолекулярного олигомера III. Олигомер с молекулярным весом ≈ 400 , полученный при мольном соотношении III : $\text{C}_4\text{H}_9\text{OH} = 1 : 1$, гидролизовали 70%-ной H_2SO_4 при $150\text{--}160^\circ$ в течение 3 час. Выделенный продукт реакции представлял собой 2,6-диоксиметил-N-бутилморфолин (VI). Идентификацию VI проводили методом газожидкостной хроматографии.

Присутствие в полимерах ненасыщенности свидетельствует об изомеризации глицидильных групп в условиях основного катализа, о чем неоднократно упоминалось в литературе [4, 6, 7]. Изомеризация одной из

глицидильных групп мономера в оксигидрильную или оксимоногидрильную превращает диэпоксидное в оксимоногидрильное соединение типа VII.



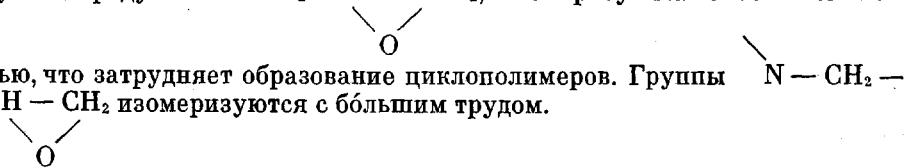
Внутримолекулярная циклизация VII может протекать только с образованием семи- или восьмичленных циклов (атака на первый и второй атомы углерода окисного цикла), что весьма затруднительно по термодинамическим и пространственным причинам, вследствие чего VII участвует в полимеризации как моноэпоксидное соединение. Быстрая изомеризация диэпоксидного мономера в VII приводит к образованию полимера, содержащего звенья следующей структуры:



Боковые гидроксильные группы благоприятствуют спшивке полимерных молекул при их реакции с эпоксидными группами. При медленной реакции (3) циклополимеризация (реакция (1)) проходит практически до конца и изомеризацией подвергаются лишь концевые глицидильные группы полимера и остаточное количество мономера, что приводит практически только к обрыву цепи.

Учитывая, что интенсивность полос поглощения двойных связей ($1650-1670 \text{ см}^{-1}$) особенно велика в ИК-спектре гель-полимера на основе I, можно предположить, что глицидильные группы, примыкающие к эфирному кислороду — $\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}_2$, изомеризуются с большей лег-

костью, что затрудняет образование циклополимеров. Группы $\text{N}-\text{CH}_2-$
 $\text{--CH}-\text{CH}_2$ изомеризуются с большим трудом.



Экспериментальная часть

Диглицидиловый эфир (I) синтезировали из эпихлоргидрина иmonoхлоргидрина глицерина по методике [11] и дважды перегоняли на ректификационной колонке. Для очистки I от гидроксилсодержащих примесей последнюю перегонку проводили в присутствии толуилендиизоцианата (5 вес. %). Получен I с т. кип. $83^\circ/1 \text{ мм}$, n_D^{20} 1,4468, d_4^{20} 1,114; содержание эпоксидного кислорода 24,2 % (вычислено 24,6 %).

N,N-Диглицидиламилин (II) и N,N-диглицидилбутиламин (III) получали из соответствующих аминов и эпихлоргидрина [12]. После двухкратной перегонки продукты имели следующие показатели (т. кип., $^\circ\text{С}/\text{мм}$, n_D^{20} , d_4^{20} , содержание эпоксидного кислорода, %): II: $155^\circ/3$; 1,5660, 1,1540, 15,0 (вычислено для II 15,6); III: $118^\circ/10$; 1,4590; 0,9839; 16,9 (вычислено для III 17,3). ИК-спектры мономеров не имели полос поглощения в области валентных колебаний гидроксильных групп ($3400-3600 \text{ см}^{-1}$). Определение содержания гидроксильных групп проводили методом ацетилирования, а в случае одновременного присутствия в продуктах эпоксидных и гидроксильных групп — по методике [13]. Молекулярный вес определяли дифференциальной эбулиометрией в хлороформе, содержание ненасыщенности в полимерах по методике [8]. ИК-спектры снимали на спектрофотометре UR-10 (для полимеров — в таблетках с КBr, для мономеров — в жидкой пленке).

Синтез модельных циклических соединений IV и V. Соединения V и IV получали взаимодействием II и III с бутанолом в растворе последнего при

концентрации эпоксидного соединения 0,25 моль/л в присутствии KOH (0,05 моль/л) при 60°. Соединение IV — т. кип. 129°/1 мм, n_D^{20} 1,4632, содержание OH-групп, %: найдено 6,88, вычислено для IV 6,56. Найдено, %: C 64,60, H 11,23, N 5,50. $C_{14}H_{23}NO_3$. Вычислено, %: C 64,80, H 11,20; N 5,40. Соединение V — т. кип. 210°/1 мм; n_D^{20} 1,5405, содержание OH-групп, %: найдено 5,85, вычислено для V 6,10. Найдено, %: C 68,19, H 9,08, N 5,37, $C_{18}H_{25}NO_3$. Вычислено, %: C 68,80; H 8,96; N 5,02.

Гидролиз олигомера на основе III с молекулярным весом 400. К 10 г олигомера прибавляли 28,6 г 70%-ной H_2SO_4 ; смесь нагревали до 150—160° и выдерживали при этой температуре 5 час. После окончания реакции кислоту нейтрализовали 40%-ным водным раствором NaOH. Продукт экстрагировали бензолом. После отгонки бензола продукт перегоняли под вакуумом. Основная фракция (VI) имела т. кип. 156—158°/1 мм. Остаток представлял собой полимерный продукт, не подвергшийся гидролизу. Идентификацию VI проводили методом газожидкостной хроматографии на хроматографе «Хром-31». Эталонный образец VI был получен ранее тремя методами, в частности гидролизом соединения IV, и идентифицирован [9].

Выводы

1. Исследована способность к циклополимеризации в условиях основного катализа трех диэпоксидных соединений общей формулы $X(CH_2 - CH - CH_2)_2$, где X = O, NC_6H_5 (II) и NC_6H_5 (III).



2. Установлено, что на способность мономера к циклополимеризации большое влияние оказывает характер группировки X.

3. В присутствии ДМГА и бутилового спирта получены растворимые полимеры соединений II и III с низким содержанием эпоксидных и OH-групп, что указывает на их линейность и циклическое строение элементарных звеньев.

4. Синтезом модельных соединений и гидролизом полимера на основе III доказана структура элементарных звеньев циклополимеров, представляющих собой 2,4,6-производные морфолина.

5. Показано, что изомеризация эпоксидных групп I в процессе полимеризации может являться причиной, затрудняющей образование циклополимеров.

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

Поступила в редакцию
16 IV 1971

ЛИТЕРАТУРА

1. G. B. Butler, Polymer Preprints, 8, 35, 1967.
2. C. Aso, T. Nawata, H. Kamao, Makromolek. Chem., 68, 1, 1963.
3. C. Aso, Y. Aito, Makromolek. Chem., 73, 141, 1964.
4. J. K. Stille, B. M. Culbertson, J. Polymer Sci., A2, 405, 1964.
5. R. S. Bauer, J. Polymer Sci., 5, A-1, 2192, 1967.
6. D. M. Simons, J. J. Verbaan, J. Polymer Sci., 44, 303, 1960.
7. C. C. Price, D. D. Carmelite, J. Amer. Chem. Soc., 88, 4039, 1966.
8. E. C. Steiner, R. R. Telletier, R. O. Trucks, J. Amer. Chem. Soc., 86, 4678, 1964.
9. М. Ф. Сорокин, Л. Г. Шоде, Л. А. Добровинский, Ж. органич. химии, 7, 2070, 1971.
10. К. Наканиси, Инфракрасные спектры и строение органических соединений, изд-во «Мир», 1965.
11. Англ. пат. 518571, 1938; Chem. Abstrs, 35, 76605, 1941.
12. Англ. пат. 772830, 1957; Chem. Abstrs, 51, 14799c, 1957.
13. F. H. Otey, B. L. Zagorek, C. Z. Mehlrettter, J. Appl. Polymer Sci., 8, 1985, 1964.

CYCLOCOPOLYMERIZATION OF SOME NITROGEN-CONTAINING DIEPOXY COMPOUNDS

M. F. Sorokin, L. G. Shode, L. A. Dobrovinskii, G. V. Onosov

Summary

The capacity for cyclopolymerization by basic catalysis of diglycidyl ether (I), diglycidylaniline (II) and diglycidylbutylamine (III) has been studied. Linear polymers of diepoxyamines with a cyclic structure of repeating units have been obtained. Monomer (I) has been found to have no capacity for cyclopolymerization. The structure of repeating units of polymers (II) and (III) has been proved by synthesis of model compounds, 2,4,6-derivatives of morpholine, by IR-spectroscopy and also by identification of the chemical degradation products of cyclic oligomers.