

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Том (A) XV

1973

№ 5

УДК 541.64:547.422

О КАТАЛИТИЧЕСКОМ ДЕЙСТВИИ ТЕТРАФТОРБОРАТОВ ТРЕТИЧНОГО АММОНИЯ В РЕАКЦИЯХ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ α -ОКИСЕЙ

М. Ф. Сорокин, В. Г. Колосов

Процессы олигомеризации и полимеризации эпоксидных соединений или их взаимодействие с различными спивающими агентами лежат в основе отверждения эпоксидных смол (ЭС). По отверждению ЭС тетрафторборатами аммония (ТФБА) имеется всего два сообщения [1, 2]. В работе [1] высказано предположение, что отверждение ЭС происходит в результате полимеризации эпоксидных групп по оксониевому механизму. Однако механизм предложен лишь на основании определения времени гелеобразования и, на наш взгляд, недостаточно убедителен. В связи с этим представлялось интересным изучить механизм отверждения более подробно на модельном соединении. Таким модельным соединением — аналогом фрагмента ЭС — является использованный нами в данной работе фенилглицидиловый эфир (ФГЭ).

Для изучения катализитического действия солей тетрафторборной кислоты (ТФБК) в качестве катализаторов полимеризации были выбраны тетрафторбораты аминов различного типа, обладающих разным пространственным строением и основностью: тетрафторбораты пиридиния (ТП), trimetilаммония (TTMA), трибутиламмония (TTBA), триэтиламмония (TTЭА) и триоктиламмония (TTОА). Активность указанных соединений проявлялась при температурах выше 150°. Типичные кинетические кривые, приведенные на рис. 1, показывают, что активность катализаторов убывает в ряду TTЭА > TTBA > TTОА > ТП > TTМА.

Следует также отметить необычный характер кинетических кривых. В случае катализа ТП и TTМА наблюдаются две стадии: очень быстрая начальная, протекающая в этих условиях практически мгновенно, и очень медленная вторая стадия. При катализе солями алифатических аминов не наблюдалось стопроцентного превращения ФГЭ. Различный характер кинетических кривых, возможно, обусловлен разным механизмом действия взятых ТФБА. Большинство исследователей [3] считают, что катализитическое действие комплексов BF_3 с аминами и аммониевыми солями ТФБК связано с разложением их на BF_3 и амин. Чтобы ответить на вопрос, происходит ли разложение ТФБА в условиях протекания реакции, нами были сняты на дериватографе потери в

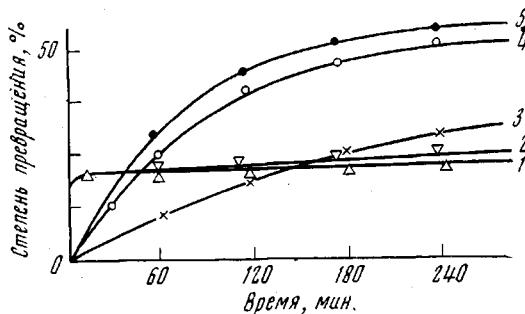


Рис. 1. Превращение ФГЭ при 170° в присутствии ТФБА. [ФГЭ] = 0,5, [ТФБА] = 0,1 моль/л: 1 — TTMA, 2 — ТП, 3 — TTОА, 4 — TTBA, 5 — TTЭА

весе этих солей при нагревании до 300° в течение 90 мин. В результате было установлено, что потери в весе этих солей наблюдаются только при температурах выше 170°.

Ступенчатый характер кинетических кривых при катализе ТП, возможно, свидетельствует о двух последовательно протекающих процессах. Действительно, нами было установлено [4], что взаимодействие ФГЭ и ТП происходит при значительно более низких температурах с образованием

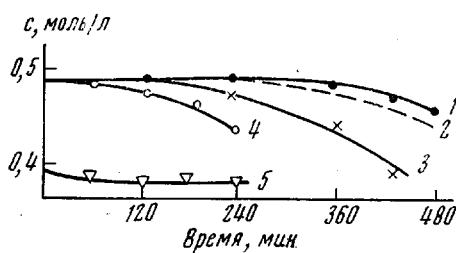


Рис. 2

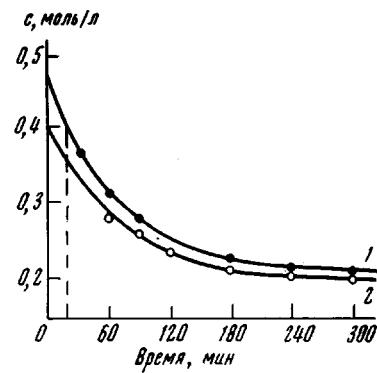


Рис. 3

Рис. 2. Изменение концентрации ФГЭ при 170° в присутствии продукта I (1); продукта встречного синтеза (2); ТЭП (3); ТП (4) и продукта I при 190° (5)

Рис. 3. Изменение концентрации ФГЭ при 170° в присутствии ТТЭА (1) и продукта II (2)

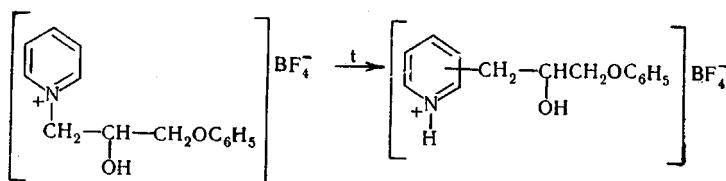
солей четвертичного аммония. Скорость этой реакции зависит от пространственного строения аминов: для солей пространственно более затрудненных аминов она уменьшается. С образованием аналогичных продуктов реагируют и другие ТФБА. Так как процесс не заканчивается на стадии взаимодействия, решено было добавить продукты, синтезированные на первой стадии при более низких температурах,— 2-окси-3-феноксипропилпиридинийтетрафторборат (I) и 2-окси-3-феноксипропилтриэтиламмонийтетрафторборат (II) — к ФГЭ при температуре всего процесса. В результате было установлено, что реакция протекала также и примерно с такой же скоростью, как и вторая стадия всего процесса (рис. 2, 3). При катализе продуктом I (рис. 2) наблюдается значительный индукционный период, который мы не уловили ранее, и заметное ускорение при 170° наступает лишь через 6 час. При повышении температуры на 20° индукционный период сокращается до 1 часа. Как видно из рис. 3, при катализе продуктом II индукционный период не наблюдается. Полученная кривая 2 почти параллельна брутто-кинетической кривой всего процесса, начиная с концентрации ФГЭ 0,4 моль / л, т. е. с того момента, когда уже прошла стадия взаимодействия ФГЭ и ТТЭА (примерно через 20 мин.). Скорость реакции в присутствии ТТЭА через 20 мин. (v_{20}) равна $5,0 \cdot 10^{-5}$ моль / л · сек, а начальная скорость ($v_{\text{нач}}$) реакции в присутствии продукта II — $5,6 \cdot 10^{-5}$ моль / л · сек. «Запределивание» кривых наблюдается при примерно равных конечных концентрациях ФГЭ ~0,2 моль / л. Как было установлено ранее, остановка обусловлена дезактивацией катализатора [5].

По имеющимся в литературе данным [6], подобные четвертичные аммониевые соединения инициируют полимеризацию α -окисей в результате атаки анионом углерода окисного цикла. ТФБА неспособны инициировать полимеризацию α -окисей таким образом, так как анион BF_4^- не присоединяется к углеродному атому с образованием эфиров ТФБК. Нами было установлено, что добавлении в реакционную смесь одноименного

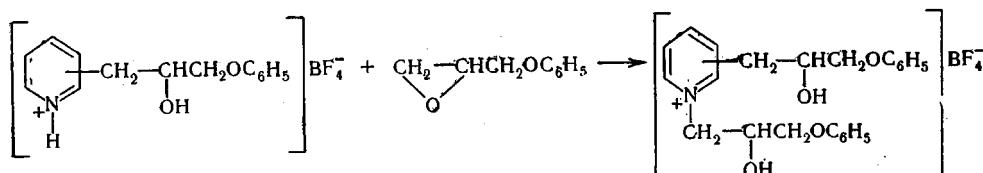
аниона BF_4^- (в виде KBF_4) при взаимодействии ФГЭ с ТФБА не наблюдается ускорения реакции. Солевого эффекта также отсутствует. Поэтому можно полагать, что в данном случае полимеризация не происходит, и процесс идет по другому пути. Об этом в какой-то степени свидетельствуют низкий молекулярный вес конечных продуктов и необычный вид кинетической кривой.

Известно [7], что четвертичные аммониевые соединения весьма неустойчивы, разлагаются при нагревании и подвергаются различным перегруппировкам. Четвертичные алкилпиридиниевые соли при повышенных температурах подвергаются перегруппировке Ладенбурга [8]. При этом происходит переход алкильного радикала при атоме азота в кольцо с образованием соли третичного аммония. При перегруппировке такого относительно простого соединения, как иодметилат пиридина, образуется восемь изомеров, которые трудно выделить и идентифицировать [9]. Поэтому протекание такой перегруппировки в условиях реакции мы доказывали косвенным путем, используя в реакции тетрафторборат N- этилпиридиния (ТЭП), для которого уже ранее был установлен факт протекания такой перегруппировки [10]. В реакции ФГЭ с ТЭП наблюдалась аналогичная картина, что и с продуктом I, с той лишь разницей, что индукционный период составил не 6 час., а 3 часа. Это, по-видимому, можно объяснить большей легкостью перегруппировки менее объемного заместителя.

Таким образом, можно предположить, что на второй стадии инертный для инициирования полимеризации и для взаимодействия продукт I подвергается перегруппировке с образованием соли третичного аммония. Этим можно объяснить существование индукционного периода.



Об образовании третичной аммониевой соли из продукта I при повышенных температурах также свидетельствует появление в результате его термообработки при 190° соединения, способного титроваться щелочью. Нетермообработанный продукт I как соль сильного основания (четвертичного аммония) щелочью не титруется. Образовавшаяся третичная аммониевая соль быстро реагирует с новой молекулой ФГЭ и вновь переходит в четвертичную:



В целом процесс складывается из последовательно-параллельных стадий взаимодействия ФГЭ с ТП, термической перегруппировки образовавшейся четвертичной аммониевой соли и вновь взаимодействия ее с ФГЭ. Предложенный механизм удовлетворительно объясняет низкий молекулярный вес получаемых продуктов и значительное содержание гидроксильных групп. Наиболее вероятно, что конечный продукт представляет собой тетрафторборную четвертичную аммониевую соль дизамещенного в ядро пиридина.

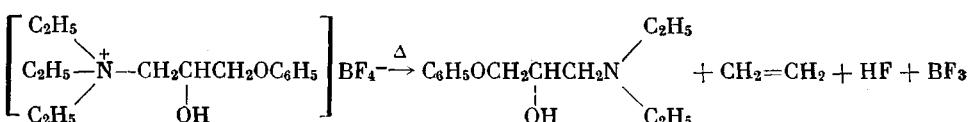
Как уже отмечено ранее, под действием тетрафторборатов алифатических аминов не наблюдалось стопроцентного превращения ФГЭ. При об-

работке данных о влиянии концентрации тетрафторбората на предельную степень превращения была установлена определенная закономерность: при любом соотношении ФГЭ и тетрафторбората расход ФГЭ на 1 моль тетрафторбората остается постоянным (таблица). Для ТТЭА и ТТБА он равен 3, для ТТОА – 2 и ТТМА – 1. По-видимому, и в рассматриваемом случае не наблюдается полимеризации эпоксидных групп, а происходит взаимодействие ТФБА с ФГЭ. Активность четвертичного аммониевого соединения, инертного при взаимодействии, также восстанавливается в результате термической перегруппировки и отщепления.

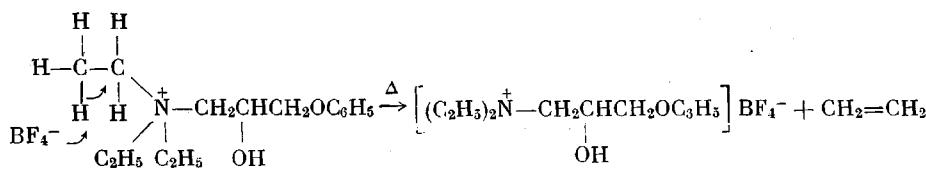
Количество молей ФГЭ, реагирующих с одним молем ТФБА

| Тетрафтор- бораты | Начальная концентра- цияmono- мера M_0 , моль/л | Концентра- ция катали- затора c , моль/л | Конечная концентра- ция mono- мера M_K , моль/л | $M_0 - M_K$ | $\frac{M_0 - M_K}{c}$ |
|-----------------------|---|---|---|-------------|-----------------------|
| $(C_2H_5)_3NHBf_4$ | 0,50 | 0,05 | 0,330 | 0,170 | 3,4 |
| | 0,50 | 0,15 | 0,130 | 0,370 | 2,5 |
| | 0,50 | 0,10 | 0,210 | 0,290 | 2,9 |
| | 0,30 | 0,10 | 0,017 | 0,282 | 2,8 |
| | 0,75 | 0,10 | 0,400 | 0,350 | 3,5 |
| | 0,90 | 0,10 | 0,570 | 0,330 | 3,3 |
| $(C_4H_9)_3NHBf_4$ | 0,50 | 0,10 | 0,190 | 0,310 | 3,1 |
| $(C_8H_{17})_3NHBf_4$ | 0,50 | 0,10 | 0,286 | 0,214 | 2,1 |
| $(CH_3)_3NHBf_4$ | 0,50 | 0,10 | 0,380 | 0,120 | 1,2 |

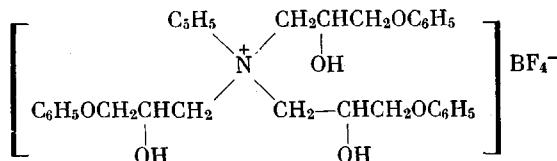
Известно [11], что разложение четвертичных аммониевых солей, имеющих в своем составе алифатические радикалы, происходит в основном с выделением ненасыщенных соединений и подчиняется правилу Гофмана. Образование олефина связано с отщеплением атома водорода от наиболее гидрогенизированного атома углерода, находящегося в β -положении к атому азота. Скорость такого распада будет определяться стерическими препятствиями, кислотностью атома водорода и основностью амина. Четвертичные аммониевые соли ТФБА разлагаются при повышенных температурах порядка 200°, по-видимому, вследствие малой нуклеофильности аниона Bf_4^- . О том, что деструкция продукта II действительно протекает таким образом при температуре реакции, свидетельствует величина потери в весе указанного образца при температуре 170° в течение 300 мин., которая составила около 40% (потеря в весе исходного ТТЭА в этих условиях составила около 2%). Выделяющиеся газы поглощали слабым раствором иода в ледяной уксусной кислоте, который обесцвекился, что свидетельствует о выделении непредельного соединения. Такие значительные потери в весе (количество выделяющегося олефина должно составить 8,3%) можно объяснить выделением, кроме олефина, свободной ТФБА, которая в отсутствие растворителя разлагается на Bf_3 и HF .



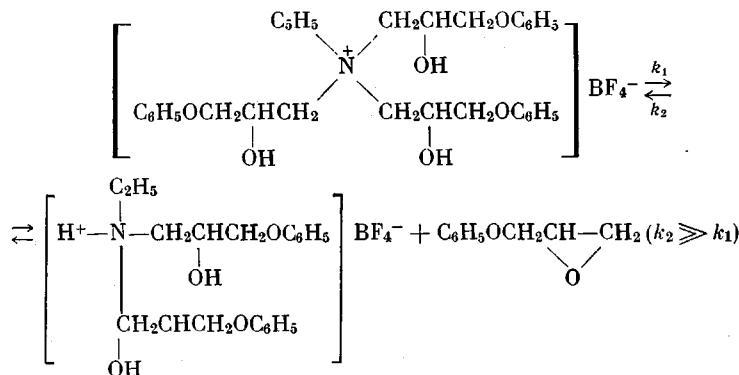
В таком полярном растворителе, как нитробензол, скорость деструкции продукта II должна увеличиваться вследствие его ионизации и большей подвижности аниона Bf_4^- . Выделяющаяся ТФБА, которая в растворах вполне устойчива, по-видимому, сразу же будет нейтрализовать β -аминоспирт с образованием третичной аммониевой соли



Образовавшаяся третичная соль вновь будет взаимодействовать с ФГЭ с образованием четвертичной аммониевой соли, которая снова будет подвергаться расщеплению. В целом процесс будет складываться из последовательно-параллельных стадий взаимодействия ФГЭ с тетрафторборатом и термического расщепления. Конечный продукт, вероятно, будет иметь формулу



Дальнейшее расщепление образовавшегося продукта с выделением этилена, по-видимому, затруднено вследствие возросших стерических препятствий. Присутствующая у β -углеродного атома гидроксильная группа может также подвергаться внутримолекулярному алкилированию с выделением ФГЭ и ТБФА. Поэтому процесс деструкции будет складываться из двух конкурирующих реакций: расщепления по Гофману и внутримолекулярного алкилирования. По мере возрастания стерических препятствий у атома азота вторая реакция становится преобладающей. Выделяющийся при этом ФГЭ будет быстро реагировать с образовавшейся третичной аммониевой солью. С этих позиций момент достижения предельной степени превращения следует рассматривать не как прекращение реакции, а как установление равновесия между реакцией внутримолекулярного алкилирования и быстрым взаимодействием образовавшихся ФГЭ и третичной аммониевой соли



Меньшая скорость взаимодействия ФГЭ с ТТОА, по-видимому, обусловлена большими стерическими препятствиями и на стадии взаимодействия, и на стадии деструкции четвертичной аммониевой соли, а также понижением кислотности атома водорода у β -углеродного атома. Четвертичная аммониевая соль, образующаяся при взаимодействии ФГЭ и ТТМА, не подвергается расщеплению по Гофману, так как заместители при азоте не имеют β -углеродного атома. Для такого соединения наиболее вероятное направление деструкции — реакция внутримолекулярного алкилирования. Процесс фактически заканчивается на стадии взаимодействия.

Предложенные механизмы удовлетворительно объясняют получение продуктов низкого молекулярного веса и активность таких соединений при повышенных температурах.

Экспериментальная часть

Кинетику реакций превращения ФГЭ изучали в растворе в нитробензоле при 170°. Контроль реакции осуществляли химическим методом. Содержание эпоксидных групп в пробе определяли с помощью меркуриметрии [12]. Температуру в колбе поддерживали с точностью $\pm 0,1^\circ$.

ФГЭ очищали от высококипящих хлоргидринов многократной перегонкой на адиабатической колонке с насадкой из колец Рашига. Отбирали фракции, не имеющие полос поглощения в ИК-спектрах в области 3400—3600 см^{-1} . Проба на хлор отрицательная. Нитробензол сушили хлористым кальцием и затем перегоняли. Амины сушили и перегоняли над щелочью, тонкослойной хроматографией обнаружено только одно пятно.

Продукты реакции выделяли следующим образом: отгоняли нитробензол и оставшуюся реакционную смесь заливали метанолом для отделения фракции кристаллического поли-ФГЭ, который мог бы образоваться в этих условиях. Кристаллическая фракция не обнаружена. Молекулярный вес продуктов, определенный методом дифференциальной эмульсионетрии в ацетоне невысок (порядка 700—800). В продуктах реакции разных солей с ФГЭ обнаружено присутствие от 1 до 3 гидроксильных групп и катиона четвертичного аммония [13].

Выводы

1. Исследованы превращения фенилглицидилового эфира (ФГЭ) в присутствии различных тетрафторборатов аммония (ТФБА). Отмечено, что характер процесса в значительной мере зависит от типа применяемого амина, а протекание процесса не связано с выделением свободного BF_3 и разложением исходного ТФБА.

2. Установлено, что под действием ТФБА полимеризация ФГЭ не происходит, а процесс складывается из ряда последовательно-параллельных реакций: первой стадией процесса является взаимодействие соли третичного аммония с ФГЭ, приводящее к образованию соли четвертичного аммония, которая на второй стадии претерпевает термическую перегруппировку с образованием вновь соли третичного аммония.

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

Поступила в редакцию
26 VII 1971

ЛИТЕРАТУРА

1. J. J. Harris, S. C. Temin, *J. Appl. Polymer Sci.*, **10**, 523, 1966.
2. Англ. пат. 963058, 1963; *Chem. Abstrs.*, **61**, 8481, 1966.
3. А. М. Пакен, Эпоксидные соединения и эпоксидные смолы, изд-во «Химия», 1962, стр. 597.
4. М. Ф. Сорокин, В. Г. Колосов, Труды МХТИ им. Д. И. Менделеева, 1968, вып. 57, стр. 182.
5. М. Ф. Сорокин, В. Г. Колосов, Труды МХТИ им. Д. И. Менделеева, 1969, вып. 61, стр. 175.
6. А. Б. Штейнпресс, Диссертация, 1969.
7. N. V. Sidgwick, *The Organic Chemistry of Nitrogen*, 1966, p. 117.
8. A. Ladenburg, *Ber.*, **16**, 2059, 1883.
9. В. Ф. Новикова, Диссертация, 1969.
10. А. В. Топчиев, С. В. Завгородний, Я. М. Пашкин, Фтористый бор и его соединения как катализаторы в органической химии, изд-во «Наука», 1965, стр. 362.
11. А. К. Конь, Э. К. Трумбул, Сб. Органические реакции, т. II, изд-во «Мир», 1965, стр. 362.
12. А. П. Крещков, Аналитическая химия, т. 2, изд-во «Химия», 1965, стр. 250.
13. M. E. Aegebach, *Ind. Eng. Chem., Analyt. Ed.*, **15**, 492, 1943.

ON THE CATALYTIC ACTION OF TERTIARY AMMONIUM TETRAFLUOROBORATES IN POLYMERIZATION OF α -OXIDES

M. F. Sorokin, V. G. Kolosov

Summary

The mechanism of curing of epoxy resins by tertiary ammonium tetrafluoroborates has been studied using a model compound-phenyl glycidyl ether (PGE). It has been found that PGE is not polymerized by these compounds, but they interact to form a quaternary ammonium salt, which is later rearranged into a tertiary salt. The tertiary salt formed interacts with PGE. On the whole, the process consists of consecutive-parallel stages interaction and rearrangement. As the result low-molecular products are formed (molecular weight about 700) containing hydroxyl groups and quaternary ammonium cation.