

УДК 541.64:547.422

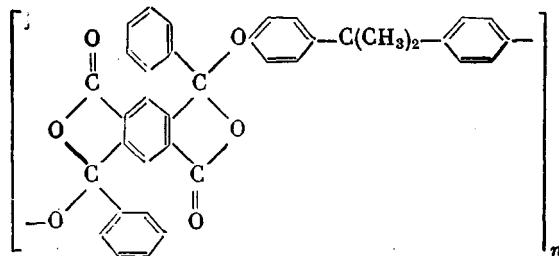
ИССЛЕДОВАНИЕ РЕАКЦИИ ПРОСТЫХ АРОМАТИЧЕСКИХ
ПОЛИЭФИРОВ 2,5-ДИБЕНЗОИЛТЕРЕФТАЛЕВОЙ
КИСЛОТЫ С ЭПОКСИДНЫМИ СОЕДИНЕНИЯМИ

Виноградова С. В., Комарова Л. И., Салазкин С. Н.,
Мелехина Г. Н., Булгакова И. А., Коршак В. В.

Обнаружено и исследовано взаимодействие ароматических простых полиэфиров, содержащих феноксифталидные фрагменты, с эпоксидными олигомерами. На модельных системах показано, что феноксифталидная структура обладает большей активностью в такой реакции по сравнению с изомерной ей формой нормального эфира *o*-бензоилбензойной кислоты. Методом ИК-спектроскопии установлено строение образующихся соединений.

Синтезированные в последнее время [1] ароматические простые полиэфиры, содержащие феноксифталидные фрагменты, отличаются высокой активностью и способностью к перегруппировкам [2]. Это наряду с данными о реакции сложных полиэфиров с эпоксидными полимерами [3–5] позволяло предположить возможность взаимодействия ароматических простых полиэфиров [1] с эпоксидными соединениями, изучение чего и явилось целью настоящей работы.

Для исследования были выбраны полиэфиры следующего строения:



(η_{sp}^{25} в хлороформе 0,39 дл/г; растворимы в хлороформе, тетрахлорэтане, циклогексаноне, диоксане, ТГФ, ДМФ, метиленхлориде, N-метилпирролидоне, трикрезоле) и широко применяемый эпоксидный олигомер на основе 4,4'-диоксифенил-2,2-пропана и эпихлоргидрина ЭД-20 (молекулярная масса 390–430, эпоксидное число 19,9–22,0%, растворим в большинстве органических растворителей [6]).

Совместное нагревание полиэфира и эпоксидного олигомера, взятых в мольном соотношении 1:1 (из расчета на элементарное звено) при 180° в течение 10 час, показало, что между ними несомненно происходит взаимодействие, о чем свидетельствует существенное изменение термомеханических свойств полученного продукта (рис. 1) и потеря им растворимости в органических растворителях. Сильно изменяются при нагревании и ИК-спектры реакционной смеси.

Для изучения реакций при взаимодействии полиэфира и эпоксидного олигомера их равномольную смесь в виде пленки на пластинке КВг сту-

пенчато нагревали в интервале температур 50–200° через 10° по 10 час при каждой температуре. Общая продолжительность прогревания образца для указанного интервала температур составляла 160 час. Контроль за ходом процесса осуществляли методом ИК-спектроскопии. Интервалы температур и длительность прогревания подбирали таким образом, чтобы иметь возможность зафиксировать всю последовательность изменений в ИК-спектрах.

Оказалось, что при нагревании в ИК-спектре реакционной смеси пропадают полосы, характерные для колебаний эпоксидного цикла (3000,

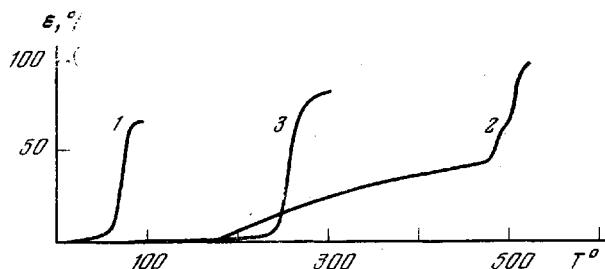


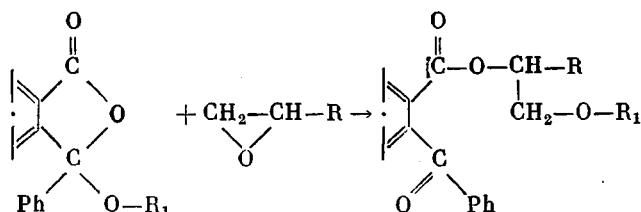
Рис. 1. Термомеханические кривые:

1 — механическая смесь простого ароматического полиэфира с эпоксидным олигомером ЭД-20 (1 : 1, мольное соотношение); 2 — продукт, полученный при прогревании смеси при 180° в течение 10 час; 3 — простой ароматический полиэфир

3080, 915 и 865 cm^{-1}), которые хорошо идентифицируются данным спектром. Это свидетельствует о том, что эпоксидный олигомер участвует во взаимодействии за счет раскрытия эпоксидного цикла. Вместе с тем в спектре реакционной смеси пропадают и полосы, характерные для колебания феноксифталидного фрагмента.

На рис. 2 показано относительное уменьшение оптической плотности полосы валентных колебаний C=O фталидного цикла (1785 cm^{-1}) при ступенчатом нагревании. Отсутствие одновременного увеличения поглощения в области валентных колебаний OH-групп позволяет заключить, что их образования не происходит. Как можно видеть из рис. 3, в спектре прогретой смеси появляются полосы, характерные для валентных колебаний C=O сложноэфирной (1740) и кетонной (1680 cm^{-1}) групп.

Приведенные изменения в спектре реакционной смеси и сравнение их с изменениями, происходящими в ИК-спектре при реакции «внедрения» оксиранового цикла в сложноэфирную связь [3], позволили предположить, что взаимодействие исследуемого полиэфира с эпоксидным олигомером происходит по следующей схеме:



Как видно из рис. 2, судя по убыванию интенсивности полосы C=O фталидного цикла, взаимодействие полиэфира с эпоксидным олигомером начинается выше 80°, при 90° за 10 час реакция протекает на 7% и при 140° заканчивается. Конверсия полиэфира при этом достигает 92% и далее не меняется. Оценку конверсии проводили по уменьшению полосы валентных колебаний C=O фталидного цикла. Было показано, что оптическая плотность полосы D_{1785} прямо пропорциональна концентрации группы C=O.

Наблюдаемая конверсия полиэфира (92%), вероятно, обусловлена тем, что только 92% от общего количества эпоксидных групп вступает в реакцию с полиэфиром при этих температурах прогревания, а оставшиеся 8% от первоначального количества эпоксидных групп участвуют в реакции гомополимеризации. Аналогичный эффект (превращение полиэфира на 92–95%) достигается и при одноразовом 10-часовом прогревании реакционной смеси при 180°.

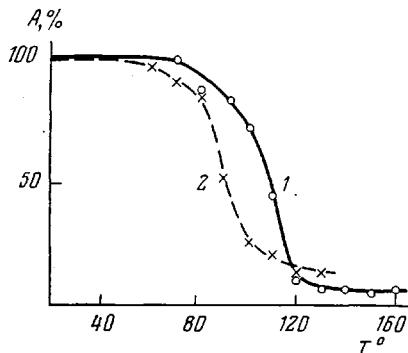


Рис. 2

Рис. 2. Конверсия фталидных групп C=O при прогревании равномольной смеси простого ароматического полиэфира с эпоксидным олигомером ЭД-20; 1 – без катализатора, 2 – в присутствии 1 вес.-% бензоата натрия

Рис. 3. ИК-спектры:

1 – механическая смесь равномольных количеств простого ароматического полиэфира с ЭД-20; 2 – проплут, полученный после ступенчатого прогревания смеси (конечная температура 140°)

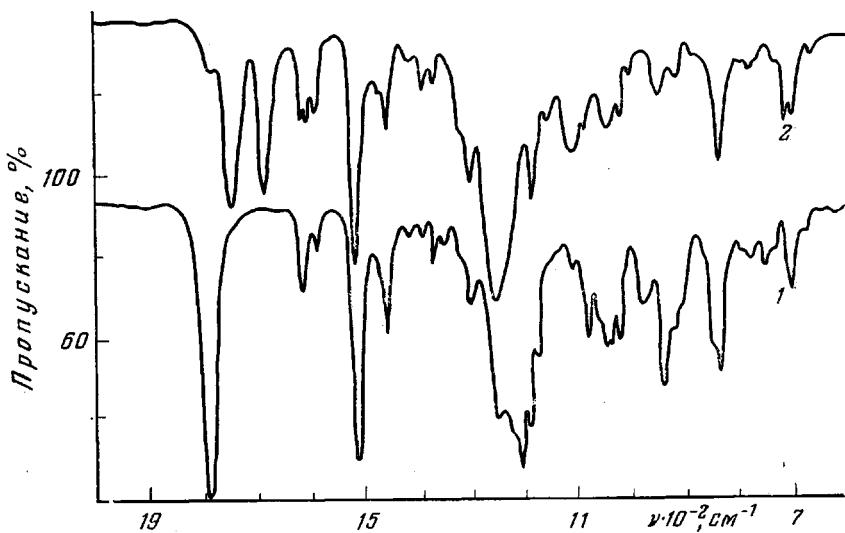


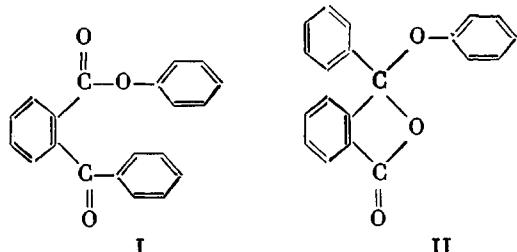
Рис. 3

Оказалось, что реакция оксиранового цикла с феноксифталидной группой ускоряется в присутствии натриевых солей карбоновых кислот, фенолятов натрия. Так, добавление в реакционную смесь 1% бензоата натрия от веса полиэфира, как видно из рис. 2, приводит к значительному ускорению реакции, о чем свидетельствует большая степень превращения феноксифталидных фрагментов в интервале температур 60–110°.

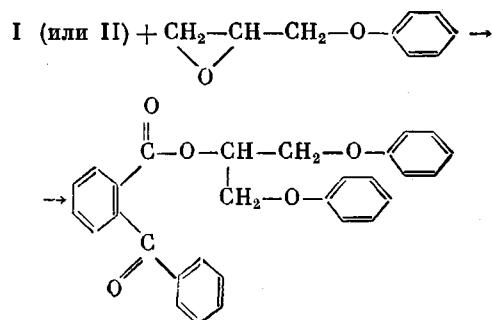
Небольшое уменьшение фталидных групп (~5%) и появление полосы кето-группы отмечается уже после 10-часового прогревания при 70°, в отличие от реакции без катализатора, где такое же изменение в спектре заметно только после прогревания при 90° в течение 10 час. Конверсия полиэфира на 50% в реакции с эпоксидным олигомером достигается за 10 час с катализатором при 90°, без катализатора – при 110°. Несколько более глубокая конечная конверсия полиэфира при проведении процесса в отсутствие катализатора при данном режиме нагревания, по-видимому, может быть объяснена тем, что катализатор, облегчая раскрытие эпок-

сидного цикла, способствует реакции гомополимеризации по эпоксидным группам.

Для подтверждения направления протекания реакции феноксифтальидного фрагмента с оксирановым циклом нами было проведено исследование этой реакции также на модельных соединениях. В качестве последних были выбраны фенилглицидиловый эфир, нормальный [I] и циклический [II] эфиры *o*-бензоилбензойной кислоты



Реакции фенилглицидилового эфира с эфирами I и II по механизму «внедрения» можно представить следующей схемой:



При нагревании нормального и циклического эфиров с фенилглицидиловым эфиром без катализатора взаимодействие по механизму внедрения до 250° протекает лишь в незначительной степени. Так, при нагревании смесей в течение 10 час при 200 и 250° конверсия эфиров I и II по схеме внедрения составляет 10% (оценена по величине оптической плотности полосы валентных колебаний кето-группы и уменьшению оптической плотности полосы C=O фталидного цикла для эфира II, и уменьшению оптической плотности полосы C=O сложноэфирной группы для эфира I) *.

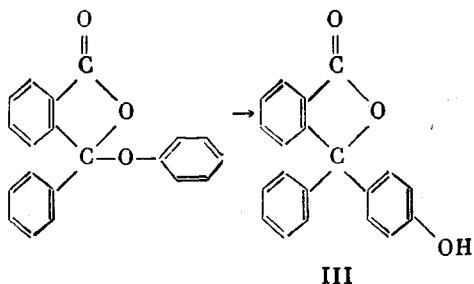
При проведении же реакции в присутствии 1 вес.% бензоата натрия в качестве катализатора оба эфира реагируют с фенилглицидиловым эфиром при 175° в течение 10 час практически полностью (конверсия составляет в обоих случаях 95%), с образованием одного и того же продукта, что было подтверждено полной идентичностью их ИК-спектров.

При нагревании фенилглицидилового эфира с соединениями I и II при 150° в течение 10 час в присутствии 1 вес.% бензоата натрия в качестве катализатора нормальный эфир не вступает в реакцию с фенилглицидиловым эфиром, в то время как циклический эфир реагирует на 60% (определен по соотношению оптических плотностей полос поглощения C=O-групп кетона и фталида). Таким образом, циклическому эфиру с феноксифталидной группой свойственна значительно большая реакционная спо-

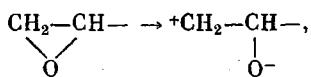
* При 200–250° происходит также перегруппировка эфира II в 3-фенил-3-(*n*-окси-фенил)фталид. Это подтверждается появлением в спектре интенсивной полосы поглощения, характерной для валентных колебаний OH-группы и сдвигом полосы группы C=O фталидного цикла от 1785 к 1775 cm^{-1} .

собность при взаимодействии с фенилглицидиловым эфиром, чем нормальному эфиру со сложноэфирной связью.

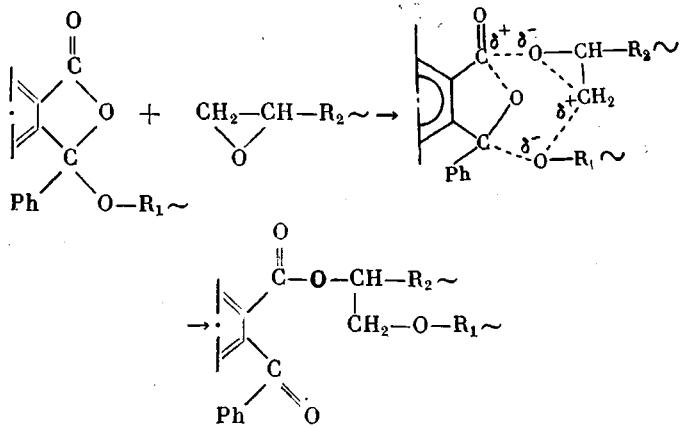
Исходя из полученных нами ранее данных о способности циклического эфира II к термической перегруппировке в 3-фенил-3-феноксифталид III с образованием вместо связи C—O—Ph новой связи C—Ph—OH [2]



можно предположить в реакции с эпоксидным циклом, как наиболее вероятный вариант, следующий разрыв связи C—O в фрагменте —C—O—Ph. Вместе с тем, принимая во внимание известную схему раскрытия эпоксидного цикла [7]



механизм реакции исследуемых эфиров с оксирановым циклом можно представить следующим образом:



Таким образом, в результате проведенного исследования установлена возможность взаимодействия ароматических простых полиэфиров нового типа, содержащих феноксифталидный фрагмент, с эпоксидными олигомерами и высказано предположение, что такая реакция протекает по механизму внедрения с разрывом фталидного цикла.

Обнаруженная реакция представляет интерес и с практической точки зрения, поскольку открывает возможность модификации свойств обоих исходных полимеров, в частности повышения их теплостойкости.

Взаимодействие эфиров I и II с фенилглицидиловым эфиром. В ампулу из пирексового стекла загружают 0,31 г нормального или циклического эфира *o*-бензоилбензойной кислоты и прикрепывают 0,06 мл фенилглицидилового эфира. Если требуется, добавляют 0,003 г бенzoата натрия. Ампулу заполняют аргоном и запаивают. Прогревание ведут 10 час при требуемой температуре (150–250°). Полученный продукт анализируют методом ИК-спектроскопии.

Взаимодействие простого ароматического полиэфира с эпоксидным олигомером ЭД-20. Смесь 0,566 г (0,001 моля) полиэфира и 0,400 г (0,001 моля) эпоксидного оли-

гомера ЭД-20 растворяют в 4 мл метиленхлорида, раствор выливают на стеклянные пластинки, испаряют растворитель на воздухе, сушат при 80°. Образовавшуюся пленку термообрабатывают при 180° 10 час. Получившийся продукт исследуют методом ИК-спектроскопии.

Институт элементоорганических
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
26 X 1979

Литература

1. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, С. Н. Салазкин, Г. Н. Мелехина, А. А. Кульков, Л. И. Комарова, Высокомолек. соед., А19, 181, 1977.
2. С. В. Виноградова, С. Н. Салазкин, Г. Н. Мелехина, Л. И. Комарова, В. В. Коршак, Высокомолек. соед., А22, 2768, 1980.
3. Л. И. Комарова, С. Н. Салазкин, В. В. Коршак, С. В. Виноградова, В. И. Николайчик, Е. Э. Зaborовская, И. А. Булгакова, Высокомолек. соед., Б16, 718, 1974.
4. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, Г. Л. Слонимский, Л. Н. Велкина, С. Н. Салазкин, А. А. Аскадский, Я. С. Выгодский, В. В. Геращенко, В. И. Буркович, И. А. Булгакова, Авт. свид. 526641, 1976; Бюлл. изобретений, 1976, № 32.
5. Л. И. Комарова, И. А. Булгакова, С. Н. Салазкин, Я. С. Выгодский, М. И. Малания, В. В. Коршак, С. В. Виноградова, Polymer letters., 14, 179, 1976.
6. Справочник по пластическим массам, т. 2, под ред. В. М. Катаева, В. А. Попова, Б. И. Сажина, «Химия», 1975, стр. 200.
7. Дж. Фурукава, Т. Саегуса, Полимеризация альдегидов и окисей, «Мир», 1965, стр. 263, 283.

6

STUDY OF THE REACTION OF AROMATIC POLYETHERS
OF 2,5-DIBENZOYLTEREPHTHALIC ACID WITH EPOXIDES

Vinogradova S. V., Komarova L. I., Salazkin S. N., Melekhina G. N.,
Bulgakova I. A., Korshak V. V.

Summary

The interaction of aromatic polyethers containing phenoxyphthalic fragments with epoxide oligomers has been found and studied. It has been shown for model systems that phenoxyphthalic structure has a higher activity in this reaction comparing with its isomeric form of *o*-benzoylbenzoic ester. The structure of products was established by IR-spectroscopy.
