

УДК 541.64:547.421

**ПРЕВРАЩЕНИЯ АКТИВНЫХ ЦЕНТРОВ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ
ГЛИЦИДИЛОВЫХ ЭФИРОВ ПОД ДЕЙСТВИЕМ
ТРЕТИЧНЫХ АМИНОВ**

Кущ П. П., Комаров Б. А., Розенберг Е. А.

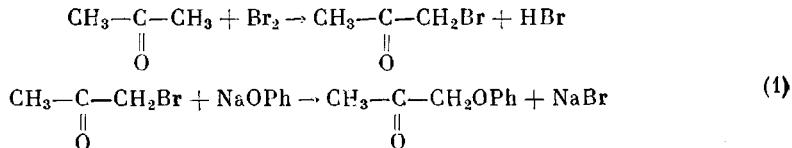
Проведено детальное исследование превращения активных центров полимеризации фенилглицидилового эфира под действием диметилбензиламина, пиридина и β -николина. Показано, что основной вклад в процесс превращения активных центров алкоголятов тетраалкиламмония при повышенных температурах вносит реакция их распада по Гофману. При температурах полимеризации ниже 40° основным путем превращения активных центров становится реакция их разложения с отщеплением алкильного остатка у тетраалкиламмониевого катиона.

Полимеризация эпоксидных соединений под действием третичных аминов осложнена некоторыми побочными реакциями, из которых наибольшее значение имеет изомеризация, приводящая к образованию двойных связей и OH-групп в полимере [1]. Особенно легко она протекает при воздействии гидроокисей щелочных металлов на α -окиси с сильными электроноакцепторными заместителями [2, 3]. Возможна и изомеризация окиси пропилена под действием безводной KOH [4]. Фенилглицидиловый эфир (ФГЭ) при воздействии KOH не способен изомеризоваться [5, 6], однако такая реакция легко протекает при инициировании полимеризации третичными аминами [7], причем наблюдается она как в отсутствие добавок спиртов [6], так и в присутствии их [8, 9]. Особый интерес реакция изомеризации глицидиловых эфиров под действием третичных аминов представляет в том плане, что она почти всегда сопутствует отверждению эпоксидных композиций. Представления о механизме изомеризации глицидных эфиров являются дискуссионными [6, 10, 11], однако характер накопления групп OH и C=C в системе позволяет предположить, что они образуются в результате распада активных центров полимеризации [9]. Высокое содержание ненасыщенных групп в олигомере свидетельствует о том, что основным путем превращения активных центров является реакция изомеризации.

Настоящая работа посвящена детальному исследованию механизма изомеризации глицидиловых эфиров в процессе их полимеризации под действием третичных аминов. В качестве основного объекта исследования выбрана система ФГЭ – диметилбензиламин (ДМБА).

Кинетику полимеризации ФГЭ изучали методом изотермической калориметрии [12] и хроматографическим методом на хроматографе «Цвет-1», режим работы которого описан ранее [13]. ИК-спектры снимали на спектрофотометре IR-75. Очистка и осушка ФГЭ и ДМБА описаны в работе [9]. Остальные реагенты очищали по общезвестным методикам [14].

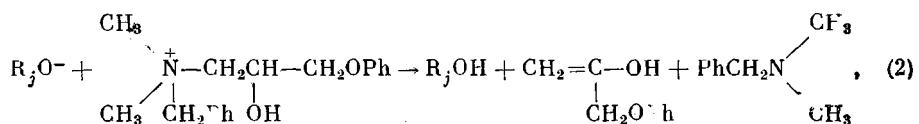
Феноксиацетон синтезировали по схеме [15]



Полученный продукт очищали двукратной перегонкой в вакууме, т. кип. 112° / 133 кПа, что соответствует лит. данным [15]. Кроме того, строение синтезированного кетона проверяли ИК- и ЯМР-спектроскопическими методами. Феноксиацетон хранили в запаянных ампулах при температуре не выше -10°.

Один из основных механизмов изомеризации глицидиловых эфиров под действием третичных аминов предполагает образование в качестве промежуточного соединения γ -феноксиаллилового спирта (ФАС) путем отрыва протона от метиленовой группы заместителя у α -окисного кольца, как это предполагается для окиси пропилена [4], или от метинового углерода эпоксидного кольца по карбеновому механизму [6–8]. Однако ряд фактов противоречит этому представлению о механизме изомеризации. Отметим, что все наши попытки обнаружить ФАС или его остаток в реакционной среде и в продуктах полимеризации оказались безуспешными [16]. Аналогичные результаты были получены и в работе [7]. Кроме того, в соответствии с этим механизмом должна была бы наблюдаться изомеризация ФГЭ при инициировании полимеризации гидроокисями или алкоголятами щелочных металлов. В действительности же изомеризация ФГЭ в таких системах отсутствует, при этом соблюдается строгая обратная пропорциональность между среднечисленными молекулярными массами полимера и концентрацией KOH с учетом остаточной влаги в системе [5, 9].

Факт легкой изомеризации ФЭГ в процессе его полимеризации под действием третичных аминов может быть обусловлен превращением активного растущего центра — алкоголята тетраалкиламмония [6–8] — для случая ДМБА по схеме



где R_j — остаток полимерной цепи.

Отметим, что в результате реакции (2) происходит регенерация молекулы ДМБА, и его концентрация остается практически постоянной в ходе полимеризации ФГЭ [13]. По этой реакции должен образовываться фено-кисиатон в виде енольной формы. Однако было показано, что в полимеризационной среде и в выделенных продуктах кетоны отсутствуют. В то же время в олигомерах ФГЭ концентрация связей $C=C$, найденная титрованием ацетатом ртути [17] и по количеству расходованного водорода при каталитическом гидрировании олигомеров (рис. 1), составляет $(1,3-1,6) \cdot 10^{-3}$ моль/г, что примерно соответствует наличию одной ненасыщенной группы на каждую полимерную цепь [13].

^{13}C -спектроскопические исследования олигомеров ФГЭ до и после гидрирования (рис. 2), а также модельных соединений [16] убедительно показывают, что сигналы с химическим сдвигом 4,4 м.д. обусловлены наличием в олигомере ненасыщенных групп винилиденовой структуры $\text{CH}_2=C-O-$ [16, 18]. Гидрирование связей $C=C$ приводит к пол-

ному исчезновению этих сигналов и к появлению нового сигнала с $\delta=1,1$ м.д., относящегося к протонам CH_3 -группы фрагмента $\text{CH}_3-\text{CH}-$ [18] (рис. 2). Следовательно, приведенные данные свидетельствуют о том, что двойная связь в полимере образуется в результате вхождения в его состав фрагмента образующегося по схеме (2) ненасыщенного спирта. На первый взгляд, здесь имеется противоречие: с одной стороны, в реакционной среде образуется нестабильное производное винилового спирта, которое должно превращаться в тautомерную кетоновую форму, а с другой (согласно данным ИК-спектроскопических исследований) — кетоны в реакционной среде и в продуктах полимеризации отсутствуют. На самом деле никаких противоречий здесь нет.

Известно, что кето-енольное равновесие устанавливается медленно [19]. Оно смещается в сторону енольных форм с увеличением концентрации оснований и при разбавлении. При этом очень важно, что енолы, как правило, обладают высокой кислотностью, сравнимой с кислотностью фенолов и карбоновых кислот [19]. Следовательно, они должны обладать гораздо большей реакционной способностью по сравнению с такими протонодонорными соединениями, как изопропиловый и амиловый спирты [9],

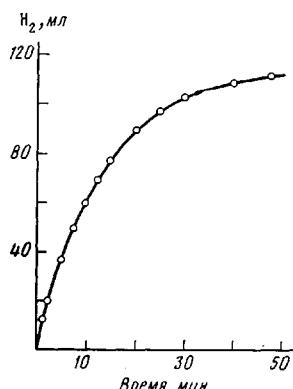


Рис. 1

Рис. 1. Кинетическая кривая расходования водорода при гидрировании аморфной фракции олигомера ФГЭ. Рабочий раствор – 2,97 г олигомера в 50 мл ДМФ; катализатор – палладий (2,5 вес.% на угле), 40°

Рис. 2. Спектры ПМР аморфной фракции олигомера ФГЭ до (1) и после гидрирования (2). Условия работы на приборе описаны ранее [16]. Детальная распись сигнала α показала, что он имеет дублетную структуру. Растворитель – диметилформамид d_7 . Концентрация олигомера 20 вес.%

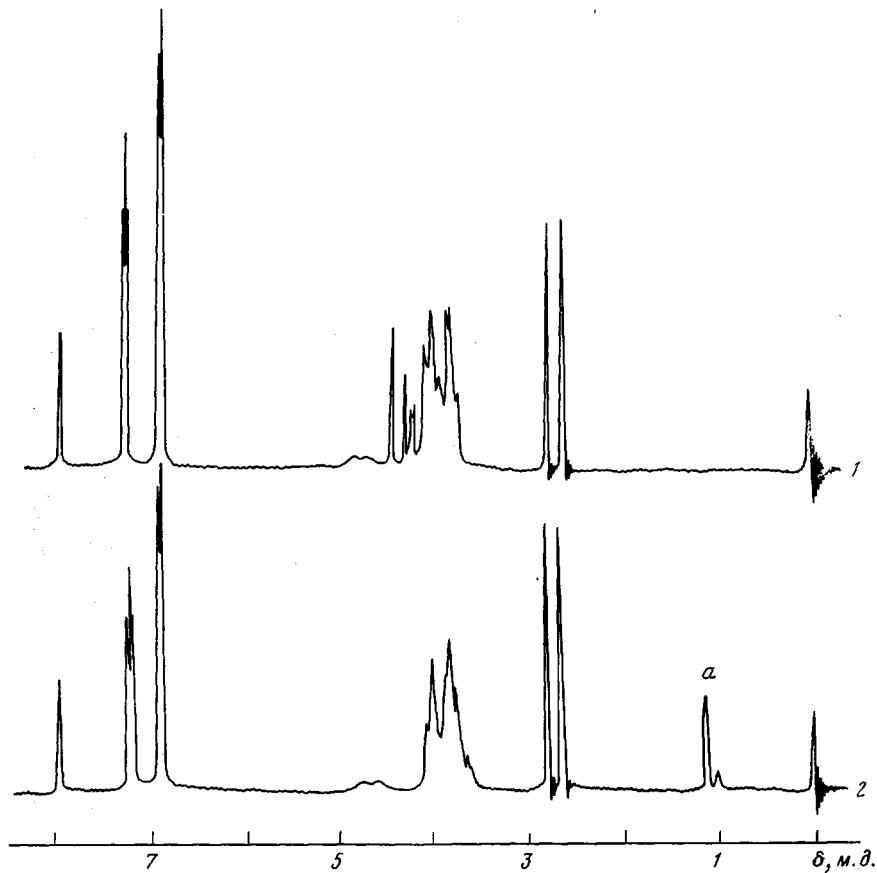
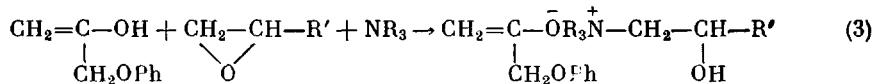


Рис. 2

а также с образующимися в ходе полимеризации олигомерными спиртами [13, 16]. Это должно приводить к быстрому расходованию енольной формы как по реакции передачи цепи на нее, так и по реакции инициирования с участием трех компонентов – енола, амина, эпоксида [9]



Кроме того, в силу высокой кислотности феноксиацетон в виде енольной формы может взаимодействовать с третичным амином

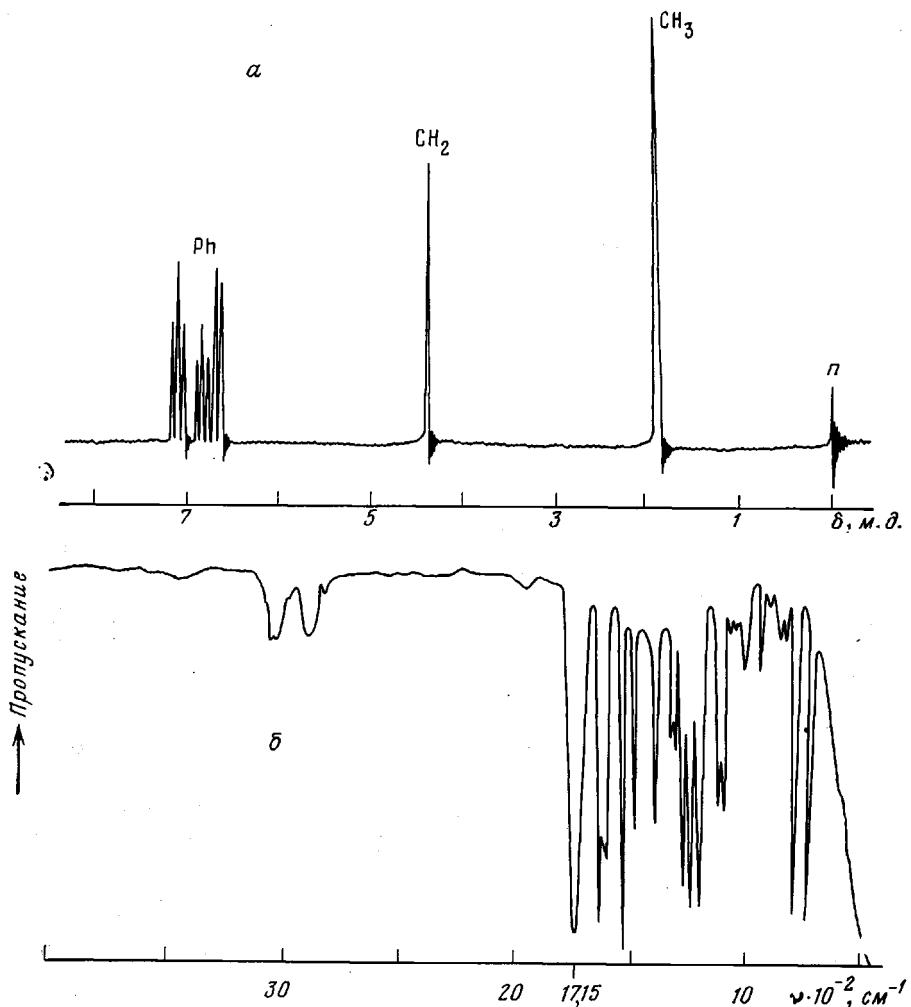
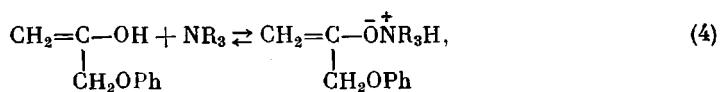


Рис. 3. ПМР- (а) и ИК-спектр (б) феноксиацетона. а – 294 МГц, спектр снят без растворителя, внутренний стандарт – тетраметилсилан (сигнал *n*). б – ИК-спектр снят с раздавленной капли вещества между пластинами NaCl



что приводит к образованию активных центров полимеризации. По-видимому, именно этой реакцией обусловлено появление в реакционной системе триалкиламмониевого катиона R_3NH^+ [20]. Очевидно, что реакция (4) будет препятствовать таутомерному превращению енола в кетонную форму.

В результате указанных реакций в системе может просто не образоваться сколько-нибудь значительных количеств кетонной формы. Если же она и образуется, то в результате постоянного расходования енольной формы в конечном итоге произойдет смещение таутомерного равновесия в сторону енола, и весь кетон будет расходоваться в ходе полимеризации. С целью экспериментального доказательства возможности расходования кетонов в таких системах в реакционную смесь вводили специально синтезированный феноксиацетон – полный аналог кетона, который может образовываться из ненасыщенного спирта в ходе полимеризации. Согласно данным ИК- и ЯМР-спектроскопических исследований (рис. 3), феноксиацетон в чистом виде находится в основном в кетонной форме, тем не менее его добавки в реакционную смесь вызывают ускорение реакции полимеризации ФГЭ под действием ДМБА (рис. 4). При этом в конце

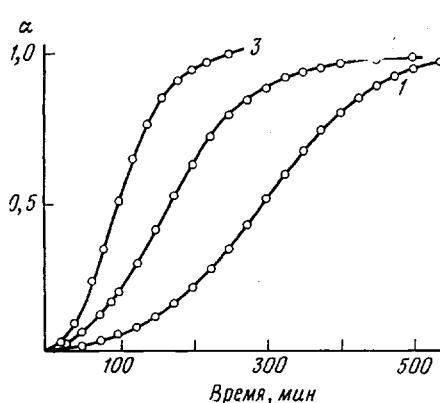


Рис. 4

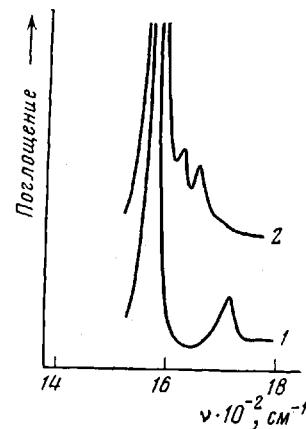


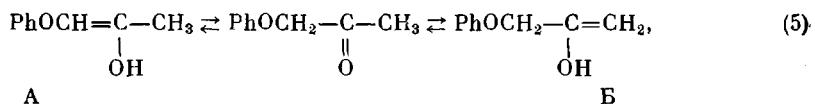
Рис. 5

Рис. 4. Кинетические кривые полимеризации ФГЭ (4,65 моль/л) под действием ДМБА (0,93 моль/л) в присутствии добавок феноксиацетона; 1 – 0; 2 – 0,22; 3 – 0,67 моль/л. Растворитель хлорбензол, 70°

Рис. 5. Фрагмент ИК-спектра в области сигнала карбонильной группы реакционной смеси ФГЭ – ДМБА – феноксиацетон до (1) и после реакции (2). [ФГЭ] = 4,65; [ДМБА] = 0,93; [феноксиацетон] = 0,5 моль/л. Растворитель хлорбензол, 70°

процесса в ИК-спектрах реакционной смеси полностью исчезает сигнал карбонильной группы (рис. 5), что однозначно доказывает возможность расходования кетонов в подобных условиях.

ЯМР-спектроскопические исследования продуктов полимеризации показывают, что в конечном олигомере, полученном в условиях полимеризации ФГЭ под действием ДМБА в присутствии добавок феноксиацетона, наряду с ненасыщенными группами винилиденовой структуры появляются также метильные группы. Это свидетельствует о том, что феноксиацетон в результате таутомерных превращений образует две енольные формы А и Б:



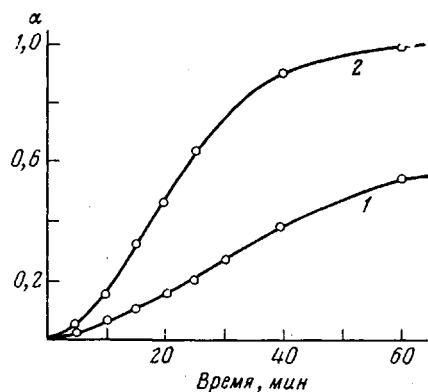
вхождение которых в состав полимера обуславливает наличие как метильных (форма А), так и винилиденовых групп (форма Б). А так как в продуктах полимеризации, полученных без добавки феноксиацетона, группы $-\text{CH}_3$ практически не обнаруживаются, то можно сделать заключение о том, что в силу факторов, изложенных выше, образующаяся по реакции (2) енольная форма Б очень быстро расходуется в ходе полимеризации, не успев в значительной мере превратиться в феноксиацетон.

Приведенные данные с достаточным основанием позволяют сделать заключение о механизме образования ненасыщенных связей и OH-групп при полимеризации ФГЭ под действием ДМБА, заключающегося в β -элиминировании активных растущих центров – алкоголятов четвертичного аммония – с регенерацией исходного третичного амина (схема (2)). Аналогичные превращения характерны также для системы окись этилена – триметиламин [20] и циклический сульфид – третичный амин [21].

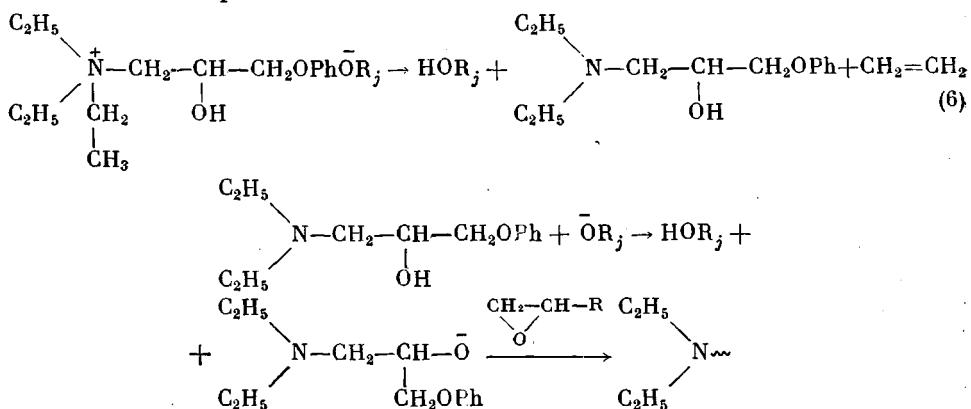
Рассмотренный механизм образования ненасыщенных связей и OH-групп при полимеризации эпоксидных соединений под действием третичных аминов является простейшим случаем для таких систем, так как третичный амин ДМБА не имеет в своем составе водородсодержащих β -углеродных атомов. Это приводит к тому, что в активном центре – алкоголяте четвертичного аммония – имеется только один атом водорода у β -углеродного атома. При этом реакция β -элиминирования может протекать по единственному возможному пути (2).

Если же в третичном амине имеются свои атомы водорода у β -углеродных атомов, то реакция β -элиминирования может протекать по нескольким направлениям одновременно или по какому-либо одному из возможных путей. Такой вариант наблюдается при использовании в качестве инициатора полимеризации триэтиламина [22], когда в результате β -элиминирования происходит отрыв протона от этильной группы третичного амина. При этом выделяется этилен и, очевидно, образуется аминоспирт,

Рис. 6. Кинетические кривые расходования ФГЭ (1) при полимеризации его под действием пиридина и расходование пиридина (2) в этой же системе. Растворитель хлорбензол, внутренний стандарт для хроматографического анализа *o*-дихлорбензол; 110°, $[\text{ФГЭ}] = 4,13$, $[\text{пиридин}] = 0,76$, $[\text{o-дихлорбензол}] = 1,0 \text{ моль/л}$



что приводит к расходованию третичного амина в ходе реакции и к появлению азота в составе полимера вследствие передачи цепи на образовавшийся аминоспирт



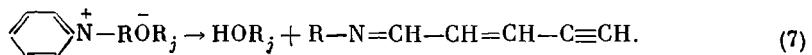
Следовательно, в зависимости от природы третичного амина азот может как входить, так и не входить в состав полимера. Очевидно, что если основной реакцией обрыва растущих цепей является β -элиминирование активных центров, то катализ полимеризации третичными аминами, не имеющими водородсодержащих β -углеродных атомов, должен приводить к отсутствию азота в составе полимера. Такой случай реализуется при инициировании полимеризации ДМБА.

Для подтверждения этого вывода была проведена серия опытов по полимеризации ФГЭ под действием ДМБА, когда концентрация амина была примерно на два порядка ниже, чем эпоксида. В ходе реакции следили хроматографически за расходованием компонентов системы. ФГЭ расходовался полностью, а расход ДМБА зафиксировать не удалось. После завершения реакции ($\alpha_{\text{ФГЭ}}=1$) была добавлена новая порция ФГЭ, которая также полностью расходуется, однако и при этом расход ДМБА не наблюдался.

В качестве примера, когда третичный амин содержит в своем составе водородсодержащие β -углеродные атомы, можно привести случай полимеризации ФГЭ под действием пиридина и β -пиколина.

Было обнаружено, что наряду с расходованием эпоксидных групп в ходе реакции происходит также расходование пиридина (рис. 6) и β -пи-

колина в достаточно больших количествах. Продукты реакции имеют интенсивную темную окраску и не растворяются полностью в обычных растворителях. При этом не наблюдается существенных отличий, если реакцию проводить в открытой системе или в запаянной, т. е. в системе, изолированной от влияния кислорода атмосферы. ИК-спектроскопические исследования взаимодействия ФГЭ с пиридином, хинолином и 8-оксихинолином [11] при температурах выше 80° показали, что в этих системах образуются ненасыщенные связи в существенно больших количествах, чем для случая катализа полимеризации ДМБА. Это наряду с фактом значительного расходования пиридинина и β-николина в ходе полимеризации позволяет предположить, что в реакционной системе протекает процесс β-эlimинирования активных центров полимеризации с отрывом протона от пиридинового кольца. Происходит разрыв пиридинового ароматического кольца, и в качестве первого продукта реакции образуется, по-видимому, соединение следующей структуры:

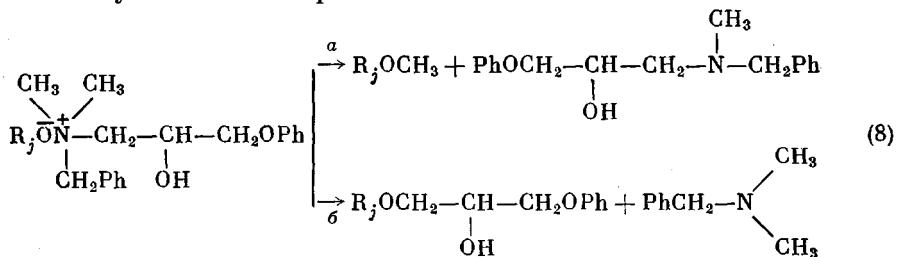


В дальнейшем это вещество может претерпевать всевозможные превращения как за счет аминогруппы, так и за счет ацетиленовой группы. При этом будут возникать сшитые структуры, обусловливающие появление в конечном итоге нерастворимых продуктов.

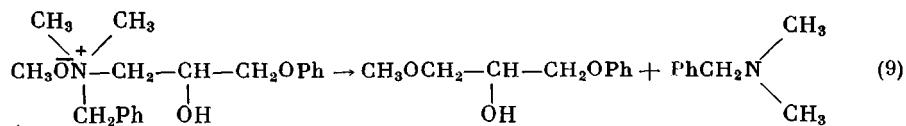
Образование нерастворимых продуктов сильно затрудняет идентификацию функциональных групп в полимере с целью подтверждения правильности схемы (7). Поэтому здесь можно только сослаться на хорошо известную и достаточно подробно изученную реакцию β-элиминирования гидрированного аналога пиридинина — пиперидина, которая очень легко проходит с раскрытием цикла [19].

Согласно схеме (7), в ходе реакции пиридин превращается в сильно стерически затрудненный амин, реакционная способность которого должна быть гораздо ниже, чем у пиридинина. Действительно, после расходования пиридинина реакция резко замедляется и скорость расходования ФГЭ уменьшается, хотя со временем все-таки достигается полная его конверсия. Совокупность рассмотренных данных позволяет сделать заключение о том, что ненасыщенные связи в ходе полимеризации эпоксидных соединений под действием третичных аминов образуются в результате β-элиминирования активных центров полимеризации — алкоголятов четвертичного аммония.

Возможен также другой путь превращения активных центров в ходе полимеризации — обрыв цепи на противоионе с отрывом одного из алкильных остатков у катиона четвертичного аммония



Возможность протекания реакции по пути *a* была обоснована данными работы [13], по пути *b* — данными по разложению модельной соли, аналогичной активному центру



При комнатной температуре эта реакция практически полностью идет так, как представлено на схеме (9). Поэтому вероятность обрыва цепи по

схеме (8) должна возрастать с понижением температуры полимеризации. А так как при этом не происходит образования новых групп C=C и OH, то понижение температуры реакции должно приводить к уменьшению содержания ненасыщенных групп в олигомере. Действительно, если полимеризацию проводить при 80° в отсутствие спиртов, то практически каждая олигомерная цепь будет содержать связь C=C, а при температуре полимеризации 40° только одна из трех молекул олигомера содержит ненасыщенную связь.

Следовательно, активные центры полимеризации, кроме Гофмановского расщепления, подвергаются также разложению путем отщепления одного из алкильных остатков у тетраалкиламмониевого катиона, вклад реакции разложения (8) относительно повышается при понижении температуры полимеризации.

ЛИТЕРАТУРА

1. Ли Х., Невилл К. Справочное руководство по эпоксидным смолам. М.: Энергия, 1973, с. 26.
2. Малиновский М. С., Хмель М. П. Ж. органич. химии, 1967, т. 3, № 10, с. 1792.
3. Первое Ф. Я., Гонобоблев Л. Н. Ж. органич. химии, 1967, т. 3, № 12, с. 2248.
4. Dege G. J., Harris R. L., MacKenzie J. S. J. Amer. Chem. Soc., 1959, v. 81, № 13, p. 3374.
5. Сорокин М. Ф., Шодэ Л. Г., Михайлова Л. С. Лакокрасочные материалы и их применение, 1962, № 4, с. 10.
6. Сорокин М. Ф., Шодэ Л. Г., Штейнпресс А. Б. Высокомолек. соед. А, 1971, т. 13, № 4, с. 747.
7. Штейнпресс А. Б. Дисс. на соискание уч. ст. канд. хим. наук, М.: МХТИ им. Д. И. Менделеева, 1969, с. 163.
8. Сорокин М. Ф., Шодэ Л. Г., Штейнпресс А. Б. Высокомолек. соед. А, т. 14, № 2, с. 309.
9. Кущ П. П., Комаров Б. А., Розенберг Б. А. Высокомолек. соед. А, 1979, т. 21, № 8, с. 1698.
10. Tanaka Y., Tomio M., Kakiuchi H. J. Macromolec. Sci. A, 1967, v. 1, № 3, p. 471.
11. Носков А. М. ВИНИТИ, Деп. № 3503-75, 1975.
12. Кальве Э., Прат А. Микрокалориметрия. Применение в физической химии и биологии. М.: Изд-во иностр. лит., 1963.
13. Кущ П. П., Кузнецов А. И., Комаров Б. А., Розенберг Б. А. Высокомолек. соед. А, 1980, т. 22, № 9, с. 2012.
14. Вайсбергер А., Проскауэр Э., Риддик Дж., Тупс Э. Органические растворители. М.: Изд-во иностр. лит., 1958. 518 с.
15. Губен И. Методы органической химии. М.: Госхимиздат, 1949, т. 3, вып. 3, с. 395.
16. Кущ П. П., Лагодзинская Г. В., Комаров Б. А., Розенберг Б. А. Высокомолек. соед. Б, 1979, т. 21, № 9, с. 708.
17. Денеш И. Титрование в неводных средах. М.: Мир, 1971, с. 361.
18. Эмели Дж., Финей Дж., Сотклиф Л. Спектроскопия ЯМР высокого разрешения. М.: Мир, 1969, т. 2, с. 419.
19. Физер Л., Физер М. Органическая химия. М.: Химия, 1970, т. I, с. 242, 476, 615, 617.
20. Казанский К. С., Соловьев А. А., Энтелис С. Г. В кн. Международный симпозиум по полимеризации гетероциклов. Варшава, 1975, с. 77.
21. Казанский К. С. В кн. Химия и химич. технология высокомолек. соед. М.: 1977, т. 9, с. 5.
22. Narracott E. S. British Plastics, 1953, v. 26, p. 120.

Отделение Института
химической физики АН СССР

Поступила в редакцию
29.X.1980

TRANSFORMATIONS OF ACTIVE CENTERS OF POLYMERIZATION OF GLYCIDYL ETHERS UNDER THE ACTION OF TERTIARY AMINES

Kushch P. P., Komarov B. A., Rozenberg B. A.

Summary

The transformations of active centers of polymerization of phenylglycidyl ether under the action of dimethylbenzylamine, pyridine and β -pycoline have been studied in details. The main contribution of the Hofman reaction of the decay of active centers — tetraalkyl ammonium alcoholates — into the process of their transformations at elevated temperatures is shown. At the polymerization temperatures below 40° the main way of the transformation of active centers is the reaction of their degradation with splitting of alkyl residue from tetraalkyl ammonium cation.