

УДК 541.64:547(431+565)

**РЕАКЦИИ ОДНО- И ДВУХЪЯДЕРНЫХ ДИФЕНОЛОВ
С ГЛИЦИДИЛОВЫМ ЭФИРОМ, МОДЕЛИРУЮЩИЕ ОБРАЗОВАНИЕ
ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ ЭПОКСИДНЫХ СМОЛ
И ПОЛИОКСИЭФИРОВ**

Товмасян М. А., Зеленецкий А. Н., Иванов В. В.

Исследована реакция образования полиоксизифиров и высокомолекулярных эпоксидных смол на примере модельных соединений: дифенолов (резорцина, дифенилолпропана) и глицидиловых эфиров (фенилглицидилового эфира) в присутствии алифатического амина (триэтиламина). В работе выделены и идентифицированы продукты присоединения фенилглицидилового эфира к дифенолам, получены эффективные кинетические параметры реакции фенилглицидилового эфира с дифенолами по фенольным и образовавшимся алифатическим гидроксильным группам. С помощью метода ГПХ при избытке фенилглицидилового эфира установлено, что константы скорости присоединения фенилглицидилового эфира к фенольным группам дифенолов и моноэфиров дифенолов и константы образования комплексов амина с дифенолами и моноэфирами дифенолов близки.

Настоящая работа посвящена изучению взаимодействия глицидиловых эфиров — фенилглицидилового эфира (ФГЭ) с дифенолами при катализе третичными аминами в блоке. В качестве дифенолов использованы резорцин и дифенилолпропан (ДФП), в качестве третичного амина — триэтиламин (ТЭА). Изучаемая реакция моделирует процессы, протекающие при образовании методом сплавления эпоксидных смол и полиоксизифиров — высокомолекулярных соединений на основе диглицидиловых эфиров фенолов и дифенолов. Установление молекулярной схемы такой реакции, оценка реакционноспособности функциональных групп и вклада реакции разветвления необходимы для правильного подбора условий синтеза рассматриваемых процессов. Наилучшим образом эти вопросы можно выяснить на модельных реакциях.

ФГЭ перегоняли при пониженном давлении в токе аргона, отбирая фракцию с т. кип. 120–122°/1,33 кПа (n_D^{20} 1,5310). Резорцин (т. пл. 109,5–110,5°) очищали перекристаллизацией из бензола, ДФП (т. пл. 223–225°) — двойной перекристаллизацией из ледяной уксусной кислоты; чистоту дифенолов контролировали методами тонкослойной хроматографии (ТСХ) и ГПХ. ТЭА очищали, используя хлорангидрид уксусной кислоты, затем промывали водой, сушили CaCl_2 , перегоняли, отбирая фракцию с т. кип. 88–89°.

Реакцию между ФГЭ и дифенолами проводили при температурах 50–110° при различных соотношениях реагентов. За ходом реакций следили с помощью методов ГПХ и ТСХ. Полученные реакционные смеси с помощью метода колончной хроматографии разделяли, выделяя индивидуальные соединения (колонки длиной 400 мм, диаметром 15 мм заполняли Al_2O_3 третьей степени активности, промывали неосущленным хлороформом, вносили 0,5 мл 20%-ного раствора в ацетоне разделяемой смеси и элюировали хлороформом). Контроль выхода продуктов реакции осуществляли методом ТСХ. После отгонки хлороформа выделенный продукт откачивали на вакуумной установке (13,3 Па) при 20° в течение нескольких часов. ММ, данные элементного анализа и R_f выделенных продуктов приведены в табл. 1.

ТСХ проводили на незакрепленном слое Al_2O_3 третьей степени активности по Брокману. Проявляющий растворитель — хлороформ: ацетон=5:1 (по объему).

ИК-спектры исследуемых продуктов снимали на спектрометре UR-20 (призма NaCl). ИК-спектры выделенных соединений подтверждают предполагаемые структуры.

ММ определяли методом измерения тепловых эффектов конденсации (ИТЭК) паров раствора исследуемого вещества.

Кинетику реакции ФГЭ с дифенолами исследовали с помощью методов химического титрования эпоксидных групп, дилатометрии, калориметрии (прибор типа

Таблица 1

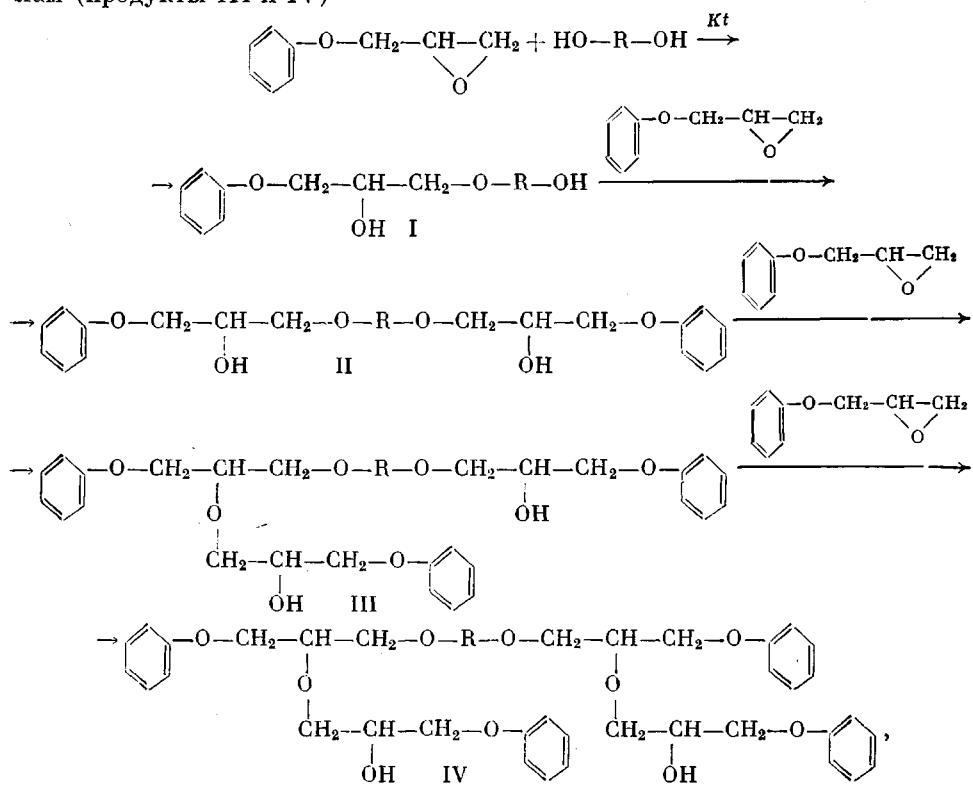
ММ, данные элементного анализа и тонкослойной хроматографии продуктов

Продукт	M		Элементный анализ, %				R_f (элюент — хлороформ : ацетон = 5 : 1 (по объему))	
			С		Н			
	вычислено	найдено	вычислено	найдено	вычислено	найдено		
IIa	410	398	70,24	69,45	6,34	6,39	0,25±0,05	
IIIa	560	570	70,71	70,78	6,43	6,33	0,43±0,03	
IVa	710	720	70,99	70,95	6,48	6,58	0,68±0,03	
IIб	528	559	75,0	75,19	6,82	6,97	0,40±0,05	
IIIб	678	628	74,34	73,51	6,78	6,97	0,65±0,05	

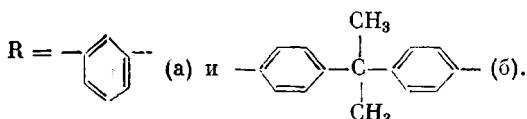
КАЛЬВЕ ДАК-1-1). Для калориметрических измерений реагенты помещали в запаянную ампулу. При дилатометрических измерениях в качестве запирающего масла использовали глицерин. Данные, полученные при использовании различных методов, близки. Средние значения полученных эффективных констант скорости присоединения ФГЭ по фенольным и по вторичным алифатическим гидроксильным группам приведены в табл. 2.

Гель-хроматографический анализ проводили на приборе G-200 «Ass. Waters» при следующих условиях: 5 колонок с проницаемостью 100, 250 (2 шт.), 500 и 1000 Å, стироловинилбензольный гель, элюент — ТГФ, скорость элюента 1 мл/мин, 30°, детектор — дифференциальный рефрактометр. Концентрация изучаемых растворов в ТГФ 0,4–0,7 мкмоль/м³. При исследовании кинетики строили калибровочные кривые выделенных веществ и исследуемых дифенолов (резорцина и ДФП) в координатах интенсивность пика — концентрация. Зависимость интенсивности пика от концентрации вещества линейная.

По данным ГПХ (рис. 1) и ТСХ, в реакции ФГЭ с дифенолами при недостатке ФГЭ и при эквивалентном соотношении реагентов по функциональным группам образуются лишь продукты присоединения фенольных гидроксилов к эпоксиду как у резорцина, так и у ДФП (продукты I и II). При избытке эпоксидного соединения после образования соответствующих диэфиров дифенолов (II) наблюдается последовательное присоединение молекул ФГЭ к образовавшимся алифатическим гидроксилам (продукты III и IV)



где



Характеристики выделенных продуктов реакций ФГЭ с дифенолами I_a, б, III_a, б, и IV_a приведены в табл. 1. В указанных условиях в ходе реакции, по данным ТСХ и ГПХ, практически не образуются продукты полимеризации ФГЭ и высокомолекулярные продукты конденсации.

Кинетические кривые зависимости текущей концентрации ФГЭ от продолжительности реакции в случае обоих дифенолов (рис. 2) имеют перегиб, как и при реакции ФГЭ с *n*-крезолом в присутствии ТЭА [1]. Кинетические кривые хорошо спрямляются в полулогарифмических координатах ($\lg c$ — время) (рис. 3). Область перегиба на кинетических кривых примерно совпадает с количеством взятых в реакцию фенольных гидроксильных групп. Таким образом, первый участок (до перегиба) соответствует реакции ФГЭ с фенольными, а второй — с образовавшимися алифатическими гидроксильными группами. Спрямление на обоих участках свидетельствует о том, что реакционные способности гидроксильных групп дифенола и продукта I на первом участке не сильно отличаются друг от друга, то же самое справедливо по отношению к алифатическим гидроксильным группам на втором участке. В табл. 2 приведены значения эффективных кинетических параметров для первого и второго участков реакции. Для сравнения приведены также данные для реакции ФГЭ с *n*-крезолом [1]. $k_{1\text{ эф}}$ — эффективная константа реакции обеих фенольных гидроксильных групп из расчета на один эквивалент OH, $k_{2\text{ эф}}$ — эффективная константа скорости реакции ФГЭ с обеими алифатическими гидроксильными группами из расчета на один эквивалент OH. Эффективные константы скорости реакции ФГЭ по алифатическим гидроксильным группам для всех случаев больше, чем по фенольным группам. Эффективные энергии активации реакции ФГЭ с исследуемыми фенолами близки.

Более детально кинетика реакций ФГЭ с дифенолами исследована с помощью метода ГПХ (рис. 4, 5). Типичные графики зависимости расхода исходных веществ, накопления промежуточных и конечных продуктов реакций приведены на рис. 6. Кривые расхода дифенолов (2) и

Таблица 2
Эффективные кинетические параметры реакции ФГЭ с дифенолами
в присутствии ТЭА

Фенол	Соотношение эпоксид : гидроксил, экв/экв	[ТЭА], кмоль/м ³	$k_{1\text{ эф}}$	$k_{2\text{ эф}}$	$\Delta E_{1\text{ эф}}$	$\Delta E_{2\text{ эф}}$	$\lg A_1$	$\lg A_2$
			м ³ /кмоль·ч (T°)	кДж/моль				
<i>n</i> -Крезол	2 : 1	0,16	0,4(50) 0,8(60) 2,3(70)	0,5(50) 2,8(60) 7,8(70)	81,9	94,1	9,7	11,4
Резорцин	2 : 1	0,1	0,1(50) 0,2(60) 0,6(70)	— 1,1(60) 2,8(70)	75,2	104,5	8,1	13,1
ДФП	2 : 1	0,08	0,2(50) 0,4(60) 0,9(70)	0,6(50) 1,8(60) 5,8(70)	77,3	104,4	7,8	14,0
Резорцин	1 : 1	0,17	0,2(50) 0,7(70) 15,5(110)	—	—	—	—	—

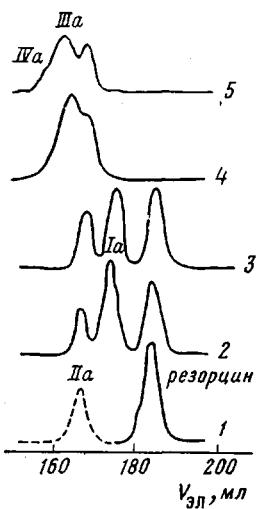


Рис. 1

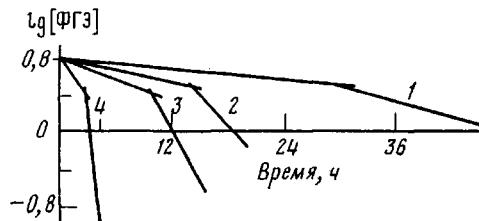


Рис. 3

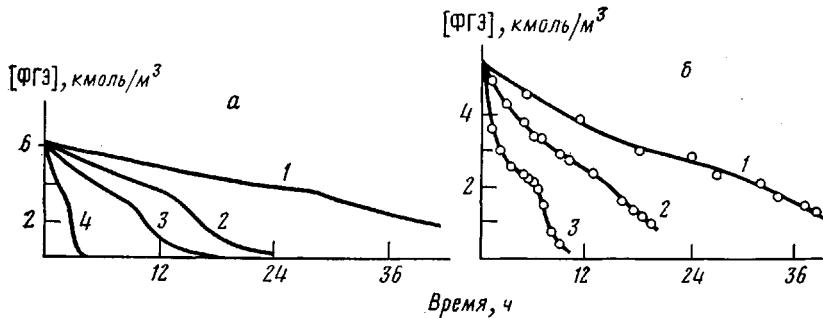


Рис. 2

Рис. 1. Гель-хроматограммы продуктов реакции ФГЭ с резорцином в присутствии ТЭА при различном соотношении исходных реагентов. Соотношение ФГЭ : резорцин (экв/экв): 1 – реагенты ФГЭ и резорцин в равных количествах; 2 – 1:2; 3 – 1:1; 4 – 2:1; 5 – 4:1; температура: 2–4 – 70, 5–110°; время: 2, 5 – 1, 3 – 2, 4 – 77 ч

Рис. 2. Кинетические кривые, полученные методом калориметрии (а) и химического титрования (б) для реакции ФГЭ: резорцин = 2:1 (экв/экв) при $[ТЭА] = 0,1$ (а) и 0,08 кмоль/м³ (б) при 50 (1), 60 (2), 70 (3) и 80° (4)

Рис. 3. Зависимость логарифма концентрации ФГЭ от продолжительности его реакции с резорцином (2:1 экв/экв) при $[ТЭА] = 0,1$ кмоль/м³ при 50 (1), 60 (2), 70 (3) и 80° (4)

На рис. 1, а, б (4) получены с помощью градуировочных графиков. Количество промежуточных продуктов Ia, b определяли в отсутствие II (на начальных стадиях реакции) по количеству вступившего в реакцию дифенола, а при наличии II – по разнице между текущими концентрациями дифенола и II. Количество III оценивали по количеству вступившего в реакцию II на стадии, когда в системе практически отсутствуют другие продукты. Такой расчет правомочен, так как, по данным ТСХ и ГПХ, кроме продуктов I – IV никакие другие в реакционной системе не образуются. Текущая концентрация ФГЭ определена из данных титрования, так как в условиях хроматографирования невозможно точно оценить количество ФГЭ по пику гель-хроматограммы.

На первой стадии реакции (образование I и II) при некоторых упрощениях возможно достаточно простое кинетическое описание. По данным работы [1], в системах рассматриваемого типа должен присутствовать набор комплексов амина с фенолом, обладающих разной активностью в реакции с эпоксидной группой. Однако учет полного набора таких комплексов для описания кинетики рассматриваемых реакций в настоящее время невозможен, поэтому ниже рассмотрена упрощенная схема, в которой ФГЭ реагирует с комплексом амина с фенольными гидроксильны-

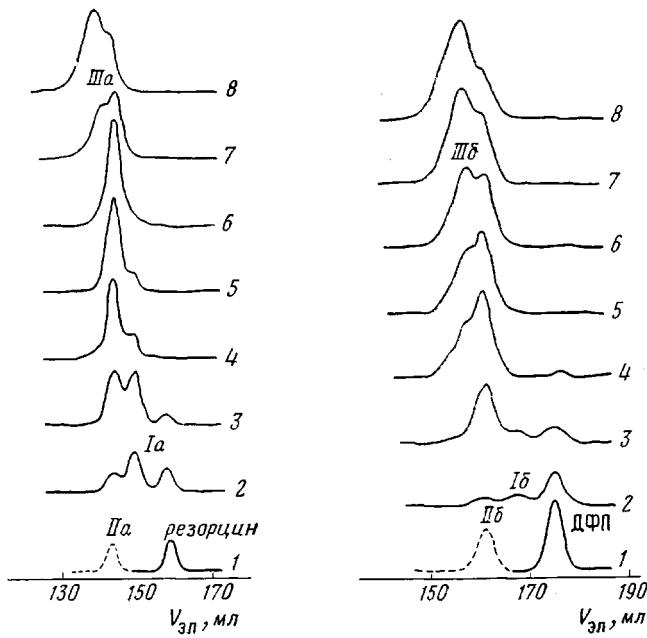


Рис. 4

Рис. 4. Гель-хроматограммы реакционной смеси по ходу реакции ФГЭ: резорцин = 2 : 1 экв/экв при 70° и [ТЭА] = 0,1 кмоль/м³: 1 – реперы резорцина (Р) и IIa, 2 – 1, 3 – 2, 4 – 4, 5 – 4,5, 6 – 5, 7 – 6,5, 8 – 7 ч

Рис. 5

Рис. 5. Гель-хроматограммы реакционной смеси по ходу реакции ФГЭ : ДФП (4 : 1 экв/экв) и [ТЭА] = 0,08 кмоль/м³: 1 – реперы ДФП и IIb, 2 – 5, 3 – 15, 4 – 45 мин, 5 – 1, 6 – 2, 7 – 3, 8 – 13 ч

ми группами исходного дифенола и продукта I. Таким образом, в системе предполагаются следующие равновесные реакции, в которых образуются активные комплексы амина



где A – амин, DФ – дифенол, A₁ и A₂ – соответствующие комплексы, K₁ и K₂ – константы равновесий образования комплексов амина с фенольным гидроксилом дифенола и моноэфира дифенола соответственно.

Поскольку константы равновесного образования комплексов у гидроксильных групп фенолов достаточно велики и существенно выше, чем у алифатических гидроксильных групп [2], можно считать, что на первой стадии реакции практически весь исходный амин находится в A₁ и A₂. Естественно предположить, что равновесия (1) и (2) устанавливаются быстро по сравнению с общим временем реакции.

Изменение концентраций исходных и промежуточных продуктов описываются следующими уравнениями (на начальных стадиях реакции):

$$\frac{d[D\Phi]}{dt} = -k_1[\Phi\text{ГЭ}][A_1] \quad (3)$$

$$\frac{d[I]}{dt} = k_1[\Phi\text{ГЭ}][A_1] - k_2[\Phi\text{ГЭ}][A_2] \quad (4)$$

$$\frac{d[II]}{dt} = k_2[\Phi\text{ГЭ}][A_2], \quad (5)$$

где k_i – константы скорости реакции ФГЭ с соответствующими комплексами.

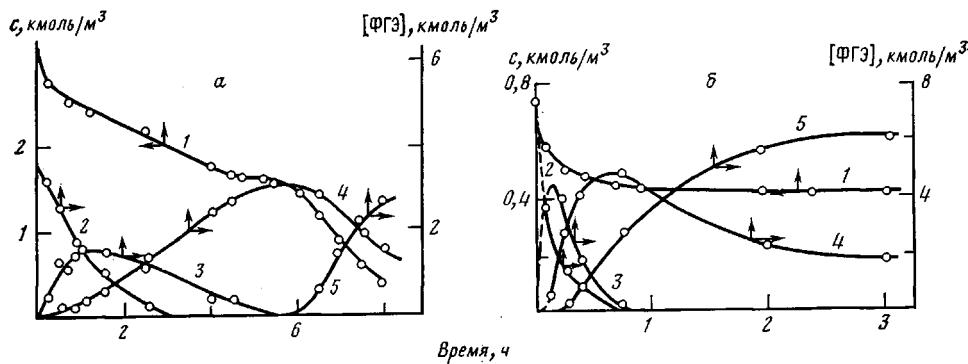


Рис. 6. Зависимость концентрации ФГЭ (1), дифенола (2), I (3), II (4), III (5) от продолжительности реакции. Кривая 1 получена методом химического титрования, кривые 2–5 методом ГПХ: а – резорцин, 70°, [ТЭА]=0,1 кмоль/м³, ФГЭ : резорцин=2:1; б – ДФП, 110°, [ТЭА]=0,08 кмоль/м³, ФГЭ : ДФП=4:1 (экв/экв)

Из выражений (1)–(5) следует

$$\frac{d[\Delta\Phi]}{dt} = \frac{K_1 k_1 [\Delta\Phi][\Phi\text{ГЭ}][A_0]}{K_1 [\Delta\Phi] + K_2 [I]} \quad (6)$$

$$\frac{d[I]}{dt} = [\Phi\text{ГЭ}][A_0] \left\{ \frac{k_1 K_1 [\Delta\Phi]}{K_1 [\Delta\Phi] + K_2 [I]} - \frac{k_2 K_2 [I]}{K_1 [\Delta\Phi] + K_2 [I]} \right\} \quad (7)$$

$$\frac{d[II]}{dt} = [\Phi\text{ГЭ}][A_0] \frac{k_2 K_2 [I]}{K_1 [\Delta\Phi] + K_2 [I]} \quad (8)$$

Для реакции резорцина с ФГЭ при двукратном избытке ФГЭ по эквивалентам значения k_1 и k_2 были получены на основании уравнений (6)–(8) из данных рис. 6, а с использованием графического дифференцирования. Значения k_1 и k_2 составляют 0,9 и 0,6–1,1 м³/кмоль·ч соответственно. Приравнивая нулю $d[I]/dt$ в уравнении (7) в точке максимума и используя данные рис. 6, а, а также найденные значения k_1 и k_2 , было вычислено отношение $K_1/K_2=0,7–1,2$.

Подобный расчет для реакции ФГЭ с ДФП при двукратном избытке ФГЭ дал $k_1=1,2$ и $k_2=0,75$ м³/кмоль·ч, отношение $K_1/K_2=1,1$. Однако в этом случае приведенные значения имеют лишь оценочный характер, так как интервал, в котором можно пренебречь продуктом III, очень мал.

Как следует из приведенных выше данных, константы скорости реакций с эпоксидом дифенолов и их моноэфиров и константы равновесия комплексов фенольный OH – амин близки. Таким образом, более детальное рассмотрение реакционноспособности фенольных групп с помощью ГПХ подтверждает вывод, сделанный из анализа зависимости расхода ФГЭ по ходу реакций о равенстве скорости присоединения ФГЭ по двум фенольным группам дифенола.

Как видно из табл. 2, эффективные константы скоростей реакций для фенольных гидроксильных групп ниже, чем для алифатических. В тоже время величины $k_{1\text{ ф}}$ и $k_{2\text{ ф}}$ мало изменяются, при переходе от одного фенола к другому не коррелируют с кислотностью (в ДМСО рК_a 14,3–14,4 [3], в воде 9,44 и 10,26 [4] для *n*-крезола и резорцина соответственно). Можно предположить, что эффективные константы скорости определяются двумя факторами – концентрацией активных ионов О[–] в контактных парах, которая увеличивается с ростом кислотности, и реакционной способностью О[–], которая зависит от строения фенола и уменьшается с ростом кислотности, так что в результате наблюдается суммарный компенсационный эффект. Близость $k_{2\text{ ф}}$, по-видимому, связана с тем, что образующиеся алифатические спирты имеют близкое строение.

Пока нет оснований считать, что помимо O^- реакция не протекает также на незаряженных комплексах с водородной связью. Для таких комплексов возможен компенсационный эффект (в терминах прочность комплекса — его реакционная способность), аналогичный предложенному выше.

ЛИТЕРАТУРА

1. Товмасян М. А., Зеленецкий А. Н., Иванов В. В., Григорян Г. А., Саламатина О. Б. Высокомолек. соед. А, 1983, т. 25, № 4, с. 862.
2. Gramstad T. Acta Chem. Scand., 1962, v. 16, № 4, p. 807.
3. Коршак В. В., Крещков А. П., Виноградова С. В., Алдэрова Н. Ш., Васнеев В. В., Баранов Е. Л., Славгородская М. В., Тарасов А. И., Митайшвили Т. И. В кн.: Реакционная способность органических соединений. Тарту: Изд во Тартусск. ун-та, 1970, т. 7, вып. 2, с. 286.
4. Справочник химика. М.-Л.: Химия, 1963, т. 3, с. 93.

Институт химической физики
АН СССР

Поступила в редакцию
15.III.1983

REACTIONS OF MONO- AND BINUCLEAR DIPHENOLS WITH GLYCIDYL ESTER SIMULATING THE FORMATION OF HIGH-MOLECULAR EPOXIDE RESINS AND POLYOXYESTERS

Tovmasyan M. A., Zelenetskii A. N., Ivanov V. V.

Summary

The reaction of formation of polyoxyesters and high-molecular epoxide resins has been studied for model compounds: diphenols (resorcine, diphenylolpropane) and glycidyl esters (phenylglycidyl ester) in the presence of aliphatic amine (triethylamine). The products of addition of phenylglycidyl ester to diphenols were separated and identified, and effective kinetic parameters of this reaction via phenol and formed aliphatic hydroxyl groups were obtained. For excess of phenylglycidyl ester it was found by GPC method that rate constants of addition of phenylglycidyl ester to phenol groups of diphenols and monoesters of diphenols and constants of formation of complexes of amine with diphenols and monoesters of diphenols were close one to another.