

УДК 541.64:547.431

**ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ЭПОКСИДНЫХ СОЕДИНЕНИЙ  
ПОД ДЕЙСТВИЕМ КОМПЛЕКСНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ  
ОНИЕВОГО ТИПА**

Кущ П. П., Каратеев А. М., Кузав А. И.,  
Джавадян Э. А., Розенберг Б. А.

Исследована полимеризация эпоксидных соединений под действием комплексных катализаторов ониевого типа. Показано, что действие катализаторов обусловлено распадом их на активные составляющие — кислоту Льюиса и третичный амин. Изучено ММР и строение продуктов полимеризации. Сделан вывод о катионной природе изучаемого процесса полимеризации.

В последнее время все возрастающее значение приобретают катализаторы латентного действия для эпоксидных композиций, используемых при получении препрегов с длительной жизнеспособностью. В качестве таких катализаторов латентного действия обычно используют комплексные соединения кислот Льюиса [1, 2], чаще всего  $\text{BF}_3$ , с аминами или аммониевые и фосфониевые соли общей формулы  $\text{R}_4\text{NHal}$  или  $\text{R}_4\text{PHal}$ . Несомненный интерес представляют также комплексные соединения галогенидов металлов переходной группы (кислот Льюиса) с четвертичными аммониевыми и фосфониевыми солями, которые легко образуются по схеме [3, 4]



Они настолько устойчивы к гидролизу, что вода может быть использована как растворитель при их получении. Это их свойство в сочетании с простотой получения делает такие катализаторы весьма перспективными. Настоящая работа направлена на изучение механизма действия комплексных ониевых катализаторов при полимеризации эпоксидов.

Эпоксидным соединением служил фенилглицидиловый эфир (ФГЭ), хорошо моделирующий эпоксидацовые смолы. В качестве комплексных катализаторов применяли соединения на основе  $\text{ZnCl}_2$ ,  $\text{FeCl}_3$  и четвертичных аммониевых и фосфониевых солей. Поскольку комплексные катализаторы на основе  $\text{FeCl}_3$  оказались наиболее технологичными (они легко растворимы в различных органических соединениях), подробные исследования проводили именно на таких солях.

Методики получения и очистки катализаторов описаны в работе [5]. Очистка мономера представлена ранее [6].

Кинетику реакции изучали калориметрическим методом на калориметре ДАК-1-1А в изотермическом режиме. ИК-спектры снимали на спектрометре УР-20, концентрацию групп OH определяли по методике [7], ЯМР-спектры снимали на спектрометрах WM-400 и WM-200. Хроматографические исследования распада катализатора проводили на хроматографе ЛХМ-8МД. Температура колонки 170, испарителя — 200°.

В отличие от оксониевых солей [8] аммониевые и фосфониевые соли с комплексным противоионом не инициируют полимеризацию эпоксидных соединений при комнатной температуре или умеренном нагревании (до 100°). Устойчивость ониевого катиона резко повышается при переходе от оксониевых к аммониевым и фосфониевым солям. Если оксониевые соли являются прекрасными алкилирующими агентами, на чем основано инициирование полимеризации кислородсодержащих циклов, то, как показали наши исследования, все попытки обнаружить подобный механизм инициирования в случае аммониевых и фосфониевых солей в широком

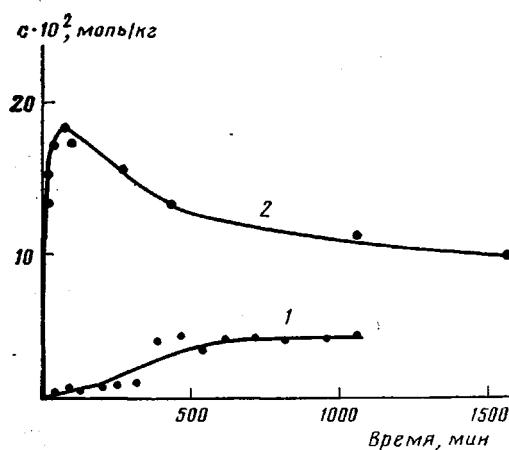


Рис. 1

Рис. 1. Кинетика накопления хлористого бензила — продукта распада катализатора  $(\text{CH}_3)_2(\text{PhCH}_2)_2\text{NFeCl}_4$  (1) и аммониевой соли  $(\text{CH}_3)_2(\text{PhCH}_2)_2\text{NCl}$  (2) при  $160^\circ$ . Растворитель 2,4-диметилсульфолан, внутренний стандарт хлорбензол. Концентрация солей 0,6 моль/л

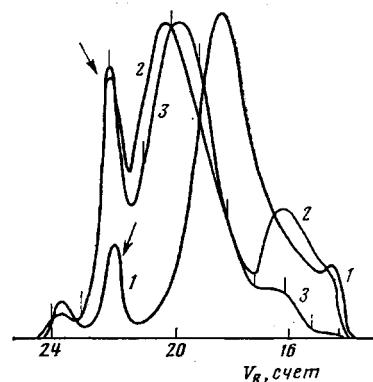
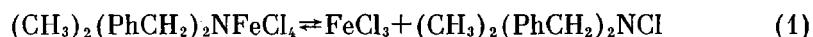


Рис. 2

Рис. 2. Гель-проникающие хроматограммы продуктов полимеризации ФГЭ под действием  $\text{FeCl}_3$  (1),  $(\text{Ph})_2\text{PFeCl}_4$  (2) и  $(\text{CH}_3)_2(\text{PhCH}_2)_2\text{NFeCl}_4$  (3). Условия снятия хроматограмм описаны ранее [10]

температурном интервале ( $120$ – $180^\circ$ ) были безуспешными. Хорошой иллюстрацией этому утверждению могут служить опыты по полимеризации ФГЭ под действием тетраалкиламмониевых солей со стабильным противоионом  $\text{SbF}_6^-$ . В данном случае полимеризация практически не протекает. В то же время реакция начиналась при повышенных температурах ( $160^\circ$ ) при использовании аммониевых и фосфониевых солей с такими не стабильными противоионами, как  $\text{FeCl}_4^-$  и  $\text{ZnCl}_3^-$ . Естественно было предположить, что действие исследуемых катализаторов связано с их термическим распадом на активные составляющие — кислоту Льюиса и третичный амин или фосфин.

**Механизм термического разложения комплексных аммониевых и фосфониевых солей.** На рис. 1 (кривая 2) приведены кинетическая кривая термического разложения  $(\text{CH}_3)_2(\text{PhCH}_2)_2\text{NFeCl}_4$  при  $160^\circ$  в растворе 2,4-диметилсульфолана. За кинетикой разложения следили по выделению хлористого бензила методом газожидкостной хроматографии. Как видно из рисунка, кинетика накопления хлористого бензила носит явно выраженный S-образный характер; это, очевидно, связано с тем фактом, что хлористый бензил является продуктом двух последовательных реакций

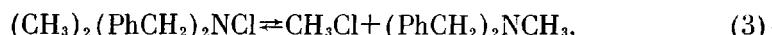


Протекание второй стадии реакции может быть изучено непосредственно. Кинетические закономерности ее представлены на рис. 1 (кривая 1). Обращает на себя внимание два необычных факта: во-первых, наблюдается экстремальная зависимость концентрации хлористого бензила при разложении  $(\text{CH}_3)_2(\text{PhCH}_2)_2\text{NCl}$  (кривая 1) и, во-вторых, предельная концентрация хлористого бензила значительно меньше начальной концентрации комплексной соли (кривая 2).

Кинетические закономерности становятся понятными, если учесть возможность расходования хлористого бензила в обоих реакциях за счет его аутоконденсации, легко протекающей в исследуемых условиях [9]. Реакция аутоконденсации хлористого бензила идет при высоких температурах (кривая 1) и особенно легко при электрофильном катализе (кривая 2). Поэтому наблюдаемая предельная концентрация хлористого бензила на

кривой 2 есть, по-существу, стационарная концентрация этого реагента в исследуемой системе.

При термическом разложении соли  $(\text{CH}_3)_2(\text{PhCH}_2)_2\text{NCl}$  определенный вклад может вносить также реакция ее разложения с образованием хлористого метила



протекающая с существенно более низкой скоростью, чем реакция (2). Указанный механизм распада удалось, к сожалению, показать лишь качественно. Аналогичные закономерности характерны для аммониевых катализаторов с противоионом  $\text{ZnCl}_3$ .

Изучение распада фосфониевых катализаторов типа  $\text{Ar}_4\text{PMeHal}_{x+1}$  показало, что в ходе термического распада образуется только Льюисовская кислота, т. е. в исследованных условиях вторая стадия разложения (реакция (2)) отсутствует. Указанные особенности термического разложения комплексных аниевых солей будут проявлять себя в кинетике полимеризации.

Как было отмечено выше, при распаде аммониевых катализаторов в системе образуется первоначально кислота Льюиса (реакция (1)), а затем и третичный амин. Оба эти соединения способны вызывать полимеризацию эпоксидных соединений. Учитывая высокую реакционную способность  $\text{FeCl}_3$ , можно утверждать, что именно он будет определять протекание процесса. Однако нельзя исключить и вклад третичного амина как катализатора анионной полимеризации эпоксидных соединений. Скорость реакции при инициировании аммониевыми солями существенно ниже, чем на фосфониевых, что связано, очевидно, с более низкой концентрацией активных центров полимеризации катионного и анионного типа из-за их взаимодействия (реакция кинетического обрыва цепей).

Таким образом, основной путь инициирования полимеризации  $\alpha$ -окисей с изученными комплексными катализаторами заключается в их термическом распаде и протекании катионного процесса на свободной кислоте Льюиса. Для третичных аминов определенный вклад дает также анионный процесс развивающийся за счет свободного третичного амина — продукта распада  $\text{R}_4\text{NCl}$ .

**ММР продуктов полимеризации.** Вследствие того, что во всех исследованных системах основной вклад в реакцию полимеризации обеспечивает именно катионный процесс, характер ММР для этих систем, а также полимеров, полученных на чистой Льюисовской кислоте ( $\text{FeCl}_3$ ), весьма близки (рис. 2). Продукты реакции характеризуются довольно низкой среднечисленной молекулярной массой (таблица). Во всех случаях наблюдается наличие высокомолекулярной фракции. У полимеров, полученных на аммониевых солях, ее доля существенно ниже по сравнению с

Молекулярные массы продуктов полимеризации

Катализатор	Концентрация катализатора, моль/л	$\bar{M}_n$ (ГПХ)	Содержание групп OH $\times 10^3$ , моль/г	$M_{\text{экв}}$ по группам OH
$(\text{CH}_3)_2(\text{PhCH}_2)_2\text{NFeCl}_4$	0,49	—	0,777	1287
	0,46	600	1,403	713
	0,27	610	1,167	857
	0,26	580	1,206	829
	0,13	670	1,215	823
	0,074	630	1,467	689
	0,018	650	1,028	973
$(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{PhCH}_2\text{NZnCl}_3$	0,203	700	0,784	1276
	0,156	840	0,538	1859
	0,105	840	0,710	1408
$(\text{Ph})_3\text{PhCH}_2\text{PF}_6\text{Cl}_4$	0,068	1170	0,482	2066
$(\text{Ph})_3\text{PhCH}_2\text{PZnCl}_3$	0,035	950	1,002	998

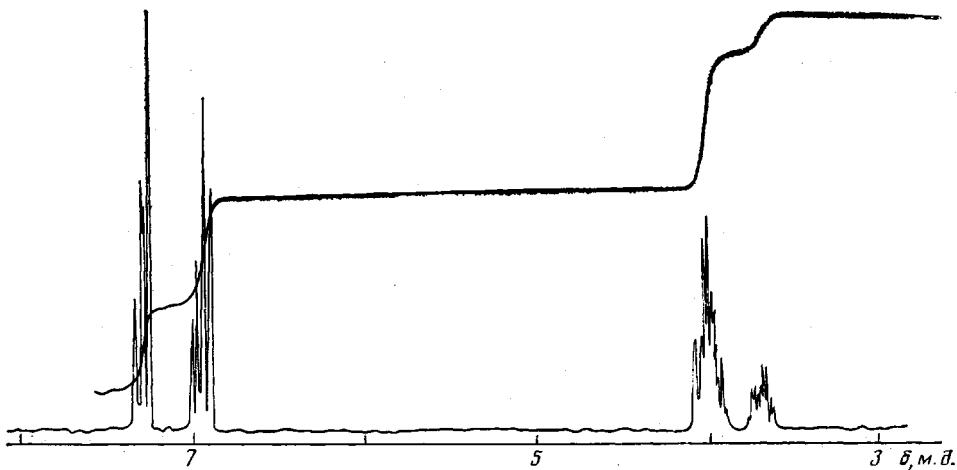
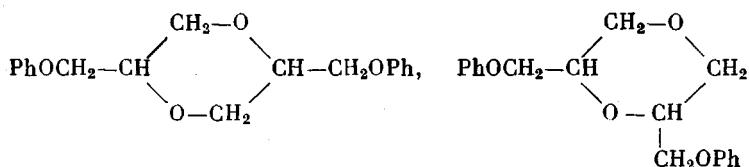


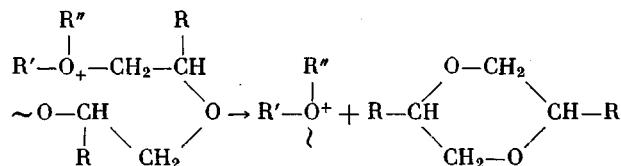
Рис. 3. Спектр протонного магнитного резонанса продукта, выделенного из полимера и соответствующего отдельно стоящему пику на гель-хроматограммах полимеров. Здесь и на рис. 5 частота 200 МГц, растворитель дейтерированый хлороформ, внутренний стандарт тетраметилсилан

полимерами, полученными на фосфониевых солях или чистой Льюисовой кислоте. Такое различие можно объяснить проявлением анионного механизма полимеризации под действием третичного амина. В данном случае, как было показано ранее [10], образуются полимеры с очень низкой молекулярной массой и узким ММР.

Весьма характерной особенностью всех исследованных катализитических систем является наличие на гель-хроматограммах отдельно стоящего пика (на рис. 2 отмечен стрелкой). По времени выхода пик был идентифицирован как димер. Этот продукт непрерывно накапливается в ходе полимеризации. Для окончательной идентификации он был препаративно выделен методом высоковакуумной отгонки ( $T_{\text{кип}}=220^\circ/266$  Па) и затем перекристаллизован из этанола. После перекристаллизации продукт представлял собой белоснежный кристаллический порошок с перламутровым блеском и характеризовался двумя температурами плавления 105 и 163°. Исследование этого продукта ИК- и ЯМР-спектрами на  $^{13}\text{C}$  и  $^1\text{H}$  (рис. 3) показало, что он является смесью *пара*- и *мета*-изомеров циклического димера



Указанные димеры образуются по схеме [11]



Наличие подобных димеров для всех катализитических систем – веское доказательство проявления катионного механизма полимеризации под действием комплексных ониевых солей, хотя в литературе имеются многочисленные указания на то, что полимеризация  $\alpha$ -окисей под действием  $\text{FeCl}_3$  является координационно-анионным процессом [12–14]. Однако только в нескольких работах для окиси пропилена приводятся определенные доказательства такого механизма. Очевидно, что с позиций координационно-анионного механизма невозможно объяснить накопление циклического димера в ходе реакции.

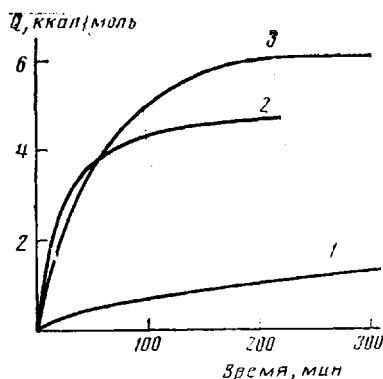
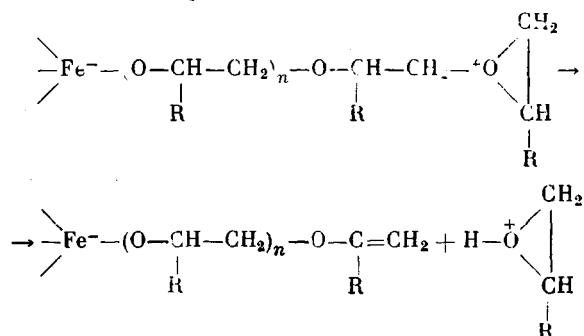


Рис. 4. Кинетические кривые превращения ненасыщенных групп в олигомере (по тепловыделению) при 160°. 1 — без катализатора, 2, 3 — в присутствии  $(C_6H_5)_4NFeCl_4$  (2) и  $(Ph)_4PFeCl_4$  (3). Концентрация катализаторов 0,25 моль/кг. Исходный олигомер получен полимеризацией ФГЭ в блоке под действием диметилбензиламина (2,0 моль/л) при 80°

**Строение продуктов полимеризации.** В образующихся продуктах методом ИК-спектроскопии обнаружено большое количество гидроксильных групп (таблица). Этот факт, а также низкие среднечисленные молекулярные массы полимеров и очень слабая их чувствительность к концентрации катализатора свидетельствуют об интенсивном протекании реакции передачи цепи.

Образование концевых гидроксильных групп в процессе передачи цепи должно сопровождаться образованием ненасыщенных связей в системе



Попытки обнаружить данные связи в полимере методом ИК- и ЯМР-спектроскопии на  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$  оказались безуспешными. Для объяснения этого довольно неожиданного факта было сделано предположение, что при достаточно высокой температуре реакции (160°) происходит как термическое, так и катализитическое превращение двойных связей. Для проверки этого предположения был получен полифенилглицидиловый эфир полимеризацией ФГЭ под действием диметилбензиламина, заведомо содержащий ненасыщенные группы



[15]. Затем указанный поли-

мер подвергали термическому воздействию без катализатора и в присутствии катализаторов. Оказалось, что в системе в обоих случаях происходит реакция, за скорость которой следили по тепловыделению в изотермическом калориметре (рис. 4). Видно, что изучаемые катализаторы существенно ускоряют превращение ненасыщенных групп, что следует из спектров ЯМР на  $^1\text{H}$  полимера до и после термообработки (рис. 5).

Из рис. 5 видно, что сигналы протонов ненасыщенного фрагмента (кривая 1) [15] в случае прогревания полимера без катализатора уменьшаются (кривая 2), а в присутствии катализатора за то же время полностью исчезают (кривая 3).

Таким образом, группы  $\text{C}=\text{C}$  в полимере в ходе реакции претерпевают определенные превращения, механизм которых пока не ясен. Однако это не связано с их полимеризацией, о чем свидетельствует незначительное изменение молекулярной массы в ходе прогревания с  $\bar{M}_n=620$  до  $\bar{M}_n=680$  с одновременным уширением ММР. Интересно отметить, что при этом наблюдается также появление в продуктах реакции циклического димера,

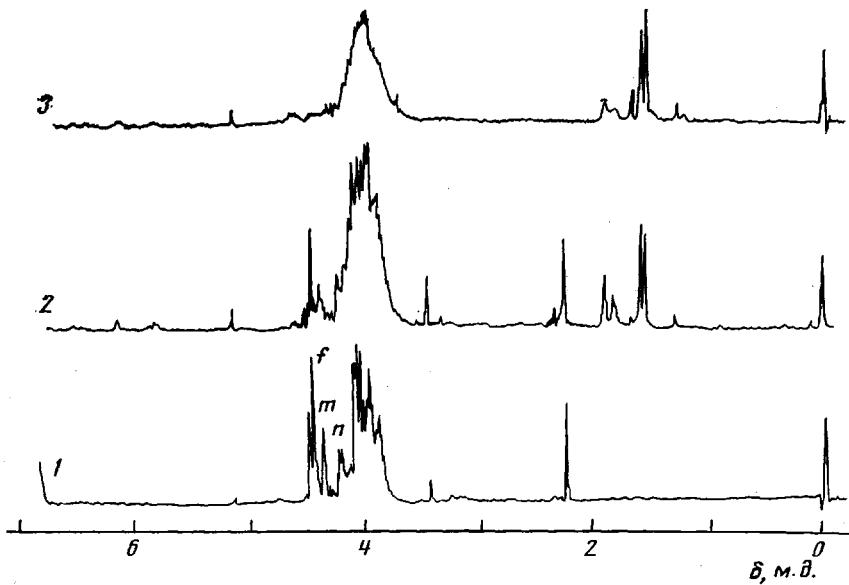


Рис. 5. Спектры протонного магнитного резонанса (без сигналов протонов фенильных групп) олигомеров ФГЭ. 1 — получен полимеризацией мономера в блоке под действием диметилбензиламина (2,0 моль/л) при 80°. Сигналы *m*, *n*, *f* относятся к ненасыщенному фрагменту  $\text{H}_2\text{C}=\text{C}-\text{O}\sim$  [15]; 2, 3 — выдержан в течение 5 ч при 160° без катализатора (2) и в присутствии 0,25 моль/кг  $(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{NFeCl}_4$  (3)

что хорошо подтверждает предполагаемый механизм образования циклов посредством отщепления их от полимера.

Таким образом, механизм полимеризации эпоксидных соединений под действием комплексных катализаторов ониевого типа зависит от природы ониевого иона.

Для оксониевого иона полимеризация осуществляется за счет прямого алкилирования мономера, а для аммониевого и фосфониевого ионов — за счет термического распада катализаторов на кислоту Льюиса и четвертичную ониевую соль. В случае ионов аммония определенный вклад может вносить также и анионный процесс, определяемый распадом  $\text{R}_4\text{NCl}$ .

#### ЛИТЕРАТУРА

- Ли Х., Невилл К. Справочное руководство по эпоксидным смолам. М., 1973.
- Smit J. D. B. // J. Appl. Polymer Sci., 1972, V. 23, P. 1385.
- Мошинская Н. К., Хлебников Б. М., Юдкин Б. И., Олейникова К. Н., Солдатова Н. П., Решетова Л. В. А. с. 328135 СССР // Б. И. 1972, № 6.
- Мошинская Н. К., Коваленко Л. Г., Лабинская Н. В., Козакова В. Ф. А. с. 857184 СССР // Б. И. 1981, № 3.
- Каратеев А. М., Бурнистров С. И., Мошинская Н. К., Ковалевская Л. И. А. с. 307601 СССР // Б. И. 1971, № 4.
- Кущ П. П., Комаров Б. А., Розенберг Б. А. // Высокомолек. соед. А. 1979. Т. 21. № 8. С. 1697.
- Зайцева В. В., Макарова Л. В., Сорокин В. П. // Пласт. массы. 1974. № 9. С. 57.
- Розенберг Б. А., Иржак В. И., Ениколовов Н. С. Межцепной обмен в полимерах. М., 1975. 237 с.
- Мошинская Н. К. Полимерные материалы на основе ароматических углеводородов и формальдегида. Киев, 1970. С. 134.
- Кущ П. П., Кузнецов А. И., Комаров Б. А., Розенберг Б. А. // Высокомолек. соед. А. 1980. Т. 22. № 9. С. 2012.
- Бакало Л. А., Кренцель Б. А. // Успехи химии. 1962. Т. 31. С. 657.
- Priek C. C., Osgan M. // J. Amer. Chem. Soc. 1956. V. 78. P. 690.
- Фурукава Дж., Саегуса Т. Полимеризация альдегидов и окисей. М., 1965. С. 211.

14. Энгелис С. Г., Казанский К. С. Успехи химии и физики полимеров. М., 1970. С. 324.  
15. Кущ П. П., Лагодзинская Г. В., Комаров Б. А., Розенберг Б. А. // Высокомолек. соед. Б. 1979. Т. 21. № 9. С. 708.

Отделение Института  
химической физики  
АН СССР

Поступила в редакцию  
10.III.1986

**POLYMERIZATION OF EPOXIDE COMPOUNDS UNDER THE ACTION  
OF COMPLEX CATALYSTS OF ONIUM TYPE**

**Kushch P. P., Karateev A. M., Kuzaev A. I., Dzhavadyan E. A.,  
Rozenberg B. A.**

**S u m m a r y**

Polymerization of epoxide compounds under the action of complex catalysts of onium type has been studied. The catalysts action is shown to be a result of their decay into the active components — Lewis acid and tertiary amine. MMD and structure of polymerization products have been studied. The cationic nature of the process under study is concluded.