

УДК 541.64:542.954

© 1990 г. О. М. Воскресенская, Е. М. Готлиб, Ю. А. Ефремов,
Д. Р. Шарафтдинова, М. Г. Карп, Л. В. Верижников,
А. Г. Лиакумович, Б. Е. Иванов

**ИССЛЕДОВАНИЕ РЕАКЦИИ ОЛИГОМЕРИЗАЦИИ
ФЕНИЛГЛИЦИДИЛОВОГО ЭФИРА ПОД ДЕЙСТВИЕМ
2-ДИМЕТИЛАМИНОМЕТИЛФЕНОЛА ПРИ ПОВЫШЕННЫХ
ТЕМПЕРАТУРАХ**

Исследована реакция олигомеризации фенилглицидилового эфира под действием 2-диметиламинометилфенола при 120°. Методами масс-спектроскопии, ГПХ и ГЖХ, ИК-спектроскопии и элементного анализа идентифицированы продукты олигомеризации и оценены их молекулярно-массовые характеристики. Показано, что основную фракцию составляет бифункциональный по концевым гидроксильным группам олигомер 1-феноксициспропан-2,3-диола, при этом доля олигомеров 1,3-дифеноксициспропан-2-ола и 1-диметиламино-3-феноксициспропан-2-ола существенно ниже, чем при применении диметилбензиламина.

Для решения задачи направленного регулирования структуры и эксплуатационных свойств пространственно сплитых эпоксидных полимеров большое значение имеет изучение механизма их отверждения.

Известно [1, 2], что эпоксиполимеры, отверженные фенольными основаниями Манниха (ФОМ), обладают высокими эксплуатационными характеристиками. В то же время процесс отверждения эпоксиолигомеров этими соединениями, содержащими в своих молекулах нуклеофильные и электрофильные активные центры [3], на модельных реакциях ранее не изучался.

В связи с этим значительный интерес представляет исследование олигомеризации фенилглицидилового эфира (ФГЭ), хорошо моделирующего эпоксидную смолу, под действием 2-диметиламинометилфенола (ФОМ-1).

ФГЭ сушили над сульфатом натрия и перегоняли в токе аргона при 92–96 град/0,8 мм рт. ст., чистоту контролировали измерением показателя преломления ($n_D^{25}=1,5300$) и методом ГЖХ.

Синтез 2-диметиламинометилфенола из фенола и бис-(диметиламино)метана проводили по методике [4]. ФОМ-1 дважды перегоняли при 97–99 град/11 мм рт. ст. Чистоту контролировали по показателю преломления ($n_D^{25}=1,5308$) и методом ГЖХ.

Реакцию проводили в массе при мольном соотношении ФГЭ : ФОМ-1=12,5 : 1 при 120°, т. е. в условиях, моделирующих соотношение эпоксидных и третичных аминогрупп в реальных композициях и их режим отверждения [2].

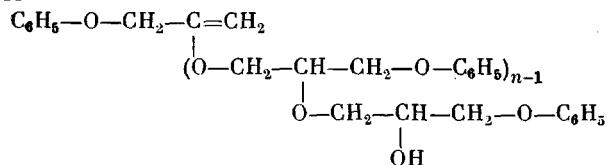
Продукты реакции идентифицировали с помощью масс-спектрометрии высокого разрешения с прецизионным измерением масс ионов и их элементным анализом, ИК-спектроскопии, ГПХ, эбулиометрии. Среднечисленную функциональность f_n , представляющую собой отношение $M_n/M_{\text{экв}}$, находили соответственно из данных эбулиометрии и ИК-спектроскопии [5].

Масс-спектры электронного удара получали на масс-спектрометре MX-1310 при разрешении $1,5 \cdot 10^4$, токе коллектора электронов 40 мкА, энергии 60 эВ с использованием системы прямого ввода вещества в ионный источник. Прецизионное определение массы и элементного состава ионов выполняли на системе обработки информации от MX-1310. Масс-спектры химической ионизации были получены на масс-спектрометре MAT-212 фирмы «Финнитан», в качестве газа реагента использовался изобутан. Определение массы ионов выполняли методом совмещения пиков [6]. Гель-хроматограммы снимались на хроматографе «Waters-150» с микростирогелевыми колонками с размерами пор 100, 500, 10^3 и 10^4 Å. ИК-спектры снимали на спектрометре UR-20 в интервале частот 400–4000 cm^{-1} . Фракционирование продуктов олигомеризации ФГЭ проводили методом колоночной адсорбционной хроматографии на колонке с активным

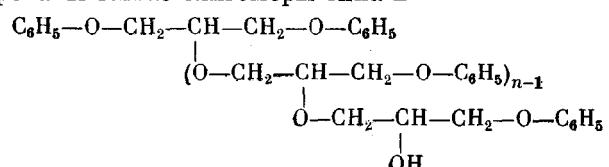
носителем силикагелем 40/100 и методом ЖХ на приборе с детектором UV-VISLCD-2563.

Известно [7], что при олигомеризации ФГЭ под действием диметил-бензиламина (ДМБА) при 70–80° образуются продукты, отличающиеся содержанием концевых гидроксильных групп. Основную массу (85,4%) составляют олигомеры с одной гидроксильной группой, 10,1% – молекулы с двумя гидроксильными группами и 4,5% – без гидроксильных групп.

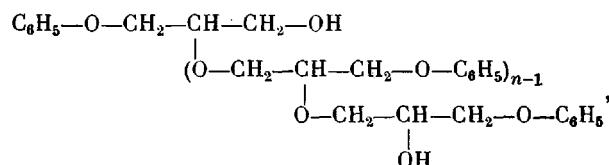
При проведении данной реакции при повышенных температурах (100–150°) [8] также выявлено образование олигомеров с различным числом концевых OH-групп. Основную массу вещества составляли олигомеры типа А



Идентифицированы также олигомеры типа Б



и типа В



которые содержались в продуктах реакции в незначительных количествах.

Ранее было установлено [2], что при отверждении ФОМ-1 деформационно-прочностные показатели эпоксидных композиций значительно выше, чем при применении ДМБА. Для объяснения этого важно было оценить различие в строении образующихся продуктов модельных реакций, их соотношении и молекулярно-массовых характеристиках.

Таблица 1

Масс-спектры электронного удара реакционной смеси ФГЭ+ФОМ-1

m/z	I/I _{макс} ·100% при T°			m/z	I/I _{макс} ·100% при T°		
	20	50	100		20	50	100
39	7,42	13,26	3,31	119	6,99	5,46	15,93
41	8,14	16,75	9,16	121	3,32	11,08	14,42
43	13,65	42,73	9,11	132	3,41	19,48	14,51
51	8,15	11,87	3,11	133	25,00	67,51	100,00
57	11,14	29,80	12,02	150	13,62	48,81	15,31
58	100,00	100,00	56,99	151	7,60	25,89	12,64
65	10,34	11,80	4,01	168	25,69	1,97	0,76
66	6,74	6,82	2,42	193	10,61	18,41	12,52
71	5,26	2,36	1,82	195	3,97	0,46	—
77	33,68	58,41	29,18	244	14,41	2,11	—
78	7,71	8,14	3,86	300	10,25	32,87	1,74
79	7,72	15,26	10,50	319	—	0,57	10,52
91	5,58	10,25	6,03	319	—	—	5,86
94	96,67	50,38	21,45	394	—	—	7,27
95	15,93	13,64	8,95	450	—	—	13,05
105	8,89	30,55	14,61	451	—	—	4,26
107	29,12	71,45	49,35	468	—	—	0,32
108	12,60	19,47	6,05				

Таблица 2

**Состав молекулярных ионов реакционной смеси
ФГЭ – 2-диметиламинометилфенол**

<i>m/z</i>	<i>M</i> _{эксп}	ΔM^*	Химический состав	Структурная формула
150	150,0676	0,0005	C ₉ H ₁₀ O ₂	C ₆ H ₅ OCH ₂ —C(=O)—CH ₃
151	151,0985	0,0012	C ₉ H ₁₃ NO	O—(OH)C ₆ H ₄ —CH ₂ N(CH ₃) ₂
168	168,0801	0,0015	C ₉ H ₁₂ O ₃	C ₆ H ₅ OCH ₂ —CH(OH)—CH ₂ —OH
195	195,1251	0,0008	C ₁₁ H ₁₇ O ₂ N ₁	C ₆ H ₅ OCH ₂ —CH(OH)—CH ₂ N(CH ₃) ₂
244	244,1154	0,0009	C ₁₅ H ₁₆ O ₃	C ₆ H ₅ OCH ₂ —CH(OH)—CH ₂ OC ₆ H ₅
300	300,1375	0,0013	C ₁₈ H ₂₀ O ₄	C ₆ H ₅ OCH ₂ —C(=CH ₂)—O—CH ₂ —CH(OH)—CH ₂ OC ₆ H ₅
318	318,1494	0,0028	C ₁₈ H ₂₂ O ₅	C ₆ H ₅ OCH ₂ —CH(OH)—CH ₂ —OH O—CH ₂ —CH(OH)—CH ₂ OC ₆ H ₅
394	394,1792	0,0013	C ₂₄ H ₂₆ O ₅	C ₆ H ₅ OCH ₂ —CH(OH)—CH ₂ OC ₆ H ₅ O—CH ₂ —CH(OH)—CH ₂ OC ₆ H ₅
450	450,2049	0,0007	C ₂₇ H ₃₀ O ₆	C ₆ H ₅ OCH ₂ —C(=CH ₂)—O—CH ₂ —CH(OH)—CH ₂ OC ₆ H ₅ O—CH ₂ —CH(OH)—CH ₂ OC ₆ H ₅
468	468,2172	0,0037	C ₂₇ H ₃₂ O ₇	C ₆ H ₅ OCH ₂ —CH(OH)—CH ₂ —OH O—CH ₂ —CH(OH)—CH ₂ OC ₆ H ₅ O—CH ₂ —CH(OH)—CH ₂ OC ₆ H ₅

* $\Delta M = M_{\text{эксп}} - M_{\text{расч.}}$

Таблица 3

Характеристики выделенных фракций

Фракция, №	Содержание, вес. %	\bar{M}_n	$\bar{M}_{\text{экв}}$	f_n
1	3,4	150	—	0
2	32	360	330	1,1
3	61	790	360	2,1

Экспериментальные исследования показали, что масс-спектр реакционной смеси изменяется с ростом температуры (табл. 1). Так, при 20° в масс-спектре наблюдается интенсивный пик молекулярных ионов с *m/z*=150, при постепенном повышении температуры образца до 80–90° увеличивается интенсивность пиков ионов с *m/z*=300, 318, 394, 450, т. е. сначала появляются более легколетучие (легкие) соединения, а затем труднолетучие (более тяжелые). Масс-спектр смеси также изменяется во времени, т. е. происходит расфракционирование образца в системе ввода. Аналогичные изменения наблюдаются в масс-спектрах химической ионизации с пиками ионов MH^+ , которые являются основными. Анализ характера изменения интенсивности пиков с ростом температуры и времени позволил надежно установить пики молекулярных и связанных с ними осколочных ионов и, в конечном счете, качественно идентифицировать вещества реакционной смеси (табл. 2).

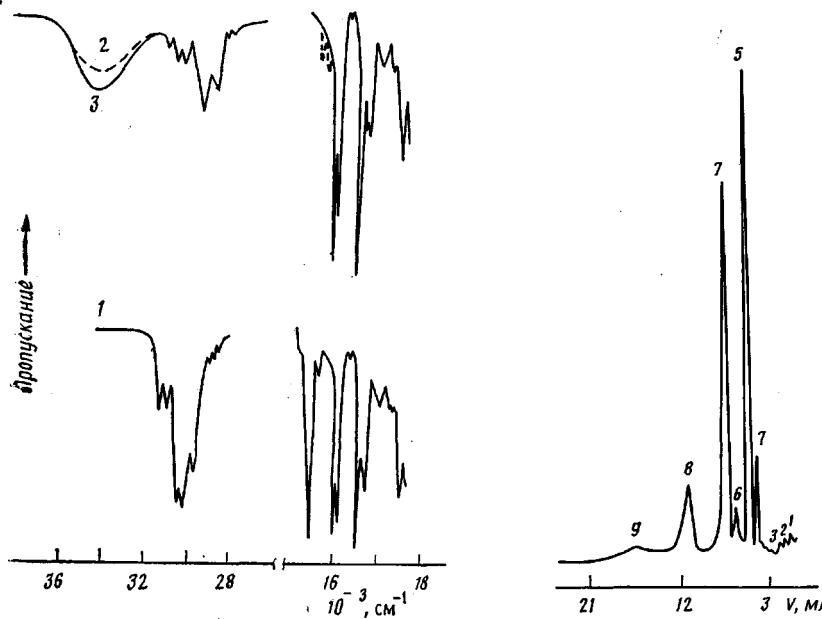


Рис. 1

Рис. 2

Рис. 1. ИК-спектры 1 (1), 2 (2) и 3 (3) фракций продуктов олигомеризации ФГЭ в присутствии ФОМ-1

Рис. 2. Жидкостная хроматограмма продуктов олигомеризации ФГЭ под действием ФОМ-1 (номера пиков в тексте)

Далее реакционная смесь методом адсорбционной колоночной хроматографии была разделена на три фракции, отличающиеся, как по ММ, так и по функциональности (табл. 3).

При анализе каждой из фракций методом ИК-спектроскопии было обнаружено их отличие по интенсивности полосы поглощения в области 3500 cm^{-1} , характерной для OH-группы. В первой фракции она отсутствовала, во второй четко фиксировалась, а в третьей ее интенсивность существенно возрастила (рис. 1). Кроме того, у первой фракции наблюдалась интенсивная полоса поглощения в области 1720 cm^{-1} , которую можно отнести к группе C=O [9], отсутствующей у второй и третьей фракций. От первой и третьей фракций вторая отличалась также наличием дуплета в области $1630-1670\text{ cm}^{-1}$, характерного для связи C=C винилиденовой структуры [7].

Вид жидкостной хроматограммы реакционной смеси также отражает ее неоднородность (рис. 2). При анализе методом ЖХ отдельных фракций было показано, что пик 1 и 2 принадлежат первой фракции, 3–6 – второй, 7–9 – третьей. По реферам установлено, что пик 1 соответствует ФГЭ, пик 2 – феноксиacetону, пик 3 – фенолу, пик 4 – 2-диметиламино-метилфенолу. Анализ веществ, отобранных в момент выхода пиков 5–9, осуществлялся масс-спектрометрически. Установлено, что пик 5 соответствует олигомер типа А с $M=300$, 6 – олигомер типа Б с $M=244$, 7 – олигомер типа В с $M=318$ (табл. 2). В пиках 8 и 9 идентифицирован олигомер типа В с $M=468$. Олигомеры большей ММ методом ЖХ идентифицировать не удалось. Однако методом масс-спектрометрии были обнаружены более высокомолекулярные олигомеры с $M=600$ и 750, но вследствие их низкой летучести интенсивность этих пиков была мала и в табл. 2 не приводится.

Таким образом, в отличие от олигомеризации ФГЭ под действием ДМБА [8] в аналогичных температурных условиях (120°) при использовании ФОМ-1 основным продуктом реакции являются бифункциональные по концевым гидроксильным группам молекулы, т. е. основную массу вещества (61%) составляет олигомер типа В (табл. 3). При этом доля

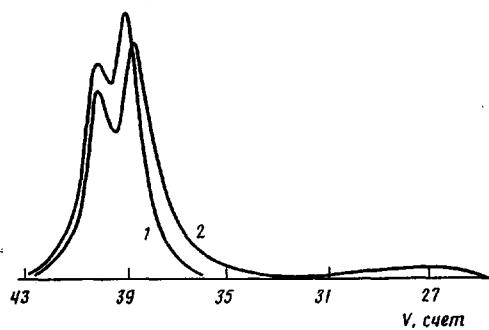


Рис. 3. Гель-хроматограммы продуктов олигомеризации ФГЭ под действием ДМБА (1) и ФОМ-1 (2)

олигомера типа Б невелика — 3,4 %. Основными реакциями в ходе олигомеризации ФГЭ в присутствии ФОМ-1 являются образование олигомеров типа А по схеме, аналогичной схеме полимеризации в присутствии ДМБА [8], и типа В, которое может происходить как из гликоля [8], так и путем раскрытия двойной связи олигомера типа А под действием радикальных продуктов термолиза ФОМ-1 [10]. Последнее доказывается полным исчезновением характерного дуплета в области $1630-1670 \text{ см}^{-1}$ в ИК-спектрах в результате прогревания в течение нескольких часов при 120° фракции 2 совместно с ФОМ-1.

По данным ГПХ, в случае олигомеризации ФГЭ под действием ФОМ-1 по сравнению с ДМБА образуются более высокомолекулярные продукты, растет полидисперсность реакционной смеси, практически вдвое увеличивается *z*-средняя ММ (рис. 3).

Изменение состава, ММ и ММР продуктов олигомеризации ФГЭ под действием ФОМ-1 по сравнению с ДМБА обусловливает различие в структуре эпоксидных материалов, получаемых с применением этих отвердителей, а следовательно, в их эксплуатационных характеристиках [2]. В частности, это может быть связано с образованием более длинных молекулярных цепей в случае ФОМ-1, что уменьшает число топологических дефектов пространственной сетки, например концов цепей [11]. Кроме того, увеличение содержания бифункциональной по гидроксильным группам фракции должно уменьшать вероятность обрыва цепи и обуславливать большую разветвленность сетчатой структуры, а следовательно, рост функциональности и количества узлов при отверждении ФОМ-1 по сравнению с ДМБА. Это, очевидно, и является причиной более высоких эксплуатационных показателей в случае отверждения эпоксиолигомеров 2-диметиламинометилфенолом [12].

Авторы благодарят Е. А. Розенберга за ценные замечания при обсуждении этой работы.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Юсупова Т. Н., Готлиб Е. М., Верижников Л. В., Лиакумович А. Г. // Изв. вузов. Сер. хим. и хим. технология. 1987. Т. 30. № 1. С. 94.
2. Готлиб Е. М., Воскресенская О. М., Верижников Л. В., Лиакумович А. Г., Кирличников П. А., Иванов Б. Е. // Пласт. массы. 1987. № 12. С. 28.
3. Tramontini M. // J. Synthesis. 1973. № 12. Р. 703.
4. Decombe J. // Compt. Rend. 1933. V. 196. № 1. P. 866.
5. Strecker K. B., French D. M. // J. Appl. Polymer Sci. 1962. № 12. С. 1697.
6. Полякова А. А., Хмельницкий Р. А. Масс-спектрометрия в органической химии. Л., 1972. 368 с.
7. Кущ П. П., Кузнецов А. И., Комаров Б. А., Розенберг Б. А. // Высокомолек. соед. А. 1980. Т. 22. № 9. С. 2012.
8. Федтке М., Сорокин В. И., Тенцер В. // Высокомолек. соед. А. 1987. Т. 29. № 6. С. 1275.
9. Наканиси И. Инфракрасные спектры молекул. М., 1963. 590 с.
10. Кирличников П. А., Ильясов А. В., Кадиров М. А., Нефедьев Е. С., Лиакумович А. Г., Верижников Л. В., Готлиб Е. М. // Докл. АН СССР. 1987. Т. 296. № 7. С. 910.

11. Чепель Л. М., Тополкораев В. А., Зеленецкий А. И., Пруг Э. В., Трофимова Г. М.,
Новиков Д. Д., Берлин А.л. А.л. // Высокомолек. соед. 1982. Т. 24. № 8. С. 1646.
12. Иржак В. И., Розенберг Б. А., Ениколовов Н. С. Сетчатые полимеры. М., 1979.
248 с.

Казанский химико-технологический
институт им. С. М. Кирова
Институт органической и физической
химии КФ АН СССР

Поступила в редакцию
21.03.89

O. M. Voskresenskaya, Ye. M. Gotlib, Yu. A. Yefremov,
D. R. Sharafutdinova, M. G. Karp, L. V. Verizhnikov,
A. G. Liakumovich, B. Ye. Ivanov

OLIGOMERIZATION OF PHENYLGLYCIDYL ESTER UNDER
THE ACTION OF 2-DIMETHYLAMINOMETHYLPHENOL
AT ELEVATED TEMPERATURES

S u m m a r y

Oligomerization of phenylglycidyl ester under the action of 2-methylaminomethylphenol at 120° has been studied. Products of oligomerization were identified and their molecular mass characteristics were evaluated by mass-spectroscopy, GPC, GLC, IR-spectroscopy and elementary analysis methods. The main fraction was shown to consist of bifunctional towards end hydroxyl groups 1-phenoxypropane-2,3-diol oligomer, while the fraction of 1,3-diphenoxypyropane-2-ol and 1-dimethylamino-3-phenoxypropane-2-ol oligomers was essentially lower than when using dimethylbenzylamine.