

© 1990 г. В. Г. Нерозник, А. С. Бурменко, Е. П. Яровая

ГЕЛЬ-ХРОМАТОГРАФИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ РЕАКЦИИ ОБРАЗОВАНИЯ ЭПОКСИАКРИЛОВЫХ СОЕДИНЕНИЙ

Методом ГПХ изучено изменение состава реакционной смеси при синтезе эпоксиакрилата на основе диглицидилового эфира резорцина. Реакция протекает путем последовательного присоединения акриловой кислоты к каждой из двух эпоксидных групп с образованием в качестве промежуточного продукта монофункционального эпоксиакрилата, содержание которого в конечном продукте составляет 5–10 вес.%. Наряду с основными реакциями существенную роль играет побочный процесс олигомеризации эпоксидных групп, приводящий к образованию до 20 вес.% олигомеромолов различной молекулярной массы.

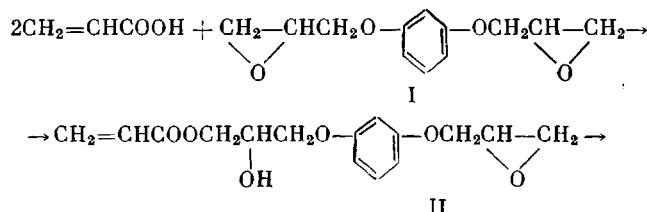
В последние годы наблюдается тенденция к расширению областей применения эпоксиакриловых соединений (ЭАС), особенно в связи с развитием технологии УФ- и радиационного отверждения [1, 2]. В то же время изучение синтеза ЭАС значительно отстает от успехов практического применения эпоксиакрилатов, что сдерживает развитие этого направления химии полимеров.

В настоящей работе предпринято исследование закономерностей синтеза ЭАС на основе диглицидилового эфира резорцина (ДГЭР) с использованием метода ГПХ.

Технический диглицидиловый эфир резорцина (эпоксидная смола марки УП-637) представляет собой смелообразный продукт желтого цвета, частично кристаллизующийся при хранении и содержащий 34% эпоксидных групп. Его очищали перегонкой в вакууме при 207–210° и остаточном давлении 1 мм рт. ст. Перегнанный ДГЭР представляет собой бесцветную жидкость, кристаллизующуюся при хранении и содержащую 37,7% эпоксидных групп.

Этерификацию ДГЭР стехиометрическим количеством акриловой кислоты осуществляли при $100 \pm 0,5^\circ$ в присутствии 0,15 вес.% катализатора — *трист-(диметиламинометил)фенола* в трехгорлой колбе, снабженной механической мешалкой, обратным холодильником и термометром. Ход реакции контролировали методом ГПХ на приборе «Уотерс» со стандартными колонками, заполненными μ -стирогелем 100, 500 и 1000 Å. Растворитель ТГФ, скорость подачи элюента 1 мл/мин, детектор — дифференциальный рефрактометр.

На рис. 1, а представлена гель-хроматограмма исходной эпоксидной смолы УП-637. Содержание основного вещества ДГЭР составляет 92,5%. Примеси проявляются в виде двух слабых пиков в области более низких объемов элюирования и относятся к моно- и дихлоргидриновому эфиру резорцина. На рис. 1, б приведена гель-хроматограмма ДГЭР, очищенного перегонкой. Перегонка позволяет освободиться от дихлоргидринового эфира и повысить содержание основного вещества до 97%. В то же время содержание монохлоргидринового эфира практически не изменяется и составляет 3 вес.%. Взаимодействие ДГЭР (I) с акриловой кислотой осуществляется путем последовательного присоединения ее к каждой из двух эпоксидных групп с образованием в качестве промежуточного продукта моноакрилата (II) и затем целевого ЭАС (III)



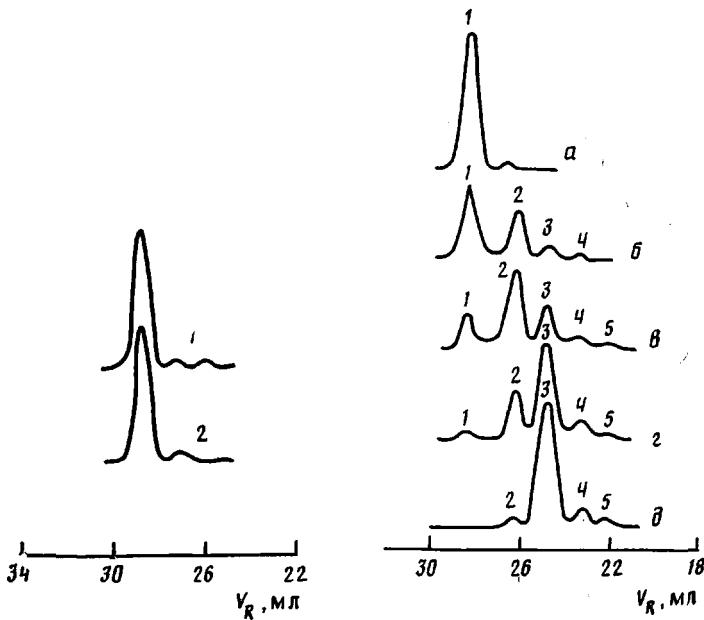
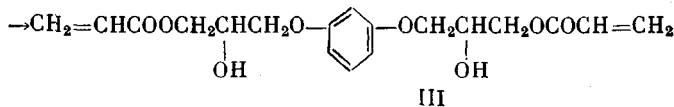


Рис. 1

Рис. 1. Гель-хроматограммы УП-637 (1) и ДГЭР (2)

Рис. 2. Гель-хроматограммы реакционной смеси акрилирования ДГЭР в различные моменты реакции: а - 0, б - 0,5, в - 1, г - 3, д - 12 ч. Здесь и на рис. 3 цифры у пиков соответствуют обозначениям веществ в тексте



На рис. 2 приведены гель-хроматограммы реакционной смеси в различные моменты времени. Исходная смесь (рис. 2, а) дает один хроматографический пик, относящийся к ДГЭР (акриловая кислота на хроматограмме не проявляется). По ходу реакции интенсивность этого пика уменьшается, и в конечном продукте (рис. 2, д) он полностью отсутствует. На рис. 3 этот процесс изображен в виде кинетической кривой 1, полученной на основании количественной обработки гель-хроматограмм.

Цифрой 2 на рис. 2, б-д обозначен пик, соответствующий промежуточномуmonoакрилату II. Динамика изменения концентрации этого соединения наглядно показана на рис. 3 (кривая 2). Вначале наблюдается быстрое накопление monoакрилата, а затем медленное его превращение в целевой продукт. Как правило, не удается достичь его полного исчерпания, и в конечном продукте содержание monoакрила II составляет 5–10 вес. %. Эти выводы согласуются с результатами химического анализа, подтверждающего наличие в конечном продукте 1,0–1,5 вес. % остаточных эпоксидных групп, что в пересчете на monoакрилат II дает величину 5–10 вес. %.

Наиболее интенсивный пик 3 на хроматограмме конечного продукта (рис. 2, д) относится к целевому ЭАС III. Его содержание монотонно возрастает по ходу реакции, как это видно из рис. 3 (кривая 3), и достигает в конечном продукте 77 вес. %.

Помимо целевого соединения III и примеси промежуточного monoакрилата II в конечном продукте содержится 18–20 вес. % более высокомолекулярных продуктов, которые проявляются на хроматограмме (рис. 2, д) в виде двух максимумов 4 и 5. Наиболее вероятно, образование этих про-

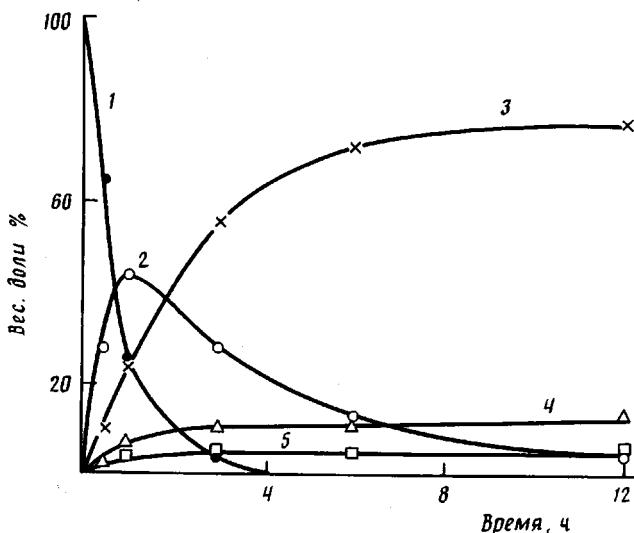
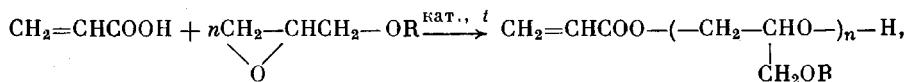


Рис. 3. Зависимость весовой доли исходных, промежуточных и конечных продуктов реакции акрилирования ДГЭР от продолжительности реакции

дуктов вызвано побочной реакцией олигомеризации исходного эпоксисоединения.



где R – остаток эпоксисоединения.

Мы предположили, что пик 4 соответствует димеру ($n=2$); а пик 5 – тримеру ($n=3$), т. е. последовательному присоединению трех эпоксидных групп. Это предположение косвенно подтверждается линейным характером зависимости логарифма ММ моно-, ди- и тримера от объемов элюирования V_r , отвечающим соответствующим пикам. Эта зависимость описывается уравнением

$$\lg M = (6,535 \pm 0,430) - (0,160 \pm 1,062 \cdot 10^{-2}) \cdot V_R$$

с коэффициентом линейной корреляции 0,998. Экстраполяция полученной зависимости на область неразделенной части хроматограммы свидетельствует о том, что олигомерная фракция не ограничивается тримером, а включает и более высокомолекулярные продукты, вплоть до $n=6$. Как видно из рис. 3, образование димера (кривая 4) и тримера (кривая 5) происходит в основном на начальных стадиях реакции, когда концентрация исходного эпоксида. На средних и глубоких стадиях интенсивность олигомеризации практически определяется.

Побочная реакция олигомеризации является, по-видимому, одной из причин повышенной вязкости ЭАС и имеющего иногда место желирования реакционной смеси при проведении реакции в неоптимальном режиме.

Таким образом, полученные результаты свидетельствуют о том, что синтез ЭАС является сложным процессом, включающим несколько параллельно протекающих реакций, которые в совокупности приводят к набору олигомеромологов. Их состав, очевидно, существенно зависит от условий проведения реакции.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Чумиреева Г. М., Браттер М. А., Белогородская К. В. Черкассы, 1987. 24 с.- Деп. в ОНИИТЭХим. 02.04.87, № 350.
 - Ширяева Г. В., Чикин Ю. А. Обзор. информ. Сер. Радиационная химия и технология: радиационная стойкость. М., 1984. 41 с.

Украинский научно-исследовательский институт пластических масс

Поступила в редакцию
25.09.89